

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ**

PRACA DOKTORSKA

*Wpływ pierwiastków stopowych na mikrostrukturę
oraz właściwości nowych nadstopów kobaltu
umacnianych fazą $L1_2$*

mgr inż. Milena Kierat

Promotor:

dr. hab. inż. Stanisław Roskosz Profesor Pol. Śl.

Promotor pomocniczy:

dr. inż. Agnieszka Tomaszewska

Katowice, styczeń 2023

Pragnę podziękować wszystkim, bez których niniejsza praca nie mogłaby powstać.

Przede wszystkim Panu Prof. Stanisławowi Roskoszowi, promotorowi tej rozprawy za to, że pracę tę mogłam rozpocząć oraz za opiekę promotorską.

Szczególnie chcę podziękować Panu Prof. Grzegorzowi Moskalowi, który zawsze dawał mi ogromne wsparcie i inspirację do nowych pomysłów.

Dzięki Panu Profesorowi nie tylko znacząco rozwinęłam moją pracę, lecz mogłam liczyć na wszelką pomoc, jakiej udzielił mi w czasie współpracy, a zwłaszcza za przekazaną wiedzę i cenne wskazówki merytoryczne.

Pragnę serdecznie podziękować osobom, które przyczyniły się do powstania, tej pracy Prof. Januszowi Dobrzańskiemu za opiekę naukową, wyrozumiałość, cierpliwość oraz za wszelką pomoc okazaną mi w realizacji tej pracy.

Dziękuję Panu Prof. Adamowi Zielińskiemu za dobre rady i za opiekę podczas pisania pracy.

Pragnę równie serdecznie podziękować dr Hannie Purzyńskiej za swoją życzliwość i za dyskusje naukowe w trakcie powstania mojej pracy.

Na koniec chciałabym złożyć specjalne podziękowania moim rodzicom oraz narzeczonemu Bartoszowi za anielską cierpliwość do mojej osoby i wasze wsparcie.

SPIS TREŚCI

I Przegląd literatury	1
1. Ogólna charakterystyka nadstopów	1
2. Nadstopy na osnowie kobaltu	4
2.1. Skład chemiczny nadstopów na osnowie kobaltu.....	6
2.2. Skład fazowy i przemiany strukturalne nadstopów kobaltu	8
2.3. Stabilność strukturalna i właściwości mechaniczne fazy $L1_2 - Co_3(Al, M)$, gdzie $(M = Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta, W)$	11
2.4. Porównanie nadstopów na osnowie niklu i na osnowie kobaltu	12
2.5. Przegląd badań dotyczących nowego typu nadstopów na osnowie kobaltu.....	14
2.6. Charakterystyka wybranych bezwolframowych nadstopów kobaltu	24
2.6.1 Stopy Co-Al-Mo-Nb	24
2.6.2 Stopy Co-Ni-Al-Mo-Nb.....	25
2.6.3 Stopy Co-Ni-Al-Cr-Mo-Nb	27
2.6.4 Stopy Co-Ni-Al-Mo-Nb-Ti.....	29
2.6.5 Stopy Co-Ni-Al-Mo-Nb-V.....	30
2.7. Układy równowagi fazowej Co-Al-X i występujące w nich fazy topologicznie	31
2.8. Fazy występujące w nadstopach kobaltu umacnianych fazą $L1_2$	39
3. Podsumowanie części literaturowej	42
II. Badania własne	43
4. Cel i teza pracy	43
5. Materiał do badań.....	44
6. Program badań.....	47
7. Metodyka badań	49
8. Wyniki badań i dyskusja	51
8.1 Struktura pierwotna stopu Co-10Al-5Mo-2Nb.....	51
8.2 Struktura pierwotna stopu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb	70
8.3 Struktura pierwotna stopu Co-20Ni-10Al-10Cr-5Mo-2Nb	84
8.4 Struktura pierwotna stopu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb-2Ti	99

9. Podsumowanie	114
10. Opracowanie parametrów obróbki cieplnej - przesycaenia i starzenia	118
10.1. Proces przesycaenia	118
10.2. Proces starzenia.....	127
11. Badania twardości stopów	137
12. Wnioski końcowe.....	149
Literatura	151

I Przegląd literatury

1. Ogólna charakterystyka nadstopów

Nadstopami lub superstopami (ang. *superalloys*) określa się żarowytrzymałe i żaroodporne stopy na osnowie niklu, kobaltu lub żelaza. Sims i Hagel [1] podali następującą definicję superstopu:

„A superalloy is an alloy developed for elevated – temperature service, usually based on group VIIIA elements, where relatively severe mechanical stressing is encountered and where high Surface stability is frequently required”.

Nadstopy charakteryzują się wysokimi i stabilnymi właściwościami mechanicznymi w wysokiej temperaturze, określane mianem żarowytrzymałości. Cechuje je również wysoką odpornością powierzchniową na działanie agresywnego środowiska w wysokiej temperaturze pracy, tzn. są żaroodporne [2]. Nadstopy są przeznaczone głównie do pracy w temperaturze przekraczającej 700°C. Pomimo, że rozwój produkcji i powstawanie nowych gatunków nadstopów są bezpośrednim następstwem coraz wyższych wymagań stawianych tym materiałom, szczególnie w przemyśle lotniczym, to nadstopy są także wykorzystywane w energetyce na części turbin stacjonarnych, reaktorów jądrowych, maszyn pracujących w przemyśle chemicznym, a ponadto w protetyce stomatologicznej, implantologii ortopedycznej oraz wielu innych dziedzinach [3]. Każdy z nadstopów może znaleźć różne zastosowanie ze względu na zróżnicowany i bardzo złożony skład chemiczny, który przedstawiono w tabeli 1 [2].

Tabela 1. Przybliżony skład chemiczny nadstopów na osnowie niklu, kobaltu i żelaza [2]

Pierwiastek	Zawartość w % mas.		
	Stopy niklu	Stopy kobaltu	Stopy żelaza
Ni	47 – 79	do 20	do 45
Cr	6 – 25	20 – 27,5	5 – 25
Fe	do 22	domieszka	36 – 74
Co	4 – 28,5	44 – 68	do 20
Al	do 6,5	do 3,5	do 6
Nb	do 6	do 4	do 5
Ta	do 8	do 9	do 12
Ti	do 6	do 1	do 6
Mo	do 10	do 5,5	do 12

W	do 12,5	do 15	do 12
C	do 0,27	do 1	do 1,1
inne (w niewielkich ilościach)	B, Zr, Hf, Mg, Re, La, Ce, Y	Zr do 2,25 B, Y lub Re	Si do 1,5 Mn do 5 B, Cu, V, N, Zr, La, Y

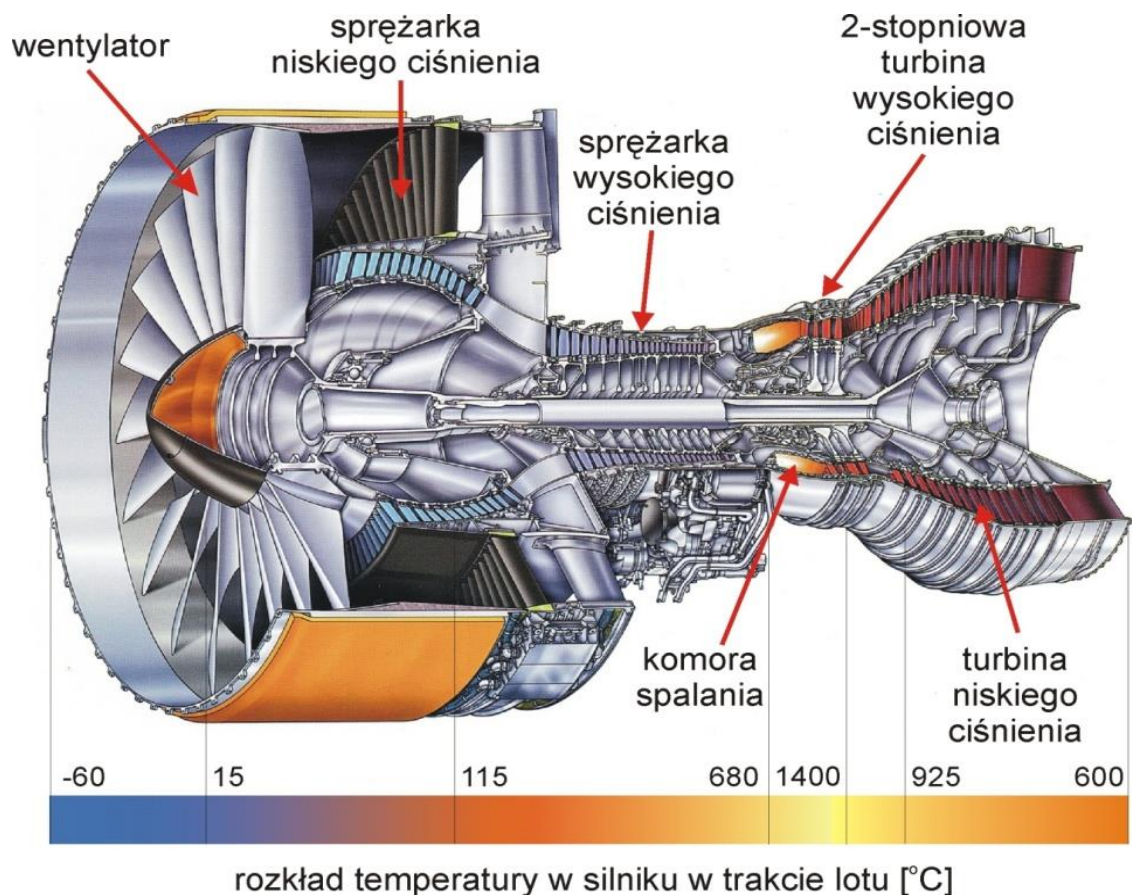
Nowoczesne, wysoko sprawnościowe odrzutowe silniki lotnicze nie powstałyby bez rozwoju nadstopów na przestrzeni ostatnich 50 lat. Stopy na osnowie niklu są stosowane w elementach narażonych na wysokie obciążenia przy temperaturach przekraczających 80% ich temperatury topnienia [4]. Wybrane obszary zastosowania nadstopów zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Przykładowe zastosowania nadstopów [4]

Konstrukcje i urządzenia	Poszczególne elementy i detale
Turbiny gazowe silników lotniczych	tarcze, komory spalania, sworznie, obudowy, wałki, układy wydechowe, kasety, łopatki, tłoki, komory spalania, dopalacze, odwracacze ciągu
Turbiny stacjonarne elektrowni	sworznie, śruby, łopatki, przegrzewacze międzystopniowe
Silniki tłokowe	turbosprężarki, zawory wylotowe, korki, gniazda zaworów
Przetwórstwo metali	narzędzia do pracy na gorąco, matryce, kokile
Zastosowania medyczne	protezy, stomatologia
Statki kosmiczne	gorące pokrycia aerodynamiczne, elementy (części) silników raketowych
Wyposażenie w obróbce cieplnej	tace, osprzęt, taśmy przenośników, kosze, wentylatory, muflę pieców
Układy energetyki jądrowej	mechanizmy ruchu (przesuwu) prętów sterujących, trzonki zaworów, sprężyny, przewody
Przemysł chemiczny i petrochemiczny	sworznie, śruby, wentylatory, zawory, zbiorniki reaktorów, instalacje rurowe, pompy
Wyposażenie /sprzęt/ kontroli zanieczyszczenia środowiska	płuczki wieżowe, skrubery
Walcownie metali	piece, dopalacze, wentylatory wyciągowe
Gazyfikacja węgla i układy skraplania	wymienniki ciepła, przegrzewacze, instalacje rurowe

Wymagane właściwości nadstopów uzyskiwano nie tylko w wyniku odpowiedniego doboru składu chemicznego, ale również poprzez doskonalenie procesu odlewania w warunkach próżniowych oraz zastosowanie kierunkowej krystalizacji. Rozwój tego rodzaju nadstopów i technologii wiąże się z postępem współczesnej

techniki, głównie w dziedzinie lotnictwa cywilnego i lotnictwa wojskowego, ale również energetyki [5]. Siłą napędową rozwoju nadstopów w XX wieku było rosnące zapotrzebowanie na nowe materiały do pracy w wysokich temperaturach pracy i znacznym obciążeniu mechanicznym, szczególnie do zastosowań w turbinach gazowych i silnikach odrzutowych [6]. Konstrukcja nowoczesnego silnika turboodrzutowego obejmuje cztery główne sekcje (rys. 1): wentylator, sprężarkę (niskiego oraz wysokiego ciśnienia), komorę spalania i turbinę. Powietrze jest najpierw zasysane przez wentylator, z czego około 80% jest kierowane wokół rdzenia i przyspieszane, aby zapewnić ponad połowę wartości ogólnej ciągu. Pozostała część kierowana jest do sprężarki, gdzie zasane powietrze ulega 15-krotnemu sprężaniu i nagrzaniu do temperatury ok. 700°C. Następnie sprężone powietrze transportowane jest do komory spalania i mieszane z paliwem, dając mieszanekę paliwowo - powietrzną, która po zapłonie osiąga temperaturę 1400°C. Powstała mieszanina ulega zapłonowi, wytwarzając ciepło i dodatkowe gazy, które zwiększają sumaryczne ciśnienie w układzie. Część tej energii jest wykorzystywana do napędzania sekcji turbiny, w której wydostające się z komory spalania gazy o temperaturze ok. 1300°C, trafiają na łopatki kierujące oraz wirujące turbiny zapewniając jej napęd. Pozostała część gazu jest wyrzucana przez dyszę wylotową.



Rys. 1. Przekrój silnika turbodrzutowego PW 4084 firmy Pratt and Whitney z rozkładem temperatury w trakcie lotu [7]

Generalnie w nowoczesnych silnikach turbodrzutowych żarowytrzymałe nadstopy stanowią aż ponad 50% ich łącznej masy [8].

2. Nadstopy na osnowie kobaltu

Podstawy składu chemicznego współczesnych nadstopów kobaltu biorą początek we wczesnych latach wieku XX, kiedy zostały opublikowane patenty dotyczące stopów z układów Co-Cr i Co-Cr-W. Opracowane przez E. Haynes stopy typu Stellite stały się ważnym materiałem narzędziowym stosowanym w obróbce mechanicznej oraz do napawania utwardzającego w zastosowaniach wymagających dużej odporności na ścieranie (tabela 3). Stop odlewniczy Co-Cr-Mo o nazwie Vitalium został opracowany w 1930 roku dla protetyki dentystycznej, zaś jego odmiana HS-21 stała się wkrótce, począwszy od 1940 roku, ważnym materiałem dla zastosowań w turbosprężarkach i turbinach gazowych. Podobnie, przerabiany plastycznie stop Co-Ni-Cr oznaczony symbolem S-816 był intensywnie stosowany zarówno na łopatkach

wirujące turbin gazowych, jak i na łopatki kierujące. Innym kluczowym stopem opracowanym ok. 1943 roku przez R.H. Thielemann był odlewniczy stop Co-Ni-Cr-W oznaczony X-40. Stop ten jest stosowany na łopatki kierujące w turbinach gazowych oraz jest intensywnie wykorzystywany jako model wzorcowy dla nowej generacji nadstopów kobaltu [9].

Tabela 3. Nadstopy kobaltu – rys historyczny [10]

Rodzaj i główne zastosowanie stopów	Rok
Stopy Co-Cr pierwsze stopy opracowane przez Elwooda Haynesa	1907
Stop Haynes 6B	1913
Stop Stellite 21- sprężarki doładowujące, tłoki	1936-1943
Stop Stellite 31 - tłoki	1941-1943
Stop S816 do przeróbki plastycznej – tłoki	1946-1953
Stop Haynes 25 – składnik dopalacza	1948-1955
Stop MAR-M302 – łopatka sprężarki	1958
Airesist – łopatka sprężarki	1964
Stop Haynes 188 – składnik Dopalacza, komora spalania	1966-1968

Rozwój w latach 1950-1970 wytapianych próżniowo nadstopów niklu umacnianych fazą γ' stał się początkiem istotnego zróżnicowania w dalszych etapach rozwoju nadstopów niklu i kobaltu. Opracowane w tym okresie nadstopy niklu znacznie przewyższały pod względem przydatności temperaturowej nadstopy kobaltu. Było to związane było z brakiem porównywalnego mechanizmu umocnienia wydzieleniowego koherentną fazą γ' o sieci typu $L1_2$ [11]. W wyniku tego nadstopy kobaltu zajmowały drugorzędną pozycję w przemyśle turbin gazowych, a ich udział i znaczenie mało się zmieniały w kolejnych dekadach. Ta względnie stabilna pozycja na rynku handlowym nadstopów kobaltu jest nadal utrzymywana, pomimo okresowych zmian cen i problemów z dostępnością kobaltu, co wynika z jego ograniczonej zawartości w skorupie ziemskiej [9].

Dalszy rozwój odlewniczych oraz przerabianych plastycznie nadstopów kobaltu powinien być kontynuowany z następujących głównych powodów:

1. stopy kobaltu odznaczają się wyższą temperaturą topnienia oraz zadowalającymi parametrami odporności na pełzanie w zakresie wyższej temperatury niż stopy na osnowie niklu i na osnowie żelaza;

2. stopy kobaltu wykazują wyższą odporność na korozję wysokotemperaturową w zanieczyszczonych atmosferach turbin gazowych (hot-corrosion), co wynika z wyższej zawartości chromu;
3. stopy kobaltu odznaczają się wyższą odpornością na zmęczenie cieplne oraz lepszą spawalnością niż stopy niklu [9].

Nadstopy na osnowie kobaltu charakteryzują się strukturą będącą roztworem stałym kobaltu o sieci typu RSC z dodatkiem innych składników stopowych. Względnie silny efekt umocnienia roztworowego zapewniają dodatki stopowe metali wysokotopliwych. Umocnienie tych stopów powodują dodatkowo różnego typu węgliki o ogólnym wzorze MC , $M_{23}C_6$ i M_7C_3 zapewniając stabilną pracę do temperatury ok. $900^{\circ}C$. W warunkach eksploatacyjnych wydzielanie węglików wtórnych obniża natomiast właściwości plastyczne tych stopów, co z kolei ogranicza ich zastosowanie [10].

W 1971 roku Charles S. Lee [12] wykazał, że dwufazowe stopy kobaltu w układzie trójskładnikowym, składają się z osnowy RSC (γ), wzmocnionej spójnymi uporządkowanymi wydzieleniami o strukturze typu $L1_2$ (γ'). Jest to analogiczne do nadstopów niklu. W 2006 roku Sato i in. [13] podali, że intermetaliczna faza typu γ' - ($L1_2$) występuje w strukturze nadstopów: Co-Al-W. To opracowanie było przełomowe i zapoczątkowało rozwój nowej klasy nadstopów wysokotemperaturowych, które mogą umożliwić podwyższenie maksymalnej temperatury pracy silników z turbiną gazową.

Istnienie tej nowej klasy nadstopów na osnowie kobaltu wzmocnionych wydzieleniami, umożliwiło uzyskanie dwufazowej struktury typu γ - γ' o zadowalających właściwościach w wysokich temperaturach, podobnych do nadstopów na osnowie niklu.

2.1. Skład chemiczny nadstopów na osnowie kobaltu

Współczesne nadstopy na osnowie kobaltu typu γ - γ' mają złożony skład chemiczny. Wynika to z faktu, iż ich właściwości są powiązane z cechami faz występujących w strukturze. Podstawowy skład chemiczny nadstopów na osnowie

kobaltu został przedstawiony w tabeli 4, natomiast wpływ poszczególnych dodatków stopowych na ich właściwości został pokazany w tabeli 5.

Tabela 4. Skład chemiczny nadstopów na osnowie kobaltu [2, 14]

Pierwiastek	Udział masowy [%]
Kobalt	40-68
Nikiel	do ok. 22
Wolfram	do ok. 15
Chrom	20-27,5
Węgiel	do ok. 1,0
Tytan	do ok. 1
Tantal	do ok. 9
Cyrkon	do ok. 2
Aluminium	do ok. 3,5
Niob	do ok. 4
Molibden	do ok. 5,5
Bor, Ren, Itr	Śladowe ilości

Tabela 5. Rola głównych pierwiastków stopowych w superstopach na osnowie kobaltu [6]

Pierwiastek	Rola i umiejscowienie pierwiastków w strukturze
Ni	<ul style="list-style-type: none"> • Stabilizuje austenit • Umacnia roztwór stały • Poprawia plastyczność i w nadmiarze obniża odporność korozyjną • Tworzy fazy międzymetaliczne (głównie Ni₃Ti)
Al	<ul style="list-style-type: none"> • Podwyższa odporność na utlenianie • Tworzy międzymetaliczne fazy typu β- (CoAl)
Ti	<ul style="list-style-type: none"> • Tworzy azotki TiN oraz węgliki MC • Tworzy międzymetaliczne fazy typu Co₃Ti, Co₂Ti • Sprzyja tworzeniu się fazy międzymetalicznej Ni₃Ti, jeżeli jest wystarczająca ilość Ni • Tworzy fazę międzymetaliczną Fe₂Ti • Obniża stabilność powierzchni
Mo	<ul style="list-style-type: none"> • Umacnia roztwór stały • Tworzy międzymetaliczną fazę Co₃Mo • w nadmiarze może powodować powstanie faz TPC
W	<ul style="list-style-type: none"> • Umacnia roztwór stały • Tworzy międzymetaliczną fazę Co₃W • w nadmiarze może powodować powstanie faz TPC
Ta	<ul style="list-style-type: none"> • Umacnia roztwór stały • Wydziela się w postaci węglików M₆C i MC • Tworzy międzymetaliczną fazę typu Co₂Ta • Obniża stabilność powierzchni
Nb	<ul style="list-style-type: none"> • Umacnia roztwór stały • Wydziela się w postaci węglików M₆C i MC

	<ul style="list-style-type: none"> • Tworzy międzymetaliczną fazę typu Co_2Nb, Fe_2M <ul style="list-style-type: none"> • Tworzy azotki • Obniża stabilność powierzchni
Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Wydziela się w postaci węglików $M_{23}C_6$ i M_7C_3 • Podwyższa odporność na korozję wysokotemperaturową <ul style="list-style-type: none"> • Podwyższa odporność na utlenianie • w nadmiarze może powodować powstanie faz TPC
C	<ul style="list-style-type: none"> • Zapewnia wytrzymałość i odporność na pełzanie <ul style="list-style-type: none"> • Tworzy węgliki • Obniża plastyczność
B	<ul style="list-style-type: none"> • Podwyższa odporność na pełzanie • Podwyższa plastyczność • Tworzy borki
Zr	<ul style="list-style-type: none"> • Podwyższa odporność na pełzanie • Podwyższa plastyczność • Tworzy węgliki typu MC <ul style="list-style-type: none"> • Tworzy azotki • Zmniejsza stabilność powierzchni
Re	<ul style="list-style-type: none"> • Umacnia roztwór stały
Y	<ul style="list-style-type: none"> • Poprawia odporność na korozję wysokotemperaturową

2.2. Skład fazowy i przemiany strukturalne nadstopów kobaltu

Żarowytrzymałe nadstopy na osnowie kobaltu występują najczęściej jako materiały wieloskładnikowe oraz wielofazowe. Ich mikrostruktura złożona jest z faz opisanych poniżej:

- Faza gamma (γ). Jest to roztwór stały na osnowie kobaltu, który krystalizuje w sieci typu A1. Jest to tzw. austenit stopowy na osnowie kobaltu. Faza ta może zawierać podwyższone ilości pierwiastków stopowych, takich jak Cr i Mo.
- Fazy geometrycznie gęsto upakowane (GPC). Są to fazy o wzorze A_3B , które krystalizują w sieci A1. w tej grupie jest faza gamma primm (γ'). Jest ona koherentną fazą typu $Co_3(Al, W)$ o uporządkowanej strukturze sześciennej - $L1_2$, która umacnia stop przez wydzielanie się w spójnej (koherentnej) postaci z osnową – występuje w nowych nadstopach kobaltu.
- Węgliki i borki. Węgiel, często obecny w stężeniu do 0,2% mas., łączy się z innymi reaktywnymi pierwiastkami stopowymi, takimi jak tytan, tantal i hafn, tworząc węgliki MC. Podczas przetwarzania mogą one rozkładać się na inne wydzielania wtórne, takie jak $M_{23}C_6$ i M_6C , lokujące się na granicach ziaren fazy γ . Borki natomiast mogą tworzyć się z Cr lub Mo, na granicach ziaren.

- Fazy topologicznie gęsto upakowane (TPC). Są to najczęściej fazy μ , η , χ , σ , Laves'a oraz Co_3M o sieci typu D0_{19} itp. Występują w postaci płytek lub igieł. Ich obecność nie jest korzystna, ponieważ obniżają właściwości plastyczne oraz zwiększają kruchość tych stopów. Skład nadstopów dobiera się tak, aby uniknąć tworzenia się tych wtórnych faz [15].

Faza gamma γ

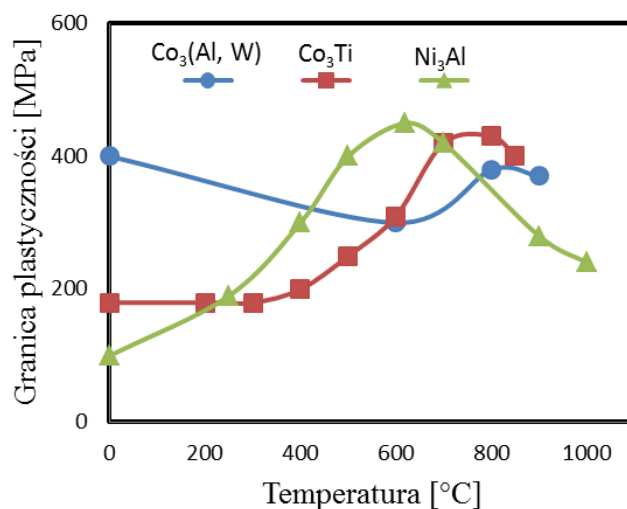
Czysty kobalt jest pierwiastkiem polimorficznym. Do temperatury 417°C występuje jego stabilna odmiana alotropowa ε - Co o sieci heksagonalnej A3, natomiast powyżej tej temperatury odmiana γ - Co o sieci regularnej ściennie centrowanej A1 (austenit). Faza ta jest stabilna do temperatury topnienia tego metalu, tj. 1495°C . Przemiana $\gamma \rightarrow \varepsilon$ zachodzi powoli przy minimalnym udziale dyfuzji a towarzyszy jej niewielka, jednak mierzalna zmiana objętości. Przebieg tej przemiany przyspiesza działanie naprężeń skutkujące odkształceniem plastycznym. Stabilność fazy γ podwyższają wprowadzone do nadstopów składniki stopowe tj. Mn, Fe oraz Ni. Ponieważ Mn powoduje znaczne zmniejszenie żarowytrzymałości stopów, a Fe wpływa negatywnie na uzyskanie pożądaných właściwości wysokotemperaturowych, to najważniejszym składnikiem stabilizującym osnowę jest Ni [5]. Natomiast zawężenie stabilności fazy γ jest spowodowane dodaniem pierwiastków takich jak: Ta, czy Cr.

Faza gamma primm γ'

Występuje ona w nowych nadstopach kobaltu. Faza γ' o ogólnym wzorze A_3B jest koherentną fazą o strukturze wzorcowej AuCu_3 (L1_2), która umacnia stop przez wydzielanie się w spójnej (koherentnej) postaci z osnową. Faza ta, nie jest idealnym odpowiednikiem fazy γ' w nadstopach niklu. Jest to spowodowane tym, że w układzie równowagi Co-Al brak jest stabilnego termodynamicznie związku tego typu. Fazę o strukturze L1_2 można zaobserwować w układach dwuskładnikowych Co-Ti (Co_3Ti) oraz Co-Ta (Co_3Ta) [16,17].

Dużym zainteresowaniem cieszą się stopy z układu trójskładnikowego Co-Al-W. Stopy te składają się z mikrostruktury złożonej z osnowy roztworu stałego γ o strukturze RSC oraz fazy umacniającej γ' - $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ o strukturze L1_2 . Stopień niedopasowania wynosi ok 0,53% i jest to poniżej wartości granicznej dla tego typu faz [13]. Faza γ' jest termodynamicznie stabilna do temperatury 990°C , co daje duże

możliwości w tworzeniu nowych nadstopów kobaltu o właściwościach podobnych do właściwości w nadstopów niklu. Porównanie granicy plastyczności różnych faz o strukturze $L1_2$ przedstawione na rysunku 2 wykazuje, że faza $Co_3(Al, W)$ zachowuje wyższą granicę plastyczności niż faza Ni_3Al powyżej $800^\circ C$. Jest to kluczowa właściwość, która czyni nadstopy na osnowie kobaltu interesującymi w kontekście zastosowania na wysoko obciążone elementy, pracujące w podwyższonej temperaturze, a w szczególności takich jak: tarcze, łopatki turbin, dysze silników odrzutowych oraz elementy komory spalania [18].



Rys. 2. Granica plastyczności faz międzymetalicznych Ni_3Al , Co_3Ti oraz $Co_3(Al, W)$ w funkcji temperatury [18]

Węgliki

Są one również ważnym składnikiem nadstopów kobaltu, jako drugi główny mechanizm wzmocniający w tej klasie nadstopów (po umocnieniu roztworowym w stopach konwencjonalnych). Węgliki mogą podwyższać lub obniżać właściwości mechaniczne, w zależności od lokalizacji, składu i kształtu. W nadstopach na osnowie niklu mają one tendencję do umiejscowienia się na granicach ziaren, natomiast w nadstopach kobaltu występowanie węglików możliwe jest wewnątrz ziaren. Zasadniczo mają one korzystny wpływ na wytrzymałość na zerwanie [1].

Węgliki bogate w chrom, to węgliki typu M_3C_2 , M_7C_3 i $M_{23}C_6$, przy czym Cr może być zastąpiony przez Co, lub Mo. Gdy w stopie występuje niski stosunek chromu

do węgla, wtedy powstają węgliki M_7C_3 . Podczas procesu starzenia węgliki te mogą przekształcić się w $M_{23}C_6$. Typowa kompozycja dla $M_{23}C_6$ to $Cr_{17}Co_4W_2C_6$ [1].

Węglkami bogatymi pierwiastki wysokotopliwe są MC i M_6C . Węgliki typu MC („M” oznacza Ta, Ti lub W), powstają zazwyczaj w wysokiej temperaturze jako gruboziarnista, kulista lub nieciągła mikrostruktura blokowa. Zwykle mają one strukturę krystaliczną o sieci A1. Preferowana sekwencja tworzenia się węglików to: TaC, NbC, TiC.

Węgliki M_6C są powszechnie spotykane w stopach o niskiej zawartości Cr w połączeniu z Mo lub W w zakresie stężeń przekraczających 4-6 %. Węgliki te są stabilne w wysokich temperaturach.

Głównym węglikiem umacniającym jest MC. Natomiast optymalny stosunek MC do $M_{23}C_6$ jest niezbędny do uzyskania optymalnych właściwości mechanicznych. Pierwotne MC powstają podczas chłodzenia, głównie z udziałem hafnu, cyrkonu, tantalum, niobu lub tytanu.

Węgliki wtórne, $M_{23}C_6$ i M_7C_3 , tworzą się głównie na granicach ziaren i zwykle występują jako nieregularne i nieciągłe cząstki blokowe. Węgliki M_6C również wytrącają się w postaci bloków na granicach ziaren i mogą tworzyć struktury Widmanstättena.

2.3. Stabilność strukturalna i właściwości mechaniczne fazy $L1_2 - Co_3(Al, M)$, gdzie (M = Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta, W)

W trójskładnikowym układzie Co-Al-W, dodatki W i Al wprowadza się w celu stabilizacji fazy γ' - $Co_3(Al, W)$ w podwyższonej temperaturze. Ostatnio zaproponowano zastąpienie dodatku W przez Mo i Nb w fazie - $Co_3(Al, W)$ w celu uzyskania stabilnego wydzielenia typu γ' - $Co_3(Al, Mo, Nb)$ [19-20]. Wyniki eksperymentalne pokazują, że w porównaniu ze stopami Co-Al-W, nowe nadstopy bezwolframowe mają gęstość porównywalną z nadstopami na osnowie niklu oraz wyższą wytrzymałość oraz granicę plastyczności.

W pracy [20], zostały przedstawione badania układu trójskładnikowego Co-Al-M (M = Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) oparte na teorii funkcjonału gęstości. Wykonano ocenę stabilności cieplnej faz Co_3M i $Co_3(Al, M)$ typu $L1_2$ i $D0_{19}$ metodą

quasi-harmonicznego modelu Debye'a oraz wpływu pierwiastków stopowych na ich właściwości mechaniczne oraz struktury elektronowe. Szczególną uwagę zwracano na związek między wartością modułów Younga a strukturą elektronową w fazach typu L_{12} - $Co_3(Al, M)$. Praca ta dostarcza teoretycznych podstaw do projektowania nowych nadstopów na osnowie Co bez udziału wolframu, które były podstawą do dokładnego doboru pierwiastków stopowych w niniejszej pracy. Obliczone parametry sieci faz typu Co_3M i $Co_3(Al, M)$ oraz stopień niedopasowania sieciowego zestawiono w tabeli 6 i porównano z innymi dostępnymi danymi eksperymentalnymi i wynikami teoretycznymi [13, 21-26]. Stwierdzono dobrą zgodność przytoczonych danych.

Tabela 6. Zestawienie obliczonych parametrów dla stopów Co_3M i $Co_3(Al, M)$: stała sieciowa a , oraz współczynnik niedopasowania sieci δ [27]

Materiał	Struktura			
	L_{12}		$D0_{19}$	
	a (Å)	Niedopasowanie (δ)	a (Å)	c/a
	Obliczenia		Obliczenia	Obliczenia Inne
Co	3,516	-	-	-
Co_3Ti	3,599	2,33%	5,095	0,799
Co_3V	3,503	-0,36%	4,981	0,804
Co_3Cr	3,473	-1,23%	4,979	0,797
Co_3Zr	3,714	5,47%	5,335	0,785
Co_3Nb	3,640	3,46%	5,179	0,801
Co_3Mo	3,583	1,90%	5,097	0,799
Co_3Hf	3,689	4,81%	5,293	0,787
Co_3Ta	3,626	3,09%	5,154	0,804
Co_3W	3,586	1,98%	5,097	0,801
Co_3Al	3,576	1,69%	5,061	0,809
$Co_3(Al, Ti)$	3,585	1,94%	4,948	0,802
$Co_3(Al, V)$	3,545	0,84%	4,914	0,801
$Co_3(Al, Cr)$	3,534	0,50%	4,979	0,801
$Co_3(Al, Zr)$	3,659	4,00%	5,024	0,798
$Co_3(Al, Nb)$	3,616	2,80%	5,118	0,799
$Co_3(Al, Mo)$	3,570	1,52%	5,069	0,803
$Co_3(Al, Hf)$	3,645	3,62%	5,014	0,798
$Co_3(Al, Ta)$	3,607	2,54%	4,983	0,801
$Co_3(Al, W)$	3,573	1,61%	5,065	0,802

2.4. Porównanie nadstopów na osnowie niklu i na osnowie kobaltu

Materiały wykorzystywane do pracy w wysokich temperaturach muszą posiadać wysokie i stabilne właściwości wytrzymałościowe, tj. wytrzymałość na pełzanie, granicę plastyczności, wytrzymałość na zrywanie lub zmęczenie wysokotemperaturowe.

Korzystne właściwości stopów na osnowie niklu w wysokiej temperaturze wynikają z mikrostruktury typu $\gamma-\gamma'$. Te nadstopy są najczęściej stosowanymi materiałami w silnikach turbinowych ze względu na korzystne połączenie wysokiej wytrzymałości, długiej żywotności zmęczeniowej, dobrej odporności na utlenianie i korozję w wysokiej temperaturze. W tabeli 7 porównano typowe właściwości fizyczne nadstopów na osnowie niklu i kobaltu.

Można przypuszczać, iż idealnym rozwiązaniem byłoby opracowanie materiału będącego kombinacją korzystnych właściwości nadstopów niklu oraz kobaltu. Sato i jego współpracownicy badali to zagadnienie i w 2006 roku opublikowali pracę, dotyczącą nowych nadstopów kobaltu o mikrostrukturze $\gamma-\gamma'$, analogicznej do nadstopów na osnowie niklu [13]. Od tamtego czasu wiele zespołów badawczych z całego świata zajmuje się tematyką nowej generacji nadstopów na osnowie kobaltu. Wynika to z oczekiwania możliwości zwiększenia maksymalnej temperatury pracy turbin gazowych w przemyśle lotniczym oraz w energetyce, przy ograniczeniach w tym zakresie dla nadstopów niklu. Pomimo kilkunastu lat prowadzonych badań nowoczesnych nadstopów kobaltu o strukturze typu $\gamma-\gamma'$, w literaturze polskojęzycznej brak jest prac, dotyczących nowej generacji nadstopów na osnowie kobaltu, co było motywacją do podjęcia niniejszej pracy.

Tabela 7. Zestawienie właściwości fizycznych nadstopów na osnowie niklu oraz kobaltu

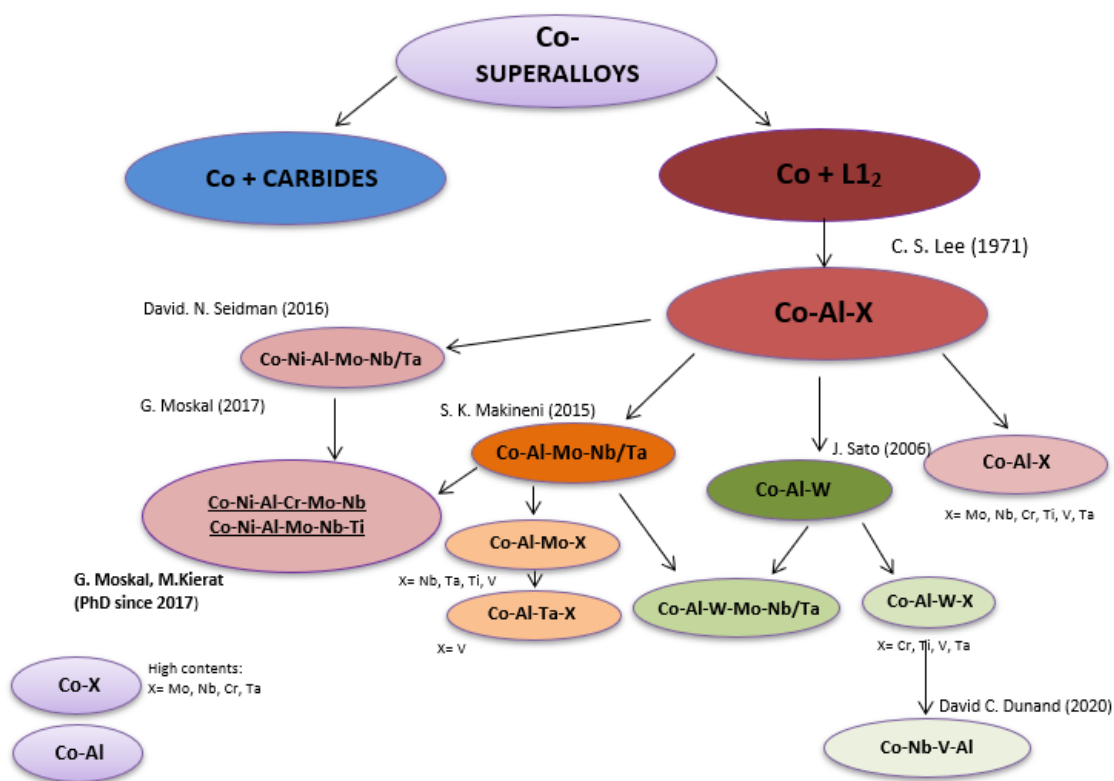
[28]

Właściwości	Nadstopy na osnowie niklu	Nadstopy na osnowie kobaltu
Gęstość	7,6-9,1 g/cm ³	8,3-9,4 g/cm ³
Temperatura topnienia (likwidus)	1310 – 1450 °C	1315 – 1495 °C
Moduł sprężystości	Temp. pokojowa: 210 GPa 800 °C: 160 GPa	Temp. pokojowa: 211 GPa 800 °C: 168 GPa
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	8-18 x 10 ⁻⁶ /°C	12.1-16 x 10 ⁻⁶ /°C
Przewodność cieplna	Temp. pokojowa: 9 -11 W/m•K 800 °C: 22 -23 W/m•K	Temp. pokojowa: 10 -13 W/m•K 800 °C: 25 W/m•K

2.5. Przegląd badań dotyczących nowego typu nadstopów na osnowie kobaltu

Wiele zespołów badawczych z całego świata prowadzi badania nad grupą materiałów nowej klasy nadstopów na osnowie kobaltu umocnionych wydzieleniowo koherentną fazą γ' o sieci typu $L1_2$. Działanie te obejmują stopy wolframowe i bezwolframowe, co zostało graficznie przedstawione na rys 3.

W obrębie stopów bezwolframowych intensywnie działającym zespołem badawczym jest grupa z Indii (Department of Materials Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India) pod przewodnictwem S. K Makineniego. Grupa ta w 2015 roku zaprezentowała pierwszy artykuł na temat nadstopu na osnowie kobaltu o składzie Co-10Al-5Mo-2Nb. Zespół ten jest prekursorem w badaniach mikrostruktury nadstopów na osnowie kobaltu niezawierających wolframu. Głównymi wadami stopów wolframowych typu Co-Al-W jest ich duża gęstość (około 9,3 do 10,5 g/cm³) w porównaniu do nadstopów na osnowie niklu (około 7,9 do 8,5 g/cm³) [20]. Jednocześnie obecność wolframu utrudnia homogenizację odlewanych stopów Co-Al-W. W pierwszej ich pracy opisano nowy bezwolframowy superstop, na osnowie kobaltu typu γ - γ' . Stop Co-10Al-5Mo-2Nb ma znacznie niższą gęstość i wykazuje wysoką granicę plastyczności w porównaniu z innymi nadstopami na osnowie kobaltu, w tym typu Co-Al-W. W stopach tych uzyskano strukturę dwufazową zawierającą kuboidalne wydzielenia koherentnych faz γ' - Co(Ni)₃(Al, Mo, Nb) oraz γ' - Co₃(Al, Mo, Ta). Gęstość stopów z dodatkiem niobu wynosiła 8,25÷8,35 g/cm³, co jest zdecydowanie mniejszą wartością niż w przypadku stopu Co-7Al-7W (at.%) o gęstości 9,2 g/cm³. Również wytrzymałość właściwa nowego typu stopów była zdecydowanie lepsza – odpowiednio 86 i 79 MPa/(g/cm³), podobnie jak temperatura *solvus* fazy γ' [20].



Rys. 3. Grupy badawcze zajmujące się tematyką nadstopów na osnowie kobaltu

W kolejnej pracy tej grupy badawczej zaproponowano stop o zawartości niklu odpowiednio od 0 do 30% w celu podwyższenia temperatury *solvus* (z 866°C do powyżej 950°C). Sprawdzone, czy po obróbce cieplnej (starzenie 800°C przez 5 godzin) możliwe jest utworzenie identycznej mikrostruktury γ - γ' , jaka występuje w nadstopach na osnowie niklu. Praca ta ujawniła, jak włączenie dodatku niklu oraz zwiększenie jego zakresu występowania do 30 % at. wpływa na stop Co-xNi-10Al-5Mo-2Nb. Ujawniono również, że stopy bezwolframowe posiadają wyższe właściwości wytrzymałościowe, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej (>800°C), w porównaniu ze stopem Co-9Al-9,8W. Dodanie 30 % at. Ni podnosi temperaturę *solvus* do 990°C oraz zwiększa udział objętościowy γ' z 54 do 76%. Cechy te sprawiają, że stopy te są atrakcyjne do zastosowań w wysokich temperaturach [19]. W 2016 roku ukazała się kolejna publikacja, w której pokazano jak podwyższona temperatura wpływa na stabilizację uporządkowanej fazy L_{12} tj. γ' - $Co_3(Al, Mo, Nb)$ w bezwolframowych stopach na osnowie kobaltu typu Co(Ni)-Mo-Al-Nb. Stwierdzono, że proces starzenia

w temperaturze 800°C przez 35 godzin, spowodował w mikrostrukturze wydzielenie się faz typu $\text{Co}_3(\text{Mo}, \text{Nb})$ w postaci wydłużonych cząstek w kształcie igły o strukturze D0_{19} oraz niekorzystnej fazy $\beta\text{-CoAl}$ (B2) [29].

Następnym obiektem zainteresowań grupy była ocena wpływu dodatku Cr (10 % at.) na właściwości mechaniczne bezwolframowych nadstopów na osnowie kobaltu typu Co-30Ni-10Al-5Mo-2Ta (2Ta) oraz Co-30Ni-10Al-5Mo-2Ta-2Ti (2Ta2Ti). Uzyskane wyniki były kluczowe dla niniejszej pracy badawczej, ponieważ dokładnie zobrazowały, co zbyt duży dodatek chromu może zmienić w mikrostrukturze typu $\gamma\text{-}\gamma'$. Opisane badania ujawniły, że chrom ma silny wpływ na zmianę morfologii wydzieleni, z wydzielenia kuboidalnej fazy γ' , na sferyczny, co nie jest efektem pożądanym. Wykazano również, że temperatura *solvus* stopu 10Cr2Ta ma wartość 1038°C, stopu 10Cr2Ta2Ti 1078°C, 2Ta (1014°C) i 2Ta2Ti (1066°C). Zmierzone gęstości stopów zawierających chrom, mieszczą się w przedziale 8,41÷8,52 g/cm³, czyli znacznie poniżej gęstości stopów wolframowych typu Co-Al-W. Umowna granica plastyczności wynosząca 720 MPa przy 870°C, jest znacznie wyższa w porównaniu do stopów typu Co-Al-W, a nawet do nadstopów na osnowie niklu. Ponadto ze względu na mniejszą gęstość, stopy te wykazują wyższą wytrzymałość właściwą [30].

W 2018 roku powyższa grupa opublikowała wyniki badań serii wytopów stopu typu: Co-30Ni-10Al-5Mo-2Ta-2Ti-XCr o zmiennej zawartości chromu w ilości X równej 0, 2, 5, i 8 % at. Cr. Badania te podjęto z uwagi na różne trendy dotyczące mikrostrukturalnych opcji ulepszania nowych nadstopów na osnowie Co związanych z dodawaniem chromu [31]. Przeprowadzono proces starzenia wszystkich wytopów tego stopu w temperaturze 900°C przez 100, 200, 500, 750 oraz 1000 godzin. Dyfrakcja rentgenowska o wysokiej rozdzielczości w temperaturze pokojowej ujawniła, że niedopasowanie sieci struktury typu $\gamma\text{-}\gamma'$, zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości chromu, tj. od +0,48% dla stopu bez Cr do +0,19% dla stopu o zawartości 8%Cr. Skutkuje to zmianą morfologii fazy γ' z prostopadłościennej kuboidalnej (dla stopu bez Cr) przez elipsoidalną (dla stopów Cr-2 i Cr-5%) aż do sferycznej (dla stopu Cr-8%). Wszystkie warianty tego typu stopu zawierające chrom wykazują stabilną mikrostrukturę typu $\gamma\text{-}\gamma'$ w temperaturze 900°C nawet po 1000 godzin starzenia. Stop

o zwiększonej zawartości Cr do 5 % at. (Cr-5) ma podwyższoną temperaturę *solvus* równą 1105°C, w porównaniu do stopów nie zawierających Cr wynoszącą 1066°C.

W 2019 S.K. Makineni oraz K. Chattopadhyay określili wpływ dodatku renu na rozwój mikrostruktury nowego nadstopu typu Co-Ni-Al-Mo-Nb o niskiej gęstości. Wykazano, że ren znacząco oddziałuje na morfologię wydzielenia się fazy γ' , niedopasowanie sieci γ - γ' i stabilność mikrostruktury γ - γ' podczas długotrwałego starzenia. Dodanie 2% at. Re do stopu Co-30Ni-10Al-5Mo-2Nb, starzonego w 900°C przez 50 godzin, zmniejsza niedopasowanie sieci γ - γ' o ok. 40% (od +0,32% do +0,19%, mierzone w temperaturze pokojowej), a tym samym zmienia morfologię wydzielenia γ' od prostopadłościanu do zaokrąglonego na rogach prostopadłościanu [32].

W artykule z roku 2020 S.K. Makineni rozważał zastąpienie dodatku molibdenu wanadem. Wanad podwyższa temperaturę granicznej rozpuszczalności oraz rozpuszcza się w fazie γ' . Zaproponowano nowe składy nadstopów o strukturze γ - γ' o małej gęstości oraz wzmocnionej wydzieleniami γ' o stechiometrii typu $\text{Co}_3(\text{Al}_{0,45}\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,21})$. Wydzielenia te są stabilizowane przez zastępowanie molibdenu przez wanad w stopie Co-10Al-5Mo-2Nb. Stwierdzono, że mikrostruktura γ - γ' z natury jest metastabilna i rozkłada się do faz równowagowych po 200 godzinach starzenia w temperaturze 800°C. Analiza dyfrakcyjna oraz kompozycja w skali atomowej, wykazała, że w stopie o składzie Co-6,9Al-5V-1,4Nb, występuje faza: uporządkowana faza B2 o wzorze $\text{Co}(\text{Al}, \text{V})$ o składzie Co-34,6Al-5,6V i uporządkowana faza D0_{19} czyli Co_3Nb o składzie Co-23,4Nb-1,6Al. Ponadto wykazano, że dodatek 30% at. Ni w nadstopie o składzie Co-10Al-5V-2Nb, zwiększa temperaturę *solvus* γ' do 1017°C oraz podwyższa wytrzymałość i stabilność stopu w wysokiej temperaturze, przy jednoczesnym osiągnięciu granicy plastyczności 701 ± 9 MPa w 770°C. Stwierdzono również, że mikrostruktura γ - γ' stopu jest stabilna w temperaturze 800°C w czasie starzenia od 900 do 1000 godzin. Podsumowując, autorzy udowodnili, że wanad ma wyraźny, korzystny wpływ na nadstopy na osnowie kobaltu oraz wskazali kierunek badań na przyszłość w rozwoju tego typu stopów [33].

Niewielki dodatek wolframu w stopie Co-30Ni-(5-x)Mo-10Al-2Ta-2Ti-2W, stabilizuje prostopadłościenną kuboidalną postać wydzieleni oraz zwiększa udział objętościowy fazy γ' . Kolejnym dodatkowym atutem jest to, że dodatek 2% wolframu

powoduje wzrost temperatury *solvus* nadstopu podstawowego o 60°C, co pozwala osiągnąć wartość 1130°C. Jedynym niekorzystnym wpływem dodatku wolframu jest niewielki, ale znaczący wzrost gęstości do 8,79 g/cm³. Przedstawiona analiza APT stopu

Co-30Ni-(5-x)Mo-10Al-2Ta-2Ti-2W starzonego w temperaturze 900°C przez 50 godzin pokazuje silny podział Ta i Ti w fazie γ' ze współczynnikami podziału $K_{Ta} = 4,93$ i $K_{Ti} = 3,05$, podczas gdy W, Ni i Al wykazują stosunkowo słaby podział ze współczynnikami podziału $K_W = 2,01$, $K_{Ni} = 1,36$ i $K_{Al} = 1,70$. Stop Co-30Ni-(5-x)Mo-10Al-2Ta-2Ti-2W wykazuje dobrą stabilność mikrostrukturalną i morfologię fazy γ' zachowując prostopadłościenny jej kształt do 1000 godzin starzenia w temperaturze: 800, 900 i 950°C [34].

Kolejną grupą badawczą, do której miałam okazję dołączyć i dzięki której mogę rozwijać swoją wiedzę oraz zainteresowanie nadstopami na osnowie kobaltu jest polska grupa z Politechniki Śląskiej w Katowicach pod kierunkiem prof. Grzegorza Moskala. Grupa ta w 2017 roku zaczęła interesować się zagadnieniem nadstopów na osnowie kobaltu. Motywacją do podjęcia tego tematu i rozpoczęcia badań była praca J. Sato i współpracowników z 2006 r. dotycząca nowych nadstopów kobaltu o mikrostrukturze γ - γ' , analogicznej do nadstopów na osnowie niklu

Zespół ten rozpoczął badania nad grupą bezwolframowych oraz wolframowych materiałów. Głównym obszarem jego zainteresowań jest zagadnienie wysokotemperaturowego utleniania. Opisano zachowanie podczas utleniania stopów typu: Co-9Al-9W, Co-20Ni-7Al-7W, Co-10Al-5Mo-2Nb i Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb (%at.) w warunkach nieizotermicznych. Stop Co-20Ni-7Al-7W (% at.) charakteryzował się większym przyrostem masy w funkcji temperatury w porównaniu z Co-9Al-9W(% at.) w zakresie temperatur 600-950°C. Jednak dodanie 20% at. Ni do Co-10Al-5Mo-2Nb (% at.) spowolniło tempo utleniania w całym zakresie temperatur. Co więcej, nikiel wpłynął na zwiększoną adhezję zgorzeli tlenkowej w warunkach chłodzenia. W większości przypadków krzywa DTG wykazała dwa charakterystyczne piki w temperaturze odpowiednio 650 i 850°C. Opierając się na danych literaturowych, które sugerują, że wzrosty te odpowiadają tworzeniu dwufazowej warstwy tlenku składającej się z Co₃O₄ i CoO (700°C) i transformacji Co₃O₄ do CoO (900°C). Wszystkie badane stopy ulegały przyspieszonemu utlenianiu w temperaturze ponad

900°C. Zastąpienie wolframu przez molibden i niob spowodowało, że nadstopy na osnowie kobaltu są bardziej podatne na utlenianie i „łuszczenie” się warstwy tlenkowej podczas chłodzenia [35-37].

W 2020 roku powstała kolejna praca przedstawiająca wpływ wysokotemperaturowego utleniania na tą grupę stopów, w której również mogłam uczestniczyć. W pracy przeanalizowano tworzenie się „łusek” zgorzelin tlenkowych w nadstopach typu γ - γ' opartych na bazie Co-Ni. Bezwolframowy stop Co-20Ni7Al-7W (% at.), który powstał przez modyfikacje stopów Co-Ni-Al-Mo-Nb i Co-Ni-Al-Ta, przeanalizowano w warunkach utleniania wysokotemperaturowego w temperaturze 800 i 900°C. Stopy bazowe oraz finalny utleniano izotermicznie w wybranych temperaturach przez 100 godzin w piecu laboratoryjnym. Następnie oceniono produkty utleniania metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz przez obserwację w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM). Przeprowadzone testy wykazały, że stopy bezwolframowe wykazują gorszą odporność na utlenianie w porównaniu ze stopami Co-Ni-Al-W. Po utlenieniu w 900°C wszystkie stopy były podatne na „łuszczenie” się tlenków. Zgorzelina składała się głównie ze złożonych tlenków na osnowie Co, w tym CoWO_4 , CoTa_2O_6 , $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, CoNb_2O_6 [38].

W latach 2018-2019 przedstawiono pierwsze wyniki badań mikrostruktury bezwolframowych stopów typu Co-Al-Mo-Nb oraz Co-Ni-Al-Mo-Nb wykonanych również z moim udziałem. Wyniki tych badań na stopach bazowych były motywacją do podjęcia badań stanu i zmian w mikrostrukturze nadstopów na osnowie kobaltu. Przedmiotem szczególnej uwagi stały się zagadnienia obejmujące zastąpienia dodatku wolframu w tych nadstopach, który tworzy z kobaltem niepożądane i szkodliwe fazy Co_3W o strukturze typu D0_{19} . Duża zawartość wolframu stabilizuje fazę γ' , zwiększając jednak gęstość, co czyni te stopy mało atrakcyjnymi w obszarach, gdzie stosunek wytrzymałości do gęstości jest czynnikiem krytycznym. Dlatego też podjęto prace nad rozwojem bezwolframowych nadstopów kobaltu o podobnej dwufazowej strukturze typu γ - γ' [39-40].

W kolejnej pracy grupa badawcza zaczęła się zajmować doбором parametrów obróbki cieplnej dla stopów typu Co-(Ni)-Al-Mo-Nb. Analizę przeprowadzono na różnych etapach procesu obróbki cieplnej. Analizę termiczną (DTA) wykorzystano do określenia charakterystycznych temperatur związanych ze zmianami

mikrostrukturalnymi. Przede wszystkim przeprowadzono analizę DTA w celu dokładnego zbadania stopów odlewniczych w zakresie temperatur 40–1500°C. Wyniki pokazały efekty termiczne związane z topnieniem i przemianami porządek - nieporządek. Zakres temperatur obróbki cieplnej przesycań badanych stopów wynosił 1200-1250°C przy czasie trwania 5 godzin. Przeanalizowano również mikrostrukturę stopów otrzymaną po procesie przesycań. Następnie próbki poddano dalszej analizie termicznej, oraz doboru temperatury starzenia umożliwiającej wydzielenie się fazy γ' o ogólnym wzorze $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{X})$. Wykonano pięć wariantów starzenia w zakresie temperatury 800-1000°C z krokiem co 50°C [41]. Badania te miały na celu dokonanie doboru najlepszych wariantów obróbki cieplnej, również do mojej rozprawy doktorskiej.

W 2016 roku grupa badawcza pod przewodnictwem prof. Davida N. Seidmana oraz Davida C. Dunanda z Northwestern University, jako pierwsza zajmowała się zagadnieniem pełzania nadstopów bezwolframowych na osnowie kobaltu. Badany przez tę grupę badawczą stop typu Co-30Ni-9,9Al-5,1Mo-1,9Nb, na początku został poddany różnym wariantom starzenia w temperaturze 1173 K (900°C), aby uzyskać spójną mikrostrukturę γ - γ' . Stwierdzono, że faza γ' o kształcie kuboidalnym zaczyna wydzielać się z mikrostruktury już po czasie starzenia 50 godzin. Natomiast po czasie 200 godzin zaczyna tworzyć się gruboziarnista mikrostruktura z wydłużonymi prostopadłościennymi wydzieleniami tej fazy. Po starzeniu przez 1000 godzin w temperaturze 1173 K (900°C), ujawniono, że udział objętościowy wydzieleni zmniejsza się z 50 do 25%. Natomiast długość cząstek wzrasta od 220 do 1400 nm pomiędzy 50 a 1000 godzin starzenia. Natomiast próby pełzania dla stopu Co-30Ni-9,9Al-5,1Mo-1,9Nb po starzeniu w temperaturze 1173 K (900°C) przez 200 godzin przeprowadzone w temperaturze 1123 K (850°C) przy identycznym naprężeniu badania uległy zerwaniu po 97 i 664 godzinach, przy odpowiednio z wydłużeniem 8.3 i 7.0%. Pęknięcia na przelomach po zerwaniu obserwowano wzdłuż płaszczyzny bocznej i poprzecznej, co wskazuje na międzykrystaliczny charakter przelomu. Wyniki tych prób pełzania są porównywalne do uzyskanych dla podstawowego nadstopu na osnowie kobaltu, typu Co-9Al-9W zawierającego wolfram [42].

W 2019 roku David C. Dunand opublikował wyniki badań wpływu dodatków stopowych Al, Ti oraz Cr na mikrostrukturę bezwolframowych stopów na osnowie

kobaltu typu Co-Ta-V, w tym stopu Co-6Ta-6V (% at.), z metastabilną fazą γ' o wzorze $\text{Co}_3(\text{Ta}_{0,76}\text{V}_{0,24})$, która powstała po procesie starzenia. Badał także trójskładnikowy stop, w którym Ta i V zostały częściowo zastąpione przez Al i Ti, o składzie Co-6Al-3Ta-3V z mikrostrukturą typu γ - γ' , w której wydzielenia typu γ' , są stabilne przez 168 godzin w temperaturze 850 i 900°C, bez wytrącania dodatkowych faz. W kolejnym stopie zastąpiono 1% Al dodatkiem 1% Ti, w rezultacie wytworzono stop Co-5Al-3Ta-3V-1Ti, który nie wykazuje żadnych różnic w mikrostrukturze po procesie starzenia, w porównaniu ze stopem niezawierającym Ti. Wskazuje to, że taki dodatek Ti nie destabilizuje fazy γ' . W kolejnych dwóch stopach dodano 2% Ni, co również nie wpłynęło znacząco na mikrostrukturę badanych materiałów po procesie starzenia przez 168 godzin w temperaturze 850 i 900°C, w porównaniu do nadstopów bezniklowych. Daje to nadzieję na stworzenie nadstopów na osnowie kobaltu bez udziału niklu. Zbadano również stop z dodatkami 10% Ni i 0,04% B opisany wzorem Co-10Ni-5Al-3Ta-3V-2Ti-0,04B, który charakteryzuje się stabilną mikrostrukturą γ - γ' do 1000 godzin (6 tygodni) starzenia w temperaturze 850°C. Poza gruboziarnistymi wydzieleniami γ' w ziarnach lub na granicach ziaren nie występują inne fazy. Jest to bardzo znacząca poprawa w porównaniu do podstawowego stopu Co-6Ta-6V, w którym metastabilna faza γ' przekształcała się w C_{36} ($\text{Co}_3(\text{Ta}, \text{V})$) po zaledwie ok. 2-16 godzinach starzenia w temperaturze 900°C. Dodatek 4% Cr w stopie Co-10Ni-5Al-4Cr-3Ta-3V-2Ti-0,04B, powoduje niewielki wzrost udziału objętościowego fazy γ' przy jej niewielkim zmniejszeniu wielkości we wczesnym stadium (168 godzin). Przy dłuższym czasie starzenia wielkość i kształt wydzieleni γ' są nie do odróżnienia od tych ze stopu niezawierającego Cr [43].

W 2019 roku zespół naukowców z Northwestern University, opublikował wyniki badań zachowania się nadstopów na osnowie kobaltu z dodatkiem chromu i z niską zawartością wolframu w procesie pełzania. Do stopu bazowego Co-30Ni-7Al-4Ti-3Mo-2W-1Nb-1Ta-0,1B o strukturze γ - γ' , dodano Cr odpowiednio w ilości: 4, 8 i 12%. Stwierdzono, że chrom obniża temperaturę *solvus* (z 1129°C przy braku Cr) do 1075°C dla 12% Cr, niestety przekształca kuboidalne wydzielenia γ' w sferyczne, nie wpływając na skłonność do rozrostu ziaren (gruboziarnistość) (na podstawie modelu Lifshitz'a-Slyozov'a-Wagner'a). W stopie, który zawiera 4% Cr ujawniono dwufazową strukturę typu γ - γ' . Natomiast w stopie z dodatkiem 8% Cr stwierdzono występowanie

na granicach ziaren faz międzymetalicznych bogatych w molibden. W stopie z dodatkiem 12% Cr po procesie starzenia stwierdzono natomiast występowanie w obrębie ziarn rozległej fazy wtórnej. Ponadto stwierdzono, że uzyskanie zrównoważenia odporności na utlenianie i stabilności mikrostrukturalnej dla tej konkretnej serii stopów umożliwia optymalny dodatek chromu w wysokości 8%. Przeprowadzone próby pełzania dla tych stopów w temperaturze 850°C przy identycznym poziomie naprężeniu charakteryzowały się odpowiednio odkształceniem 14, 9 i 13%. Dwa stopy, z zawartością 4 i 8% Cr, wykazują dwukrotny spadek szybkości pełzania (przy stałym naprężeniu w 850°C) w porównaniu do stopu bazowego bez udziału Cr. Stwierdzono także obniżenie stopnia raftingu podczas pełzania, który przypisuje się zmniejszeniu niedopasowania sieci γ - γ' . Ta niewielka, ale znacząca poprawa odporności na pełzanie po dodaniu Cr jest obecna także w wolframowym stopie typu Co-9Al-9W-0,04B i jest zgodna z wynikami dla stopów typu Co-Al-W zawierających Ni. Wskazuje to, że dodatek Ni w wieloskładnikowym stopie na osnowie Co ma kluczowe znaczenie w zapobieganiu wszelkim szkodliwym wpływom Cr na odporność na pełzanie [44].

W ostatnim artykule w 2020 roku David C. Dunand zaprezentował całą rodzinę materiałów bazujących na stopie typu Co-Nb-V. Opracował sześć stopów, z coraz większą ilością dodatków stopowych: Cr, Ti, Al, uzyskując po raz pierwszy w historii nadstopy na osnowie kobaltu o strukturze γ - γ' , całkowicie pozbawione dodatków stopowych o dużej gęstości, takich jak Mo, Ta i W. Wykazują one dobrą odporność na pełzanie i utlenianie, przy zapewnieniu niskiej gęstości ($\sim 8,0 \text{ g/cm}^3$) [45].

W 2019 roku kolejny zespół badawczy pod kierunkiem Toshihiro Omori z Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan podjął próbę modyfikacji nadstopów na osnowie kobaltu w celu podwyższenia ich właściwości wytrzymałościowych. W nadstopach typu Co-Al-V ujawniono i potwierdzono istnienie trójskładnikowego wydzielenia typu γ' -L1₂ o wzorze Co₃(Al, V). Zaprojektowano stopy Co-5Al-14V-2X (X: Ti, Cr, Nb, Mo, Ta i W) oraz Co-xNi-8Al12V (x ¼ 10, 20, i 30), w których faza γ' -Co₃(Al, V) jest stabilna termodynamicznie do temperatury 900°C. Zbadano wpływ dodatków stopowych i wykazano, że Ti, Nb, Mo, Ta, W i Ni mają tendencję do tworzenia fazy γ' . Natomiast Cr ma tendencję do lokowania się w osnowie γ i jej wzmacniania. Temperatura *solvus*

γ' została znacznie podwyższona przez dodatek Ti, Nb, Ta i Ni. Stop 30Ni4Ta2Ti posiada bardzo wysoką temperaturę *solvus* γ' (mianowicie $1242 \pm 3^\circ\text{C}$), w połączeniu z niską gęstością ($8,46 \pm 0,08 \text{ g cm}^3$). Cechy te są porównywalne z nadstopem na osnowie niklu Mar-M-247. Ponadto nominalne i właściwe wartości granicy plastyczności otrzymanego stopu 30Ni4Ta2Ti w zakresie temperatur od 600 do 900°C zbliżone są również do wartości nadstopu Mar-M-247. Dwufazową mikrostrukturę γ - γ' w stopie 30Ni4Ta2Ti uzyskano w procesie walcowania na zimno z następnym wyżarzaniem w 900, 1000 i 1100°C przez 360 godzin. Wskazuje to, że faza γ' jest stabilna termodynamicznie w zakresie wysokich temperatur. Ta kombinacja cech sprawia, że nowatorskie nadstopy Co-Al-V są przydatne w zastosowaniach wysokotemperaturowych [46].

W kolejnym artykule japoński zespół przedstawił wyniki badań nadstopów na osnowie Co-Al-Ta bez zawartości W, Mo i V, ale zawierających Ni i Cr. Opracowany przez ten zespół stop Co-30Ni-12Al-4Ta-12Cr wykazuje bardzo dobre właściwości: wysoką temperaturę *solvus* (ponad 1152°C), niską gęstość ($8,38 \text{ g/cm}^3$), niskie niedopasowanie sieci γ - γ' (+0,33%) i niską szybkość wydzielania γ' ($1,95 \times 10^{-27} \text{ m/s}$ w 900°C). W wysokiej temperaturze, stop ten posiada również doskonałe właściwości mechaniczne, w porównaniu z innymi nadstopami na osnowie kobaltu zawierającymi chrom, ale niezawierającymi wolframu [47].

2.6. Charakterystyka wybranych bezwolframowych nadstopów kobaltu

2.6.1 Stopy Co-Al-Mo-Nb

Wytworzenie mikrostruktury γ - γ' w stopach Co-Al z dodatkiem W umożliwiło rozwój nowych stopów wysokotemperaturowych [12,13]. Podobnie jak w nadstopach na osnowie Ni-Al-Cr, umocnienie nadstopów na osnowie Co odbywa się przez koherentne wydzielanie uporządkowanej fazy $L1_2$ - γ' o wzorze stechiometrycznym $Co_3(Al, W)$ w osnowie o sieci RSC (γ). Parametr niedopasowania sieci γ - γ' w tych nadstopach jest dodatni [13,48]. Podejmowane są próby przewyciężenia wad związanych ze niestabilnością fazy γ' i wysoką gęstością ($> 9,5 \text{ g/cm}^3$) przy użyciu dodatków stopowych, takich jak Ni, Ti, Ta, Mo, Cr i V, co zostało szeroko przeanalizowane w pracach [13, 49–58].

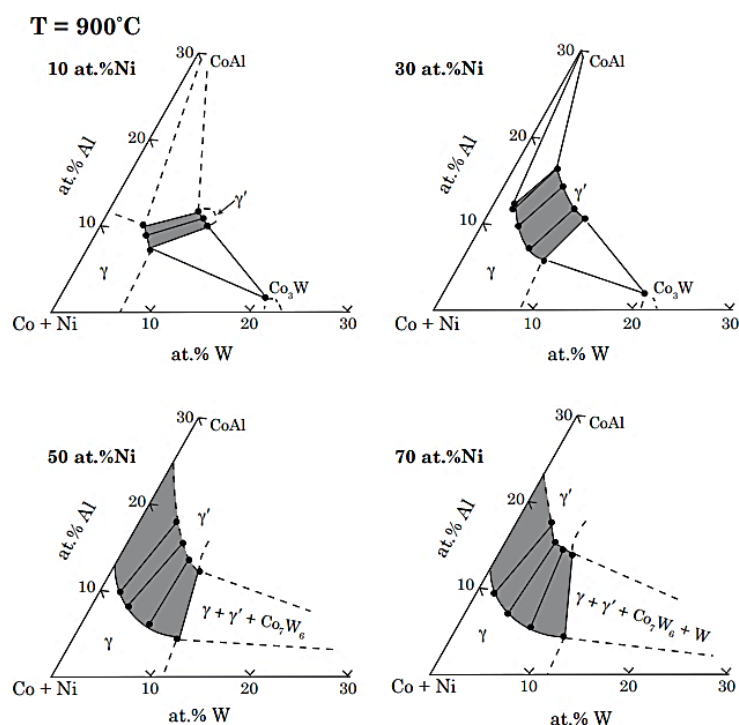
Dodatek wolframu (o gęstości $19,3 \text{ g/cm}^3$), do poziomu 25% masowych, odegrał zasadniczą rolę we wczesnym rozwoju nadstopów γ - γ' Co-Al-W i sądzono, że jest on niezbędny do uzyskania odpowiedniej stabilności mikrostruktury γ - γ' . Zmiana tego poglądu nastąpiła wraz z serią publikacji w 2015 roku, w których stwierdzono, że stabilność mikrostruktury γ - γ' w stopie Co-Al-Mo, bez udziału wolframu, można uzyskać przez dodanie niewielkiej ilości Nb lub Ta [19-20, 59]. Stopy te zostały nazwane stopami bezwolframowymi. Wyniki tych badań przyczyniły się do rozwoju nadstopów o niskich gęstościach ($7,8$ – $8,6 \text{ g/cm}^3$), o konkurencyjnych właściwościach mechanicznych w wysokich temperaturach, dużej stabilności fazy γ' oraz odporności na utlenianie.

W 2015 roku Makineni i inni [20] opublikowali wyniki prac nad stopem na osnowie Co o sieci RSC (γ), umocnionym uporządkowanymi wydzieleniami koherentnej fazy $L1_2$ - γ' bez dodatku wolframu. Zaproponowano stop Co-10Al-5Mo-2Nb o gęstości $8,36 \text{ g/cm}^3$, tj.: o $1,2 \text{ g/cm}^3$ niższej wartości, niż stop bazowy typu Co-8.8Al-9W. Analiza składu chemicznego ujawniła zwiększone stężenie Mo i Nb w fazie γ' w stosunku do osnowy γ , podczas gdy podział zawartości Al następuje równo między γ i γ' . Umacniająca, międzymetaliczna faza γ' w tym stopie o stechiometrycznym wzorze $Co_3(Al,Mo,Nb)$ i morfologii kuboidalnej, krystalizuje w uporządkowanej strukturze typu $L1_2$. Mikrostruktura stopu po procesie starzenia w temperaturze 800°C przez 2 godziny składa się z równomiernie zdyspersowanych wydzielen γ' (o rozmiarze

ok. 40 nm) o udziale objętościowym około 54%. Temperatura *solvus* γ' w stopie Co-10Al-5Mo-2Nb wynosiła 866°C i była niższa o 124°C niż w stopach typu Co-8,8Al-9W z udziałem wolframu. Dodatkowo, po starzeniu w 800°C powyżej 35 godzin mikrostruktura γ - γ' rozkłada się na fazy RSC γ -Co (o innym składzie niż osnowa pierwotna), uporządkowany B2-CoAl i uporządkowany $\text{Co}_3(\text{Nb}, \text{Mo})$ o sieci D0_{19} , co wskazuje na metastabilny charakter fazy $\text{L1}_2 \text{Co}_3(\text{Al}, \text{Mo}, \text{Nb})$ [60].

2.6.2 Stopy Co-Ni-Al-Mo-Nb

Shinagawa i in. [61-62] stwierdzili, że istnieje podobieństwo pomiędzy fazą γ' w nadstopach kobaltu np. $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$, a fazą γ' - Ni_3Al w nadstopach na osnowie niklu, dokładnie tak, jak istnieje podobieństwo pomiędzy osnową γ niklu oraz kobaltu. W szczególności stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości Ni rośnie temperatura *solvus* oraz zasięg występowania mikrostruktury γ - γ' (rys. 4). Można zauważyć, że gdy zawartość Ni wzrasta powyżej 50 % at., faza γ' wydziela się bez obecności wolframu. Wspomniano, że temperatura *solvus* rośnie wraz ze wzrostem zawartości wolframu, jak również to, że wolfram jest pierwiastkiem formującym fazę γ' . Wydzielenia fazy γ' występują w postaci kuboidalnej, co obserwuje się w stopach o niskiej zawartości Ni. Natomiast, gdy zawartość Ni wynosi ≥ 50 % at. wydzielenia fazy γ' z powodu zmniejszenia współczynnika niedopasowania sieci zmieniają swój kształt z prostopadłościennego na kulisty [61-62].



Rys.4. Diagramy fazowe pokazujące przekroje izotermiczne układu Co–Al–W z czterema różnymi zawartościami Ni (podstawione za Co) w 900°C , zacienione obszary pokazują występowanie mikrostruktury typu γ - γ' [61]

Spostrzeżenia wynikające z badań stopów typu Co-Al-W z dodatkiem niklu przeniesiono na stopy bezwolframowe. Co-Al-Mo-Nb. Zmniejszono zawartość Co i wprowadzono 30% at. Ni (w stopie Co-10Al-5Mo-2Nb), co podwyższa temperaturę *solvus* o 124°C (do 990°C) a po starzeniu w temperaturze 800°C zwiększa udział procentowy fazy γ' do 76%,. Ponadto dodatek Ni sprzyja powstawaniu mikrostruktury γ - γ' . Nikiel lokuje się w wydzieleniach fazy γ' zastępując Co i zwiększa lokowanie się aluminium w fazie γ' . Na podstawie analizy składu chemicznego ustalono, że faza γ' ma wzór stechiometryczny $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{Al}, \text{Mo}, \text{Nb})$. Współczynnik niedopasowania sieci γ - γ' oszacowano na $\sim 0,32$ [63-65]. Wzrost stężenia Al w γ' może być spowodowany silnym powinowactwem atomów Al do Ni w komórce elementarnej $L1_2$, ze względu na wyższą stabilność fazy Ni_3Al niż Co_3Al [59]. Ponieważ gęstość Ni jest zbliżona do Co, gęstość stopu pozostaje zbliżona do składu podstawowego. W stopie Co-12Al-2Ta, przy wzroście udziału objętościowego Ta do 8% at. i zastąpieniu Co przez 30% at. Ni, temperatura *solvus* γ' wzrasta o 238°C , osiągając wartość 1286°C [66]. Gęstość stopu wzrasta do $9,21 \text{ g/cm}^3$, ze względu na wyższą gęstość Ta ($16,6 \text{ g/cm}^3$). Przy 4 % at. Ta

gęstość zmniejsza się do 8,64 g/cm³ przy jednoczesnej redukcji temperatury *solvus* γ' do 1161°C.

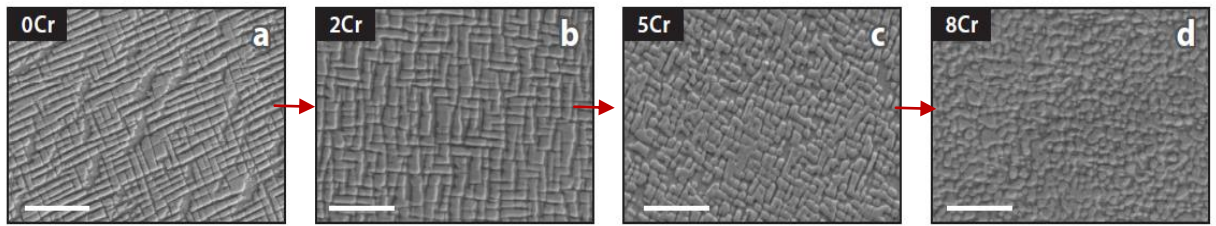
2.6.3 Stopy Co-Ni-Al-Cr-Mo-Nb

Klasyfikacja kształtu wydzielenia fazy γ' jest ważnym czynnikiem w optymalizacji procesu doboru składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej. Morfologia wydzieleni fazy γ' zależy od warunków obróbki cieplnej – starzenia, a następnie procesów wysokotemperaturowych [67-71]. Kształt wydzieleni fazy γ' często zmienia się, początkowo od kulistego, poprzez kuboidalny, aż do kształtu przypominającego pręcik, który tworzy się pod wpływem wysokich naprężeń zewnętrznych (rafting) [67,72-77]. Analiza kształtu γ' jest istotna dla rozwoju nowych stopów, gdzie występuje osiem lub więcej pierwiastków stopowych. Na fazy składowe stopów silnie wpływa współczynnik niedopasowania sieci i wynikające z niego właściwości wysokotemperaturowe [78]. Współczynnik niedopasowania sieci δ , zdefiniowano wzorem (1) [78-79]:

$$\delta = 2 \times \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \quad (1)$$

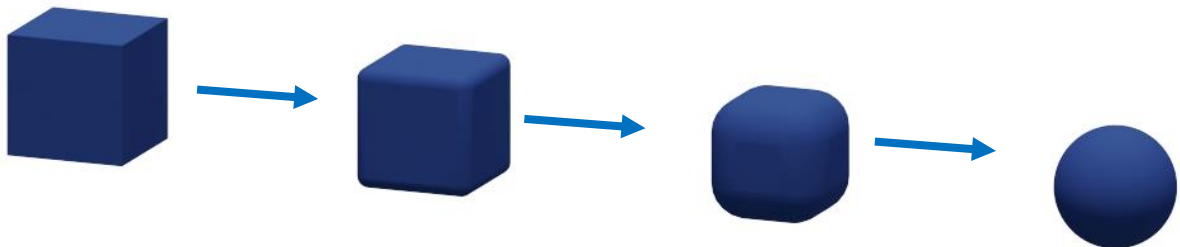
gdzie $a_{\gamma'}$ i a_{γ} to odpowiednio parametry sieci γ i γ' . Stopy o sferycznych wydzieleniach γ' wykazują prawie zerowe niedopasowanie sieci [78-80], co wskazuje, że $a_{\gamma'}$ jest w przybliżeniu równe a_{γ} . Gdy $a_{\gamma} > a_{\gamma'}$, stop posiada ujemny współczynnik niedopasowania sieci, natomiast dodatni, gdy $a_{\gamma} < a_{\gamma'}$ [79]. Różnorodność kształtów wydzieleni fazy γ' obserwuje się, gdy wielkość współczynnika niedopasowania sieci (δ), nie jest równa zero.

S.K. Makineni i inni. usystematyzowali wiedzę na temat zawartości procentowej Cr i jego wpływu na morfologię fazy γ' , poprzez metodyczne dodawanie Cr do nadstopu Co-30Ni-10Al-5Mo-2Ta-2Ti, o małej gęstości i prostopadłościennych wydzieleniach fazy γ' L1₂ (A₃B) [42]. Na rysunku 5 (a-d) przedstawiono zdjęcia z mikroskopu skaningowego (SEM), które pokazują zróżnicowanie mikrostruktury nadstopów na osnowie kobaltu o różnej zawartości Cr tj.: Cr-0, Cr-2, Cr-5, i Cr-8 % po procesie starzenia w temperaturze 900°C przez 50 godzin [81].



Rys. 5. Porównanie morfologii fazy γ' w stopie Co-30Ni-10Al-5Mo-2Ta-2Ti o różnej zawartości Cr tj: a) Cr-0, b) Cr-2, c) Cr-5, i d) Cr-8 z widoczną zmianą kształtu z kuboidalnego na sferyczny [81]

Schemat przekształcania się fazy γ' przedstawiony jest na rys.6. Wszystkie badane stopy charakteryzowały się typową dwufazową mikrostrukturą γ - γ' , o zmiennym kształcie wydzieleni fazy γ' przy rosnących zawartościach Cr. W stopie bez chromu (Cr-0%) kształt wydzieleni przypomina sześciąt, który stopniowo przechodzi w kształt kulisty dla stopu o zawartości Cr-8%. Zmierzony ułamek objętościowy wydzieleni fazy γ' w stopie Cr-0% wynosił ~62%, podczas gdy dla stopu Cr-2% wartość ta wzrosła do ~67%.



Rys.6 . Schemat przekształcania się fazy γ' z idealnie sześciennego do sferycznego

Zmniejszenie niedopasowania sieci struktury o wydzieleniach sześciennych (kuboidalnych) wynika z trzech czynników [81]:

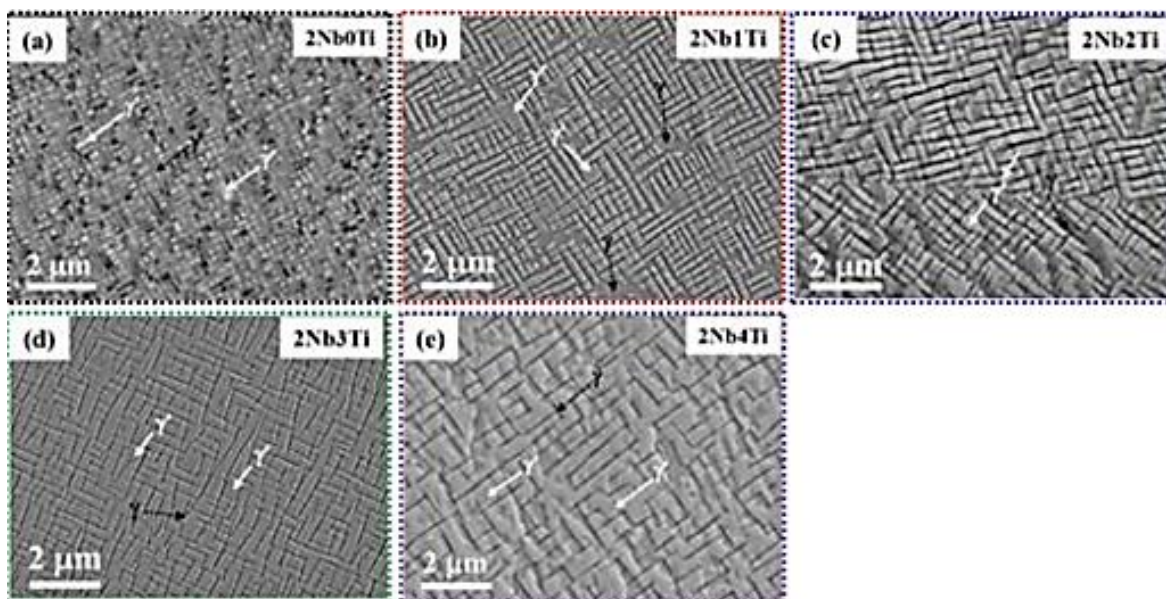
- 1) silnego lokowania się (umiejscowienia) większych atomów Cr w osnowie stopu γ ,
- 2) występowania Cr w miejscu B w A_3B w strukturze $L1_2$,
- 3) odwrócenia lokowania się większych atomów Mo z osnowy γ do fazy γ' .

2.6.4 Stopy Co-Ni-Al-Mo-Nb-Ti

Spośród wszystkich dodatków stopowych, Ti wzbudził największe zainteresowanie ze względu na jego silną skłonność do stabilizacji fazy γ' . Podobnie jak w układzie Ni-Al, układ binarny Co-Ti wykazuje obszar występowania fazy Co_3Ti [82-83]. Obliczenia Makineni`ego i innych wykazały, że dodatek Ti zwiększa stabilność wydzielen fazy γ' . Te prognozy zostały potwierdzone przez szczegółowe badania eksperymentalne, które wykazały, że dodatek 2% at. Ti podwyższa temperaturę *solvus* o ponad 50°C zarówno w stopie Co-Al-W, jak i Co-Al-Mo-Nb-Ta [45-48]. Ten wzrost temperatury *solvus* przypisano występowaniu Ti w fazie γ' . Ostatnio wykazano, że dodatek Ti również podnosi stabilność mikrostrukturalną γ - γ' w nadstopach na osnowie Co-Al bez dodatków Mo i W, w czasie trwania procesu starzenia w temperaturze 900°C do 1000 godzin [84-87].

Jednak pomimo wielu zalet, przy większych zawartościach (poza pewną granicą) Ti sprzyja tworzeniu się w pobliżu granic ziaren szkodliwych faz, takich jak $\text{Co}_2(\text{Al}, \text{Ti})$ [88-89]. Nie są one spójne z osnową i wpływają negatywnie na właściwości mechaniczne w wysokich temperaturach. Dlatego w procesie kształtowania nadstopów, ważne jest określenie optymalnej zawartości Ti. Stop o składzie Co-30Ni-10Al-5Mo-2Nb może być dobrą bazą do zbadania wpływu dodatku Ti, ponieważ wykazuje dobrą kombinację temperatury *solvus* 990°C i małej gęstości 8,38 g/cm³ [90]. Na podstawie danych literaturowych na temat stopu Co-30Ni-10Al-5Mo-2Nb, ustalono, że następnym kluczowym dodatkiem stopowym wymagającym zbadania w ramach pracy doktorskiej powinien być Ti. Poza tym brak wolframu zapewnia łatwość obróbki cieplnej i homogenizacji.

Chattopadhyay i inni przeprowadzili wnikliwe badania dotyczące określenia najbardziej odpowiedniej ilości tytanu w nadstopach na osnowie kobaltu. Badania prowadzono nad stopem Co-30Ni-10Al-5Mo-2Nb-xTi (gdzie: x = 0, 1, 2, 3 i 4% at.) [91]. Na rysunku 7 (a-e) przedstawiono zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) stopów 2Nb0Ti, 2Nb1Ti, 2Nb2Ti, 2Nb3Ti i 2Nb4Ti po procesie starzenia w temperaturze 900°C przez 50 godzin. Wszystkie obrazy pokazują dwufazową mikrostrukturę, która jest przybliżona do mikrostruktury γ - γ' , jaka występuje w nadstopach niklu [20,92-95].



Rys.7. Obrazy mikrostruktury wykonane metodą mikroskopii skaningowej (SEM), nadstopów na osnowie kobaltu o różnej zawartości Ti tj: Ti-0, Ti r-1, Ti -2, Ti-3 i Ti-4 [91]

2.6.5 Stopy Co-Ni-Al-Mo-Nb-V

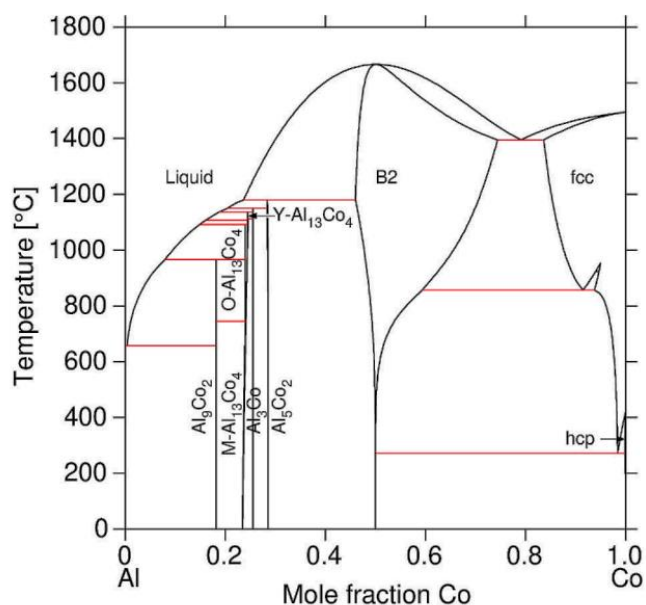
Kolejnym istotnym dodatkiem stopowym jest wanad. Wanad jest pierwiastkiem wysokotopliwym o niskiej gęstości, podatnym do tworzenia fazy γ' w nadstopach kobaltu [96]. Literatura sugeruje, że istnieje uporządkowana, metastabilna faza $L1_2$ o wzorze stechiometrycznym Co_3V stabilna w wysokich temperaturach [97]. Istnieją też pozycje literaturowe, które wskazują na wykorzystanie dodatku V do układu Co-Ti [98], Co-Al [99], Co-Ta [100] i Co-Nb [100] w celu stabilizacji fazy γ' tj.: $Co_3(Ti, V)$, $Co_3(Al, V)$, $Co_3(Ta_{0,76}V_{0,24})$ i $Co_3(Nb_{0,81}V_{0,19})$ w stopach bazowych typu Co-Ti-V, Co-Al-V, Co-Ta-V i Co-Nb-V.

Chattopadhyay, Makineni i inni prowadzili badania nad określeniem pożądanej zawartości wanadu w nadstopach kobaltu typu Co-Al-Mo-Nb przy równoczesnym obniżeniu udziału procentowego molibdenu. Z obliczeń gęstości stopu na podstawie wartości gęstości pierwiastków stopowych wynika, że zastąpienie 1 at.% Mo przez V powinno zmniejszyć gęstość stopu o $0,0422 \text{ g/cm}^3$ [101]. Wyniki wskazują też, że zastąpienie Mo przez V podwyższyło temperaturę *solvus* γ' bez znaczącego wpływu na

temperaturę *solidus* i *likwidus*. Stop Co–10Al–5V–2Nb wykazuje najwyższą temperaturę *solidus* 877°C. Ponadto, zastąpienie większego atomu Mo (139 pm) mniejszym atomem V (134 pm) zmniejsza parametry sieci zarówno w γ , jak i w γ' .

2.7. Układy równowagi fazowej Co-Al-X i występujące w nich fazy topologicznie

W wyniku przemian fazowych występujących w układzie kobalt- aluminium (rys. 8), w zależności od składu chemicznego stopu, powstają następujące fazy międzymetaliczne; Al_5Co_2 , Al_3Co , $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ i Al_9Co_2 , gdzie $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ składa się z trzech różnych faz M-, O- i Y- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ [102]. Fazy te znajdują się po stronie o większym stężeniu Al. Faza B2 - AlCo jest najbardziej stabilną fazą w układzie Al-Co. Topi się w temperaturze 1673°C [103], która to temperatura jest znacznie wyższa od temperatury topnienia jej poszczególnych składników. Dane dotyczące struktury krystalicznej Co-Al przedstawiono w tabeli 8.

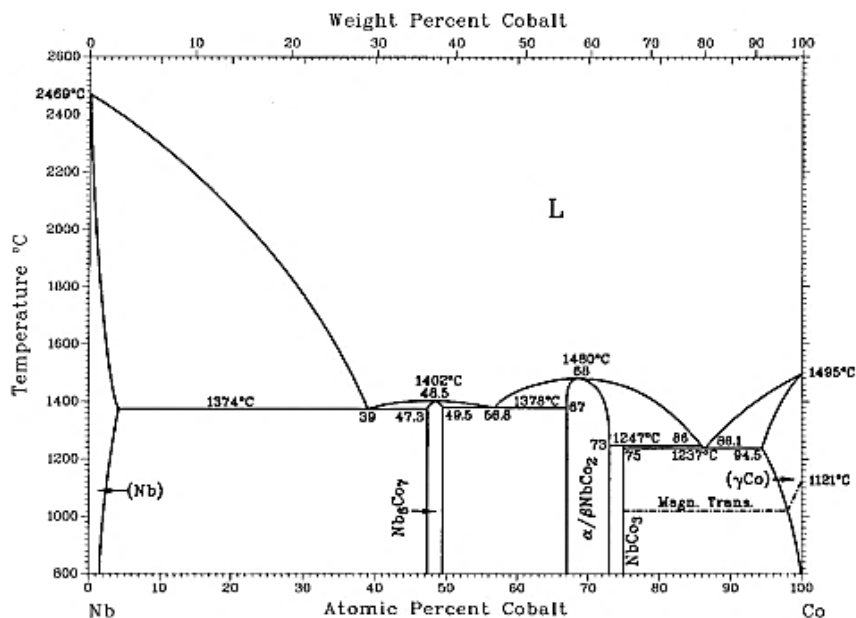


Rys. 8. Wykres równowagi fazowej Co-Al [104]

Tabela 8. Dane krystalograficzne i strukturalne dla faz w układzie Al-Co

Oznaczenie	Symbol	Prototyp	Grupa przestrzenna	Struktura	Model	Oznaczone w bazie danych
fcc	γ	Cu	Fm $\bar{3}m$ (225)	A1	(Al,Co,Mn) ₁ (Va) ₁	FCC_A1
Al ₉ Co ₂		Al ₉ Co ₂	P2 ₁ /c(014)	-	(Al) ₉ (Co) ₂	AL9CO2
Al ₁₃ Co ₄	M	Al ₁₃ Fe ₄	C2/M(012)	-	(Al) _{0,6275} (Co,Mn) _{0,235} (Al,V) _{0,1375}	M_AL13CO4
Al ₁₃ Co ₄	O	Al ₁₃ Co ₄	Pmn2 ₁ (031)	-	(Al) _{0,76} (Co) _{0,24}	O_AL13CO4
Al ₁₃ Co ₄	Y	Al ₁₃ Co ₄	C2/M (012)	-	(Al) _{0,755} (Co) _{0,245}	Y_AL13CO4
Al ₃ Co		Al ₃ Co	P2/m (010)	-	(Al) _{0,745} (Co) _{0,255}	AL3CO
Al ₅ Co ₂	ϕ	Al ₅ Co ₂	P6 ₃ /mmc (194)	D8 ₁₁	(Al) ₅ (Al,Co,Mn) ₂	AL5CO_D811
B2	β	CsCl	Fm $\bar{3}m$ (221)	B2	(Al,Co,Mn,V) _{0,5} (Al,Co,Mn,Va) _{0,5} (Va) ₃	B2_BCC

Podwójny diagram fazowy Co-Nb został zbadany przez J.K. Pargeter [105] (rys. 9). Układ Co-Nb wykazuje obecność tylko trzech faz pośrednich: Co₃Nb (λ_3), Co₂Nb (λ_2) i Co₆Nb₇ (μ_1).



Rys. 9. Wykres równowagi fazowej Co-Nb [105]

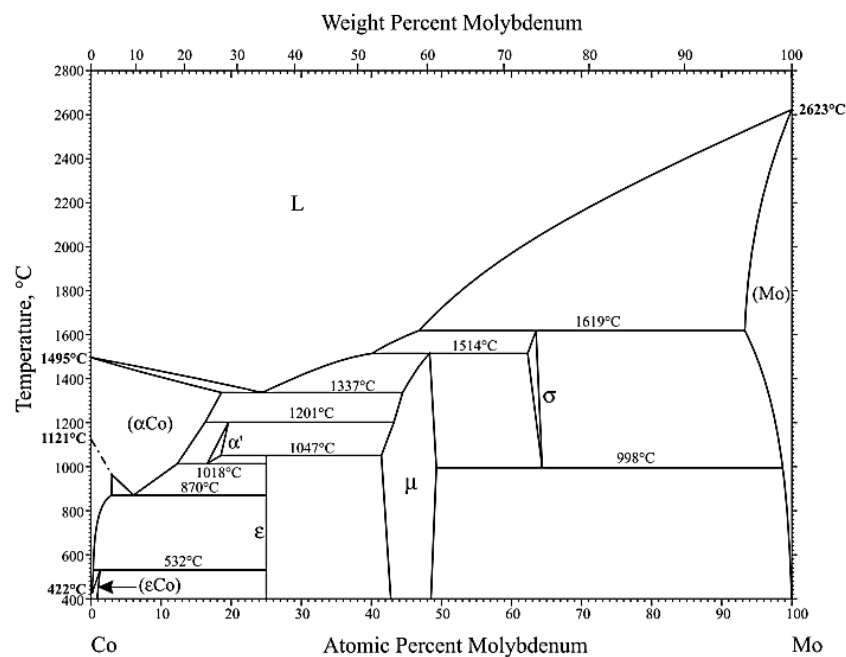
Fazy λ_3 i λ_2 to odpowiednio faza Laves'a, heksagonalna MgNi₂ (λ_3) i kuboidalna Cu₂Mg (λ_2). Obecność innych faz Laves'a nie została potwierdzona

w tym układzie. Fazy λ_2 topią się w temperaturze 1480°C, natomiast faza μ_1 w 1402°C. Faza λ_3 tworzy się w wyniku reakcji perytektycznej $L + \lambda_2 \leftrightarrow \lambda_3$ w 1247°C. Trzy reakcje eutektyczne $L \leftrightarrow \alpha + \mu_1$, $L \leftrightarrow \mu_1 + \lambda_2$ i $L \leftrightarrow \lambda_3 + \gamma$, występują w temperaturze 1374, 1378 i 1237°C. Fazy α o strukturze bcc i faza γ o strukturze fcc tworzą roztwory stałe Co w Nb i odpowiednio Nb w fcc γ Co (tabela 9).

Tabela 9. Dane krystalograficzne i strukturalne dla faz w układzie Nb-Co

Symbol	Skład	Prototyp	Grupa przestrzenna	Parametr sieci	
				a	c
α	(Nb),(W),(Nb,W)	W	$Im\bar{3}m$
γ	(γ Co)	Cu	$Fm\bar{3}m$
ε	(ε Co)	Mg	$P6_3/mcm$
λ_3	Co_3Nb	$MgNi_2$	$P6_3/mmc$	0,47407	1,5425
λ_2	Co_2Nb	Cu_2Mg	$Fd\bar{3}m$	0,6758	...
μ_1	Co_6Nb_7	Fe_7W_6	$R\bar{3}m$	0,492	2,628 (a)
κ	Co_3W	Ni_3Sn	$P6_3/mcm$	0,5130	0,4128
μ_2	Co_7W_6	Fe_7W_6	$R\bar{3}M$	0,4762	2,572 (a)

Wykres fazowy Co-Mo wg [106] został poprawiony przez autora A. Davydov w [107], korzystając z danych termodynamicznych z wielu źródeł. Ten diagram fazowy został zmodyfikowany przez tych samych autorów [108], jak pokazano na rys. 10. Dane dotyczące struktury krystalicznej Co-Mo przedstawiono w tabeli 10. W kontekście rozprawy, interesujące są fazy występują w zakresach temperatur: 500 – 900°C (ε – $CoMo_3$), 400 – 1495°C (μ - Co_7Mo_6), 998 – 1619°C (σ – Co_2Mo_3).



Rys. 10. Wykres równowagi fazowej Co-Mo [106]

Tabela 10. Dane krystalograficzne i strukturalne dla faz w układzie Mo-Co

Oznaczenie	Symbol	Prototyp	Grupa przestrzenna	Struktura
(γ Co)	γ	Cu	Fm $\bar{3}$ m	A1
(ϵ Co)	ϵ	Mg	P6 $_3$ /mcm	A3
α'	-	Mg	P6 $_3$ /mcm	A3
ϵ	-	Ni $_3$ Sn	P6 $_3$ /mcm	D0 $_{19}$
μ	-	Fe $_7$ W $_6$	R $\bar{3}$ m	D8 $_5$
σ	-	σ CrFe	P4 $_2$ /mnm	D8 $_b$
(Mo)	-	W	Im $\bar{3}$ m	A2

Dwie wersje diagramu fazowego Co-Cr pokazano na rys. 11 (a) [109-110] i (b) [106]. Układy a) i b) są takie same, rozważając następujące kwestie:

- powyżej 1300°C układ Co-Cr jest prostym systemem eutektycznym z reakcją eutektyczną, $L \leftrightarrow (Cr) + (\gamma Co)$, występującą w zakresie temperatur 1395-1397°C.
- w 1283°C, roztwór stały (Cr) przechodzi w następną kongruentną fazę σ .

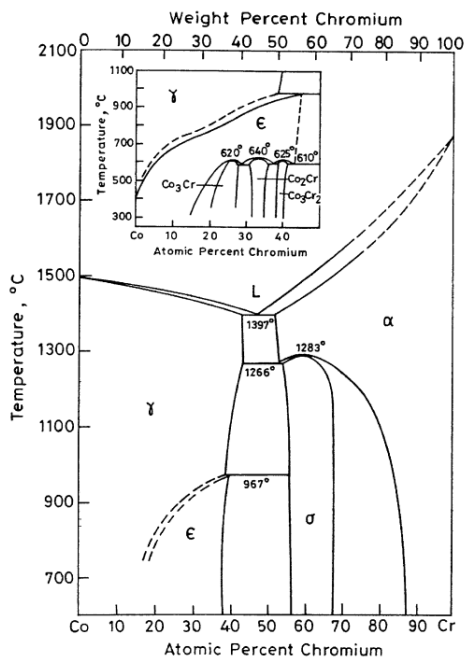
- reakcja eutektoidalna, $(Cr) \leftrightarrow \sigma + (\gamma Co)$, występuje w zakresie temperatur 1260-1266°C
- reakcja perytektoidalna $(\gamma Co) + \sigma \leftrightarrow (\epsilon Cr)$ występuje w temperaturze 967°C.

Niezgodności między ocenianymi diagramami pojawiają się w obszarze o składzie $< \sim 35$ at.% Cr w temperaturze poniżej $\sim 900^\circ C$ (rys. 11a), gdzie nie prowadzono szeroko rozwiniętych badań. Na rysunku 11 b), brak zgodności występuje w części układu bogatego w Co, gdzie ustalenie warunków równowagi jest trudne ponieważ transformacja $(\epsilon Co) \leftrightarrow (\gamma Co)$ jest powolna i skomplikowana przez rozległe błędy. Na rys. 11b), występuje przemiana ferromagnetyków na paramagnetyki $(\gamma_f Co) \leftrightarrow (\gamma_p Co)$, podobne zachowanie obserwuje się w innych układach, np. Co-V, Co-Mn [111-114]. Tą transformację traktuje się jako przemianę drugiego rzędu, zachodzącą wraz ze spadkiem temperatury i z obniżaniem się zawartości Cr. Zmniejszanie trwa do temperatury ok. $855^\circ C$ i w tej temperaturze przemiana zmienia się na przemianę pierwszorzędową. Rysunek 11 a) przedstawia istnienie trzech faz. Co_3Cr , Co_2Cr i Co_3Cr_2 , sugerowane przez [115] powstały odpowiednio w temperaturze 620, 640 i $625^\circ C$. Faza Co_3Cr potwierdzone przez [116], ale nie dokonano potwierdzenia o istnieniu pozostałych dwóch faz Co_2Cr i Co_3Cr_2 . w tabeli 11 zostało sporządzone dokładne zestawienie występujących faz.

Tabela 11. Dane krystalograficzne i strukturalne dla faz w układzie Cr-Co

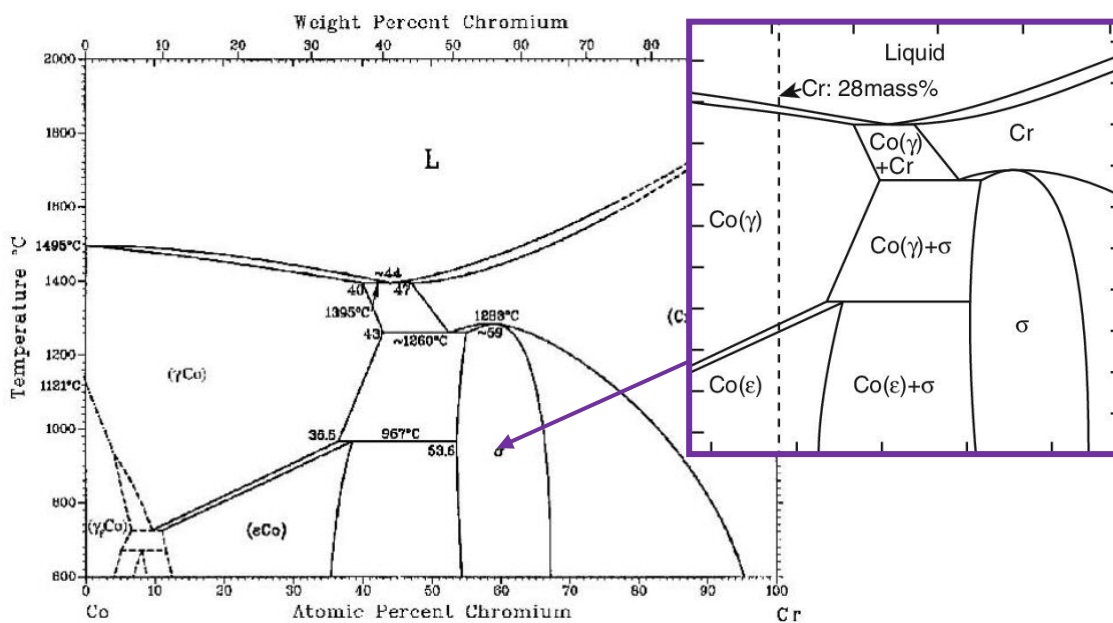
Symbol	Skład	Prototyp	Grupa przestrzenna	Parametr sieci	
				a	c
α	(Cr),(Ta)	W	$Im\bar{3}m$
γ	(γCo)	Cu	$Fm\bar{3}m$
ϵ	(ϵCo)	Mg	$P6_3/mcm$
σ	Co_7Cr_8	$\sigma CrFe$	$P4_2/mnm$	0,8758	0,4536
ξ	Co_3Cr_2
υ	Co_2Cr
π	Co_3Cr	Ni_3Sn	$P6_3/mcm$	0,5028	0,4034

a)



Rys. 11. Wykresy równowagi fazowej Co-Cr a) [109, 110]

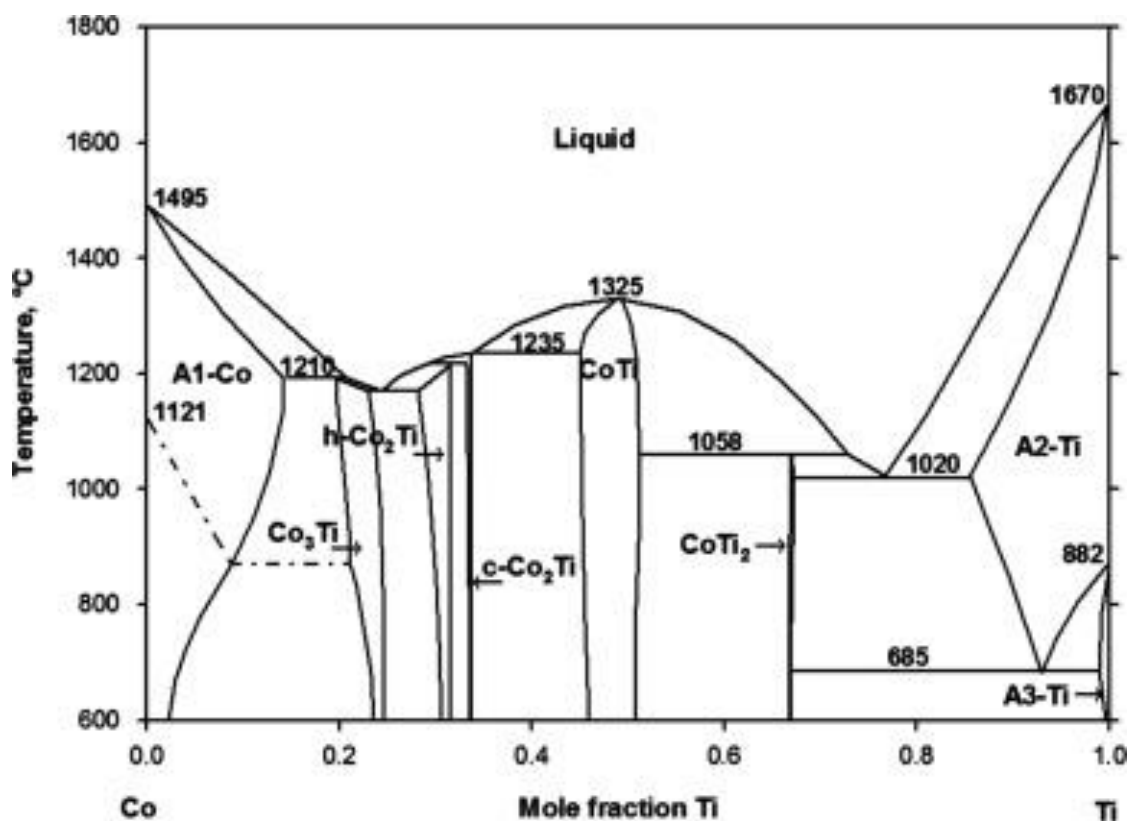
b)



Rys. 11. Wykresy równowagi fazowej Co-Cr a) [108, 109], b) [106]

Wykres fazowy Ti-Co przedstawiono na rys. 12 [106]. Równowagowy układ Ti-Co składa się z faz α Ti, β Ti, ϵ Co i α Co. Poza tym istnieją również cztery fazy: TiCo_3 (kuboidalna), TiCo_2 (heksagonalna), TiCo (kuboidalna) i Ti_2Co (kuboidalna) [117]. Przemiana A3-Co w A1-Co następuje w temperaturze 422°C .

Dodatek 1% Ti powoduje obniżenie temperatury przemiany z 422 do 395°C. Wydzielanie fazy $L1_2$ o strukturze wzorcowej $AuCu_3$ następuje perytektycznie w 1210°C przy zawartości Ti około 19%. Zostały zidentyfikowane dwie fazy Laves'a o wzorze stechiometrycznym $TiCo_2$: heksagonalna faza C36 o strukturze wzorcowej $MgNi_2$ przy małej zawartości tytanu około 30% oraz regularna C15 o strukturze wzorcowej $MgCu_2$ przy zawartości tytanu około 33,5%. Reakcje pomiędzy dwoma eutektykami i czterema perytektykami zachodzą w tym układzie odpowiednio w temperaturach 1020, 1170, 1058, 1235, 1190 i 1215°C [118]. Dane krystalograficzne i strukturalne dla faz w układzie Ti-Co zestawiono w tabeli 12 [106].



Rys. 12. Wykresy równowagi fazowej Co-Ti [106]

Tabela 12. Dane krystalograficzne i strukturalne dla faz w układzie Ti-Co

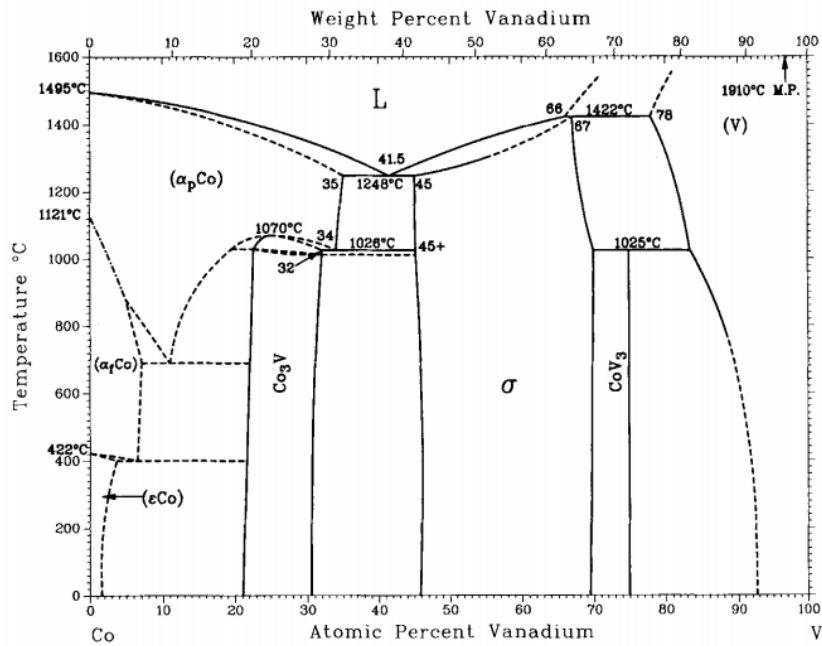
Oznaczenie	Prototyp	Grupa przestrzenna	Struktura
(β -Ti)	Mg	P6 ₃ /mmc	A3
(α -Ti)	W	Im $\bar{3}$ m	A2
Ti ₂ Co	Fe ₃ W ₃ C	Fd $\bar{3}$ m	E9 ₃
TiCo	CsCl	Pm $\bar{3}$ m	B2
TiCo ₂ (c)	MgCu ₂	Fd $\bar{3}$ m	C15
TiCo ₂ (h)	MgNi ₂	P6 ₃ /mmc	C36
TiCo ₃	CuAu ₃	Pm $\bar{3}$ m	L1 ₂
(ϵ Co)	Mg	P6 ₃ /mcm	A3
(α Co)	Cu	Fm $\bar{3}$ m	A1
w(a)	wMnTi	P6 ₃ /mmm	...
(α' Co)

Wczesne doniesienia dotyczące fragmentów diagramu fazowego Co-V obejmują prace nad transformacją alotropową Co [119], oraz nad końcową rozpuszczalnością V w (Co) [120], w fazie σ [121-126] i w fazie pośredniej bogatej w V [127]. Jednak jedynymi badaczami, którzy zaproponowali pełny wykres temperaturowy dla układu Co-V. byli Kfster i Schmid [128]. Temperatury i kompozycje związane z niezmiennymi reakcjami w układzie są wymienione w tabeli 13.

Główne cechy układu Co-V (rys. 13) wykazują podobieństwo jakościowe z układem Ni-V [129]. Dla obu układów istnieje podobieństwo w zakresie:

- transformacji pierwszego rzędu przy 25% V z wysokotemperaturowego, końcowego roztworu stałego do uporządkowanej struktury przejściowej;
- fazy σ o szerokim zakresie jednorodności w centralnej części układu, rozkładająca się perytektycznie,
- reakcji eutektycznej między fazą σ a końcowym roztworem bogatym w kobalt;
- fazy pośredniej ze strukturą typu Cr₃Si i stechiometrią blisko 75% at. V, która tworzy się przez reakcję perytektoidu między fazą σ i bogatym w V roztworem końcowym.

Nie ma jednak dowodów na obecność fazy w układzie Co-V ze stechiometrią przybliżoną do Co₂V, co odpowiada Ni₂V.



Rys. 13. Wykresy równowagi fazowej Co-V [106]

Tabela 13. Dane krystalograficzne i strukturalne dla faz w układzie V-Co

Oznaczenie	Prototyp	Grupa przestrzenna	Struktura
(γ Co)	Cu	Fm $\bar{3}$ m	A1
(ϵ Co)(b)	Mg	P6 $_3$ /mcm	A3
Co $_3$ V(hex)	Co $_3$ V	P $\bar{6}$ m2	...
Co $_3$ V(fcc)	AuCu $_3$	Pm $\bar{3}$ m	L1 $_2$
σ CoV	σ CrFe	P4 $_2$ /mnm	D8 $_b$
Co $_3$ V	Cr $_3$ Si	Pm $\bar{3}$ n	A15
(V)	W	Im $\bar{3}$ m	A2

2.8. Fazy występujące w nadstopach kobaltu umacnianych fazą L1 $_2$

Fazy topologicznie zwarcie wypełnione (TPC)

Są to najczęściej fazy typu μ , η , χ , σ (FeCr, FeCrMo, CrCo), fazy Laves'a itp. Występują one w postaci płytek lub igieł. Nie są korzystne, ponieważ obniżają właściwości plastyczne oraz zwiększają kruchość tych stopów. Skład nadstopów dobiera się tak, aby uniknąć tworzenia się tych wtórnych faz [15]. Podsumowani danych o powszechnie spotykanych fazach w nadstopach na osnowie kobaltu, niklu i żelaza zestawiono w tabeli 14 [130].

Tabela 14. Fazy występujące w nadstopach

Faza	Struktura krystaliczna	Wzór	Opis
γ'	FCC (L1 ₂)	Co ₃ (Al, X) (Co,Ni) ₃ Al(Ti)	Jest to główna faza umacniająca nadstopów na osnowie kobaltu, niklu i żelaza. Parametry sieci różnią się wielkością od sieci austenitu maksymalnie o 0,5%; kształt różni się od kulistego do sześciennego; rozmiar zmienia się w zależności od czasu starzenia i temperatury. Gdy niedopasowanie sieci γ - γ' jest wysokie, dłuższe starzenia powyżej 700 °C powoduje, wydzielenie niepożądanych faz η ((Ni,Co) ₃ Ti) lub δ ((Ni,Co) ₃ Nb)).
γ''	BCT (D0 ₂₂)	(Co,Ni) ₃ Nb	Główna faza umacniająca w stopie Inconel 718; faza γ'' jest koherentna z osnową; o okrągłym kształcie i orientacji [100]. Oczekiwana średnica wydzielenia to około 600 Å, grubość około 50 do 90 Å). Badania na Transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM), wykazują że fazę γ'' można tylko wykryć przy użyciu pola ciemnego, ponieważ generuje refleksy charakterystyczne.
η	HPC (D0 ₂₄)	(Co,Ni) ₃ Ti (nie rozpuszczalna dla innych elementów) (Co,Ni) ₃ Nb	Występuje w nadstopach na osnowie żelaza, niklu i kobaltu z wysoką zawartością tytanu/aluminium oraz po przedłużonej; może wydzielać się w postaci komórkowej lub wewnątrzgranularnie jako płytki iglaste we wzorze Widmanstätten.
δ	Ortorombowa D0 _a	(Co,Ni) ₃ Nb	Obserwowana w przestarzonym stopie Inconel 718; ma iglasty kształt gdy, powstaje w temperaturach między 815 a 980 °C; wewnątrzkrystaliczne w wysokich temperaturach starzenia.
σ	Tetragonalna D8 _b	FeCr, FeCrMo, CrCo	Najczęściej obserwowane w nadstopach na osnowie żelazo-nikiel i kobaltu, rzadziej w stopach na osnowie niklu; o nieregularnym, globularnym kształcie, często wydłużonym; tworzy się po przedłużonym starzeniu w temperaturach między 540 a 980 °C.
Laves	Heksagonalna C14, C36 Cubic C15	Fe ₂ Nb, Co ₂ Ti, Fe ₂ Ti	Najczęściej występuje w nadstopach na osnowie żelaza i kobaltu; zwykle ma kształt globularny, wydłużony lub po długotrwałym starzeniu kształtem przypomina płytki.
μ	Romboedryczna D8 ₅	(Fe,Co) ₇ (Mo, W) ₆	Zwykle obserwowana w stopach o dużej zawartości molibdenu lub wolframu; tworzy się jako gruboziarniste, nieregularne płytki Widmanstätten; formuje się w wysokich temperaturach.
χ	Heksagonalna D0 ₁₉	Co ₃ W	-
β	kubiczna B2	CoAl	-
α/ϵ	kubiczny fcc /heksagonalny A1/A3	Co	-
-	Kubiczny bcc A2	Co	Faza metastabilna

Negatywna rola faz topologicznie zwartych, decydująca o przyspieszonej degradacji strukturalnej nadstopów niklu, była motywacją rozwoju metodologii prognozowania tworzenia się związków tego typu. Punktem wyjściowym były obserwacje związane z negatywnym wpływem fazy σ na wytrzymałość na pełzanie stopu IN-100 [131]. Zastosowane metody predykcji bazowały na zrozumieniu czynników strukturalnych wpływających na stabilność faz TCP, które to wywnioskowano z układów potrójnych i poczwórnych. Dotyczyło to zwłaszcza stężenia elektronów walencyjnych [132-136], oraz dziur elektronowych na podpowłoce $d - N_h$ [137]. Kolejnym czynnikiem determinującym stabilność faz TCP okazała się być różnica wielkości średnic atomowych [138,139].

Pierwsze kompleksowe podejście do predykcji faz TCP na bazie gęstości pustek elektronowych przedstawiono w pracach [140,141] – określono je akronimem PHACOMP. Metodologia ta nie w pełni spełniła oczekiwania, gdyż nie zależała od typu prognozowanych faz oraz rodzaju układu stopowego [142]. Dlatego zastąpiono ją jednoparametrową metodą newPHACOMP, w której koncentrację pustek elektronowych zastąpiono średnią energią orbitala d , która uwzględniała już wpływ temperatury. Dokładność tych predykcji była jednak również niezadowalająca [143,144]. Kolejnym stadium rozwoju omawianych metod predykcji faz TCP było wprowadzenie metody dwuparametrowej, w której obok koncentracji pustek na orbitalu d , uwzględniono również różnice w wielkości atomów [145]. Proponowano również rozwiązania bazujące na innych koordynatach. Lecz ich zastosowanie było bardzo ograniczone [146-149].

W pracy [150] zaproponowano metodę map struktury bazującą na dwóch koordynatach, pozwalającą na analizę systemów wieloskładnikowych i predykcję różnego typu faz TCP. Pierwszą z koordynat to średnie stężenie elektronów, natomiast drugą średnia wartość różnicy wielkości atomów (odpowiednio oznaczanych jako $(\bar{N}, \overline{\Delta V/V})$).

3. Podsumowanie części literaturowej

Przeprowadzona analiza literaturowa wykazała, że stopy kobaltu umacniane fazą L_{12} są materiałem nowym na światowym rynku badawczym i praktycznie brak jest systematycznych badań w wielu obszarach dotyczących technologii ich wytwarzania, charakterystyki struktury pierwotnej, doboru parametrów obróbki cieplnej, charakterystyki mikrostrukturalnej w stanie po przesycaniu i starzeniu oraz charakterystyki ich właściwości użytkowych, zarówno w temperaturze otoczenia jak i w wysokiej temperaturze. Istnieje szereg publikacji, które rozwiązują te zagadnienia w odniesieniu do poszczególnych stopów, jednakże w wielu przypadkach są one sprzeczne i dość powierzchownie opisane. Dlatego koniecznym jest przeprowadzenie systematycznych badań w każdym z omawianym obszarów badawczych. Dotyczy to zarówno stopów wolframowych, które są najlepiej przebadaną grupą tych materiałów, jak również stopów bezwolframowych i bezaluminiowych. Dlatego przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej są badania obejmujące w swym zakresie stworzenie charakterystyk struktury pierwotnej stopów bezwolframowych z dodatkiem głównych składników takich jak molibden, niob i nikiel oraz chrom i tytan. Głównym zagadnieniem badawczym, którego rozwiązaniu poświęcona jest dysertacja to identyfikacja składu fazowego związków typu TPC generowanych w przestrzeniach międzydendrytycznych podczas procesu krystalizacji za pomocą symulacji CALPHAD oraz z użyciem dwuwymiarowych map struktury. Weryfikację uzyskanych wyników postanowiono przeprowadzić stosując klasyczne metody mikroskopii transmisyjnej z wykorzystaniem dyfrakcji elektronowych w identyfikacji występujących faz. Natomiast jako drugi istotny element w pracy przyjęty do realizacji uznano wyznaczenie i dobór parametrów obróbki cieplnej stopów będących przedmiotem badań tj. przesycania i starzenia, oraz stworzenie charakterystyki mikrostrukturalnej tych stopów w stanie po starzeniu. Ponadto jako cel do osiągnięcia na podstawie przeprowadzonych badań przyjęto określenie roli pierwiastków stopowych w kreowaniu właściwości wytrzymałościowych stopów typu Co-(Ni)-Al-Mo-Nb.

II. Badania własne

4. Cel i teza pracy

Przeprowadzona analiza literaturowa zagadnienia wykazała brak systematycznych badań dotyczących stopów bezwolframowych z grupy Co-Al-Mo-Nb. Można znaleźć jedynie pojedyncze publikacje charakteryzujące wpływ głównych składników stopowych na mikrostrukturę i podstawowe właściwości tych stopów. Szczególnie widoczny jest brak systematycznych analiz określających rolę składników stopowych w obszarze formowania struktury pierwotnej omawianych materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem charakterystyki tworzonych faz, w tym faz topologicznie zwartych. Podobne braki można zidentyfikować w zakresie określenia optymalnych parametrów obróbki cieplnej, pozwalających na wytworzenie korzystnej dwufazowej struktury bazującej na austenitycznej osnowie kobaltu i umacniającej fazie $L1_2$. W związku z tym niniejsza praca stanowić miała chociaż częściowe uzupełnienie tych danych w zakresie stopów Co-Al-Mo-Nb modyfikowanych dodatkowo Ni, Cr i Ti.

Na podstawie przeglądu literaturowego i jego analizy sformułowano następującą tezę badawczą:

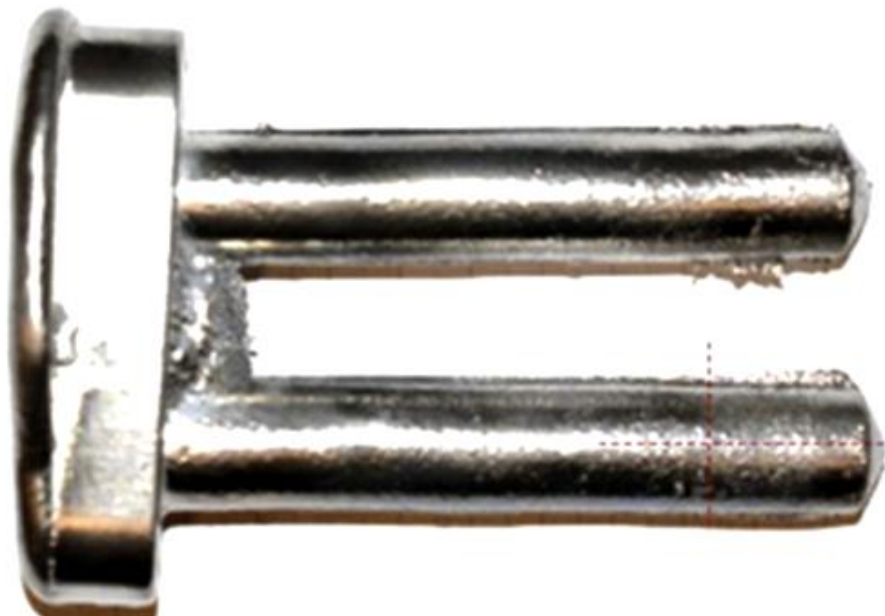
Wprowadzenie do stopu podstawowego Co-10Al-5Mo-2Nb dodatków stopowych w postaci niklu, chromu i tytanu będzie wpływać na wysokotemperaturowe właściwości użytkowe stopu poprzez zmianę temperatury solvus przemiany porządek-nieporządek i zmianę ilości i morfologii tworzącej się fazy umacniającej typu $L1_2$. Dobór odpowiednich parametrów obróbki cieplnej pozwoli na usunięcie ze struktury pierwotnej stopów faz topologicznie zwartych i uzyskanie korzystnej pod względem morfologicznym dwufazowej struktury typu $\gamma-\gamma'$.

Celem naukowym badań jest analiza wpływu poszczególnych składników stopowych na takie parametry jak: temperatura *solvus*, morfologia fazy umacniającej, oraz typ i morfologię wydzieleni faz topologicznie zwartych w strukturze pierwotnej stopów.

Celem użytkowym jest określenie optymalnych parametrów obróbki cieplnej wybranych stopów z grupy Co-(Ni)-Al-Mo-Nb-(Cr, Ti).

5. Materiał do badań

Materiał do badań stanowiły nadstopy na osnowie kobaltu: Co-Al-Mo-Nb, Co-Ni-Al-Mo-Nb, Co-Ni-Al-Cr-Mo-Nb i Co-Ni-Al-Mo-Nb-Ti, wytopione w próżniowym piecu indukcyjnym VSG 02 Balzery w tyglach Al_2O_3 osadzonych w cewce przy użyciu ręcznie zagęszczonego piasku formierskiego Konmix MAPI. Proces topienia przeprowadzono w atmosferze Ar (99,999%). Przed stopieniem komorę pieca trzykrotnie przemywano argonem. Ciśnienie wewnątrz pieca obniżono do wartości 10^{-3}Tr ($\sim 0,13\text{ Pa}$), a następnie komorę napełniono gazem do ciśnienia roboczego 600 Tr ($\sim 800\text{ hPa}$). Jako materiały wsadowe wykorzystano metale o wysokiej czystości, w których głównymi składnikami były: kobalt elektrolityczny (min. 99,98% Co), aluminium 3N8 (99,98% Al), molibden, niob, nikiel, chrom oraz tytan jakości technicznej. Kobalt i aluminium były bezpośrednio umieszczane w tyglu przed stopieniem, podczas gdy reszta pierwiastków stopowych była dodawana do ciekłego roztworu po jego homogenizacji (dozowanie podczas procesu topienia). Stop podstawowy stopiono w zakresie temperatur $1650\text{--}1750^\circ\text{C}$ w czasie około 10 minut. Następnie wytop wlewano w atmosferze argonu do zimnych form grafitowych, na pręty o wymiarach $\phi 20 \times 100\text{ mm}$ (kształt odlewu przedstawiono na rys. 14). Skład chemiczny odlanych prętów do badań zestawiono w tabeli 15.



Rys. 14. Widok przykładowego odlewu stopu

Tabela 15. Skład chemiczny materiałów do badań

Stop	Oznaczenie	Stężenia masowe pierwiastków [%]						
		Ni	Al	Mo	Nb	Cr	Ti	Co
<i>Co-Al-Mo-Nb</i>	Q^{Co}	-	9,09	5,80	3,87	-	-	81,24
<i>Co-Ni-Al-Mo-Nb</i>	Q_{Ni}^{Co}	22,24	8,77	5,28	3,85	-	-	59,86
<i>Co-Ni-Al-Cr-Mo-Nb</i>	Q_{Cr}^{Co}	21,28	8,51	4,89	3,80	10,44	-	51,08
<i>Co-Ni-Al-Mo-Nb-Ti</i>	Q_{Ti}^{Co}	20,61	8,82	4,76	3,18	-	1,55	61,08

Następnie na podstawie wyników termicznej analizy różnicowej (DTA), zostały opracowane parametry wielowariantowej obróbki cieplnej, które przedstawione w tabeli 16.

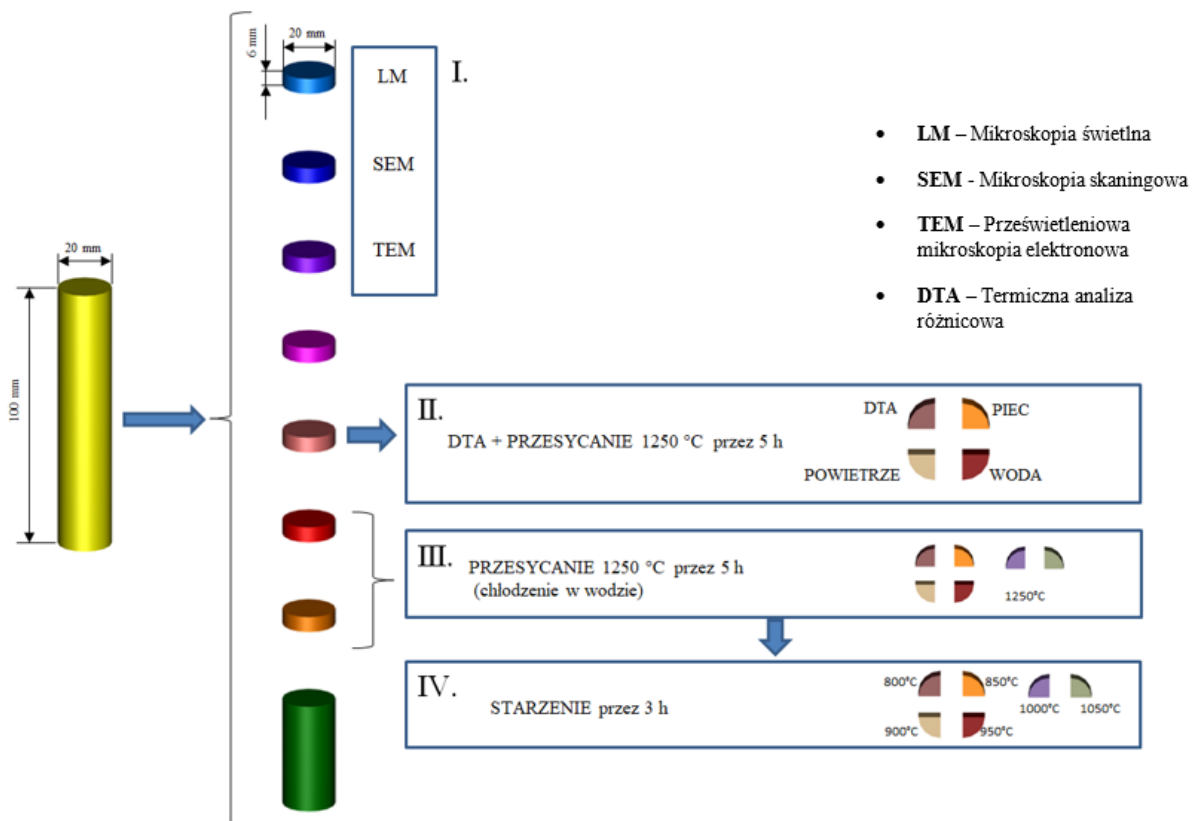
Tabela 16. Parametry obróbki cieplnej nadstopów na osnowie kobaltu

Stop	Proces przesycania		Proces starzenia	
	Temperatura [°C]	Czas [godziny]	Temperatura [°C]	Czas [godziny]
<i>Co-Al-Mo-Nb</i> <i>Co-Ni-Al-Mo-Nb</i> <i>Co-Ni-Al-Cr-Mo-Nb</i> <i>Co-Ni-Al-Mo-Nb-Ti</i>	1250	5	800	3
			850	3
			900	3
			950	3
			1000	3
			1050	3

Proces przesycania został przeprowadzony w temperaturze 1250°C przez 5 godzin w atmosferze azotu i wodoru, a następnie poszczególne próbki schłodzono do temperatury otoczenia w różnych warunkach: w wodzie, na powietrzu oraz z piecem. Celem przesycania było wprowadzenie do roztworu stałego jak największej ilości składników stopowych (wydzielań pierwotnych). Wymagało to, aby temperatura przesycania była wyższa od temperatury granicznej rozpuszczalności w roztworze stałym pierwiastków, z których zbudowane są wydzielenia. Próbki po procesie przesycania i chłodzenia w wodzie, zostały poddane starzeniu w temperaturze

odpowiednio 800, 850, 900, 950, 1000 i 1050°C w czasie 3 godzin. Próbkę po procesie starzenia chłodzono do temperatury otoczenia w spokojnym powietrzu. Celem tych procesów było uzyskanie struktury dwufazowej złożonej z osnowy kobaltowej oraz wydzielenia fazy L1₂.

Wytworzone pręty pocięto na próbki zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 15. Próbkę do badań stanowiły krążki o wymiarach ϕ 20 x 6 mm oraz ich części uzyskane poprzez cięcie krążków wzdłużnie do osi pręta. Reprezentatywne próbki w stanie wyjściowym i po poszczególnych wariantach obróbki cieplnej zostały przygotowane do badań mikrostrukturalnych.



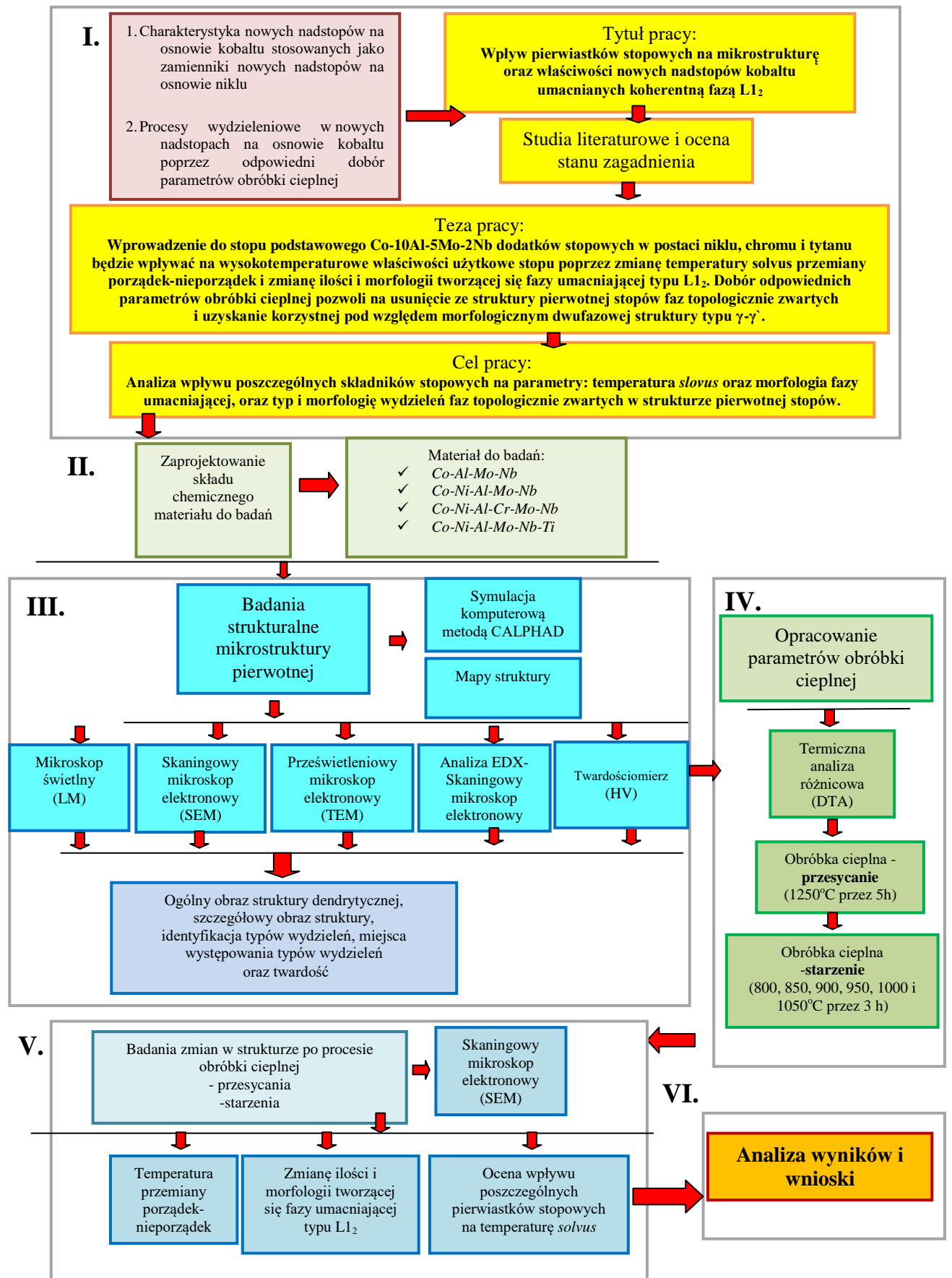
Rys. 15. Schemat przygotowania materiału badawczego (I przedstawia próbki do badań kontrolnych stanu wyjściowego(LM, SEM, TEM))

Badania mikrostruktury ukierunkowano na ocenę wpływu: dodatków stopowych tj. Ni, Cr i Ti, obróbki cieplnej na kształtowanie mikrostruktury stopów, na temperaturę przemiany porządek - nieporządek oraz morfologię fazy γ' .

6. Program badań

Program realizacji pracy przedstawiono w postaci graficznej na rys. 16. Tytuł rozprawy, teza oraz cele pracy są wynikiem przeprowadzonego studium literaturowego, dotyczącego wpływu wybranych dodatków stopowych na wytworzenie mikrostruktury γ - γ'

w bezwolframowych nadstopach na osnowie kobaltu, która powinna skutkować poprawą właściwości użytkowych nowych stopów wysokotemperaturowych (zakres I na schemacie). Pierwszym etapem badań własnych było zaprojektowanie składu chemicznego materiału do badań, wykonanie wytopów i przygotowanie zestawu próbek do badań mikroskopowych (zakres II). Zgodnie ze zdefiniowanym celem poznawczym przewidziano badania mikrostruktury wybranych stopów w stanie wyjściowym. Badania te miały na celu scharakteryzowanie ogólnego i szczegółowego obrazu struktury dendrytycznej, identyfikację typów wydzieleni oraz miejsc ich występowania w korelacji z twardością. Badania w tym zakresie realizowano w oparciu o symulacje procesu krystalizacji metodą CALPHAD oraz nową metodą map struktury. Wyniki te zostały zweryfikowane szczegółową oceną składu fazowego metodą obrazowania S/TEM (zakres III). Kolejny etap badań własnych obejmował opracowanie parametrów obróbki cieplnej z wykorzystaniem termicznej analizy różnicowej (DTA) oraz przeprowadzenie wielowariantowej obróbki cieplnej próbek (zakres IV). Po przeprowadzeniu obróbki cieplnej zostały wykonane badania mikrostrukturalne oraz ocena wpływu poszczególnych pierwiastków stopowych na temperaturę przemiany porządek - nieporządek i morfologię fazy γ' (zakres V). W ostatnim etapie pracy przeprowadzono analizę wyników oraz przedstawiono wnioski końcowe (zakres VI).



Rys. 16. Program badań własnych

7. Metodyka badań

Badania mikrostrukturalne

Mikroskopia świetlna (LM)

Wstępne badania mikrostruktury prowadzono za pomocą mikroskopu świetlnego OLYMPUS DSX500ix (LM), na poprzecznych, trawionych zglądach metalograficznych odlanych prętów. Zgłady te wykonano poprzez cięcie inkludowanie na gorąco oraz szlifowanie i polerowanie mechaniczne. Ostatnim etapem było trawienie w roztworze 15g FeCl₃, 150 ml HCl i 300 ml H₂O.

Mikroskopia skaningowa (SEM)

Badania mikrostruktury oraz składu chemicznego w mikroobszarach rozkładu pierwiastków, mapowanie pierwiastków i wstępną identyfikację typów wydzielen, przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM): Inspect F firmy FEI oraz wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) JSM-7200F firmy JEOL wyposażonych w detektor EDX.

Obserwacje mikrostruktury i rozkładu pierwiastków w badanych materiałach przeprowadzono, na zglądach metalograficznych. Proces trawienia zrealizowano dwoma sposobami. Do badań struktury pierwotnej zgłady trawiono chemicznie w roztworze wodnym o składzie: 15g FeCl₃, 150 ml HCl i 300 ml H₂O. Próbkę po procesie przesycania trawiono 3 częściami HCl i 1 częścią HNO₃ (woda królewska), natomiast po procesie starzenia, trawiono dwójako: elektrolitycznie w roztworze wodnym 50% HNO₃ oraz chemicznie tak samo jak strukturę pierwotną odczynnikami o składzie: 15g FeCl₃, 150 ml HCl i 300 ml H₂O.

Mikroskopia skaningowo-transmisyjna (S/TEM)

Próbki do badań w skaningowo- transmisyjnym mikroskopie elektronowym (S/TEM) stanowiły cienkie folie pobrane z odlewów analizowanych stopów o strukturze pierwotnej. Z odlanych prętów pobrano wycinki o grubości ok. 0,3÷0,4 mm, wykorzystując precyzyjną przecinarkę firmy Mecotame T210. W kolejnym etapie wycięto z nich krążki o średnicy 3 mm stosując praskę firmy Gatan Disc Puch 659. Krążki te pocieniano obustronnie na papierze ściernym SiC o gradacji P1000 do grubości ok. 80-100 μm. Następnie elektropolerowano je dwustronnie z wykorzystaniem

urządzenia Struers TenuPol-5 i elektrolitu Struers A6 do uzyskania perforacji. Parametry elektro polerowania dobierano każdorazowo przed rozpoczęciem procesu. Tak przygotowana próbkę poddano czyszczeniu plazmowemu wykorzystując urządzenie Gatan Model 950 Advanced Plasma System firmy Solaus.

Do badań wykorzystano wysokorozdzielczy skaningowo-transmisyjny mikroskop elektronowy TITAN 80-300 firmy FEI, wyposażony w polowe działło elektronowe XFEG z emiternem Schottky-ego, detektory BF, DF, HAADF, system skanowania STEM, filtr energii elektronów, korektor Cs oraz spektrometr dyspersji energii EDX.

Termiczna analiza różnicowa (DTA)

Termiczna analiza różnicowa (DTA) została wykonana na próbkach po procesie odlewania (struktura pierwotna) oraz po procesie przesycańia, przy użyciu analizatora termicznego Jupiter NETZSCH STA 449 F3. Zakres temperatur zawierała się w zakresie 40–1500°C podczas ogrzewania, natomiast szybkość chłodzenia wynosiła 20°C min⁻¹. Jako ośrodka odniesienia, użyto pustego tygla wykonanego z tlenku aluminium.

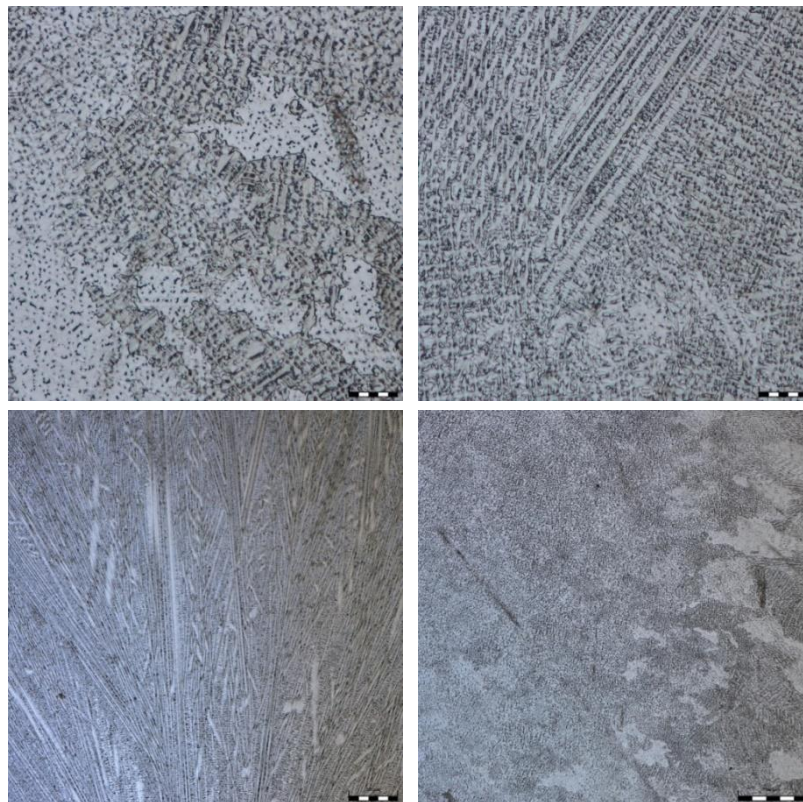
Pomiar twardości (HV)

Twardość zmierzono metodą Vickersa (HV10) z wykorzystaniem uniwersalnego twardościomierza Swiss Max 300. Pomiaru te wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2018-05.

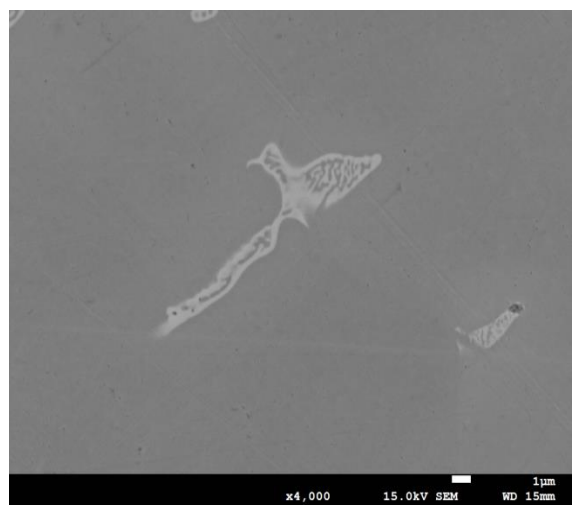
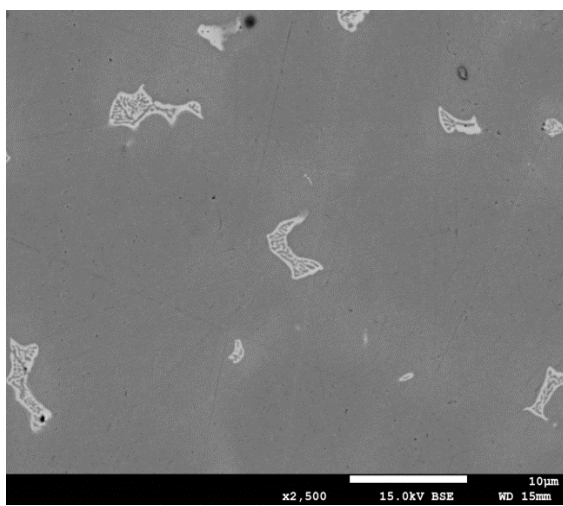
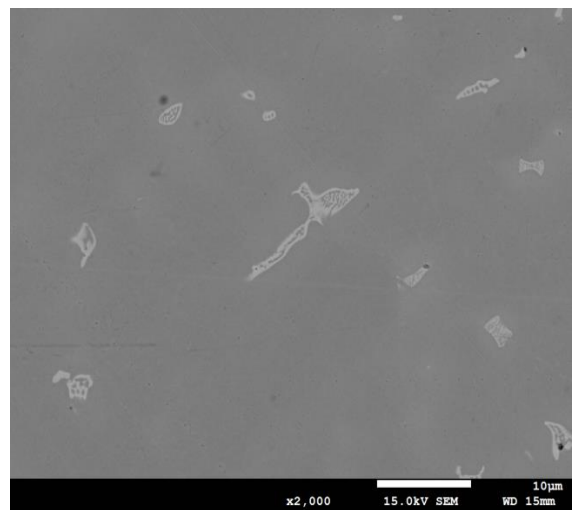
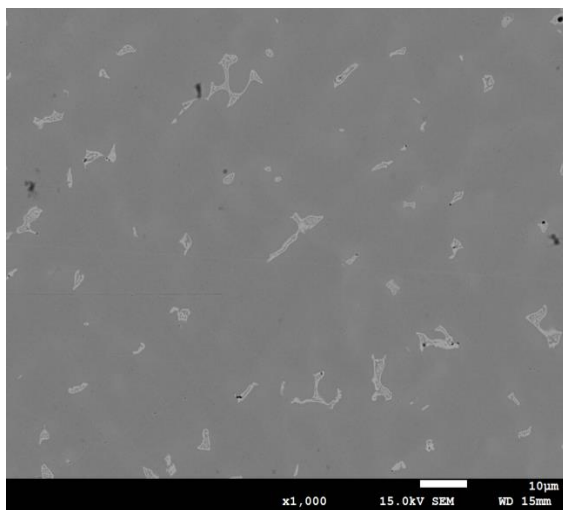
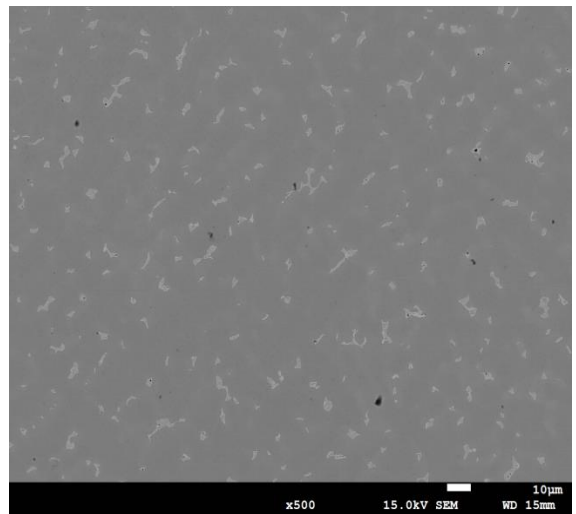
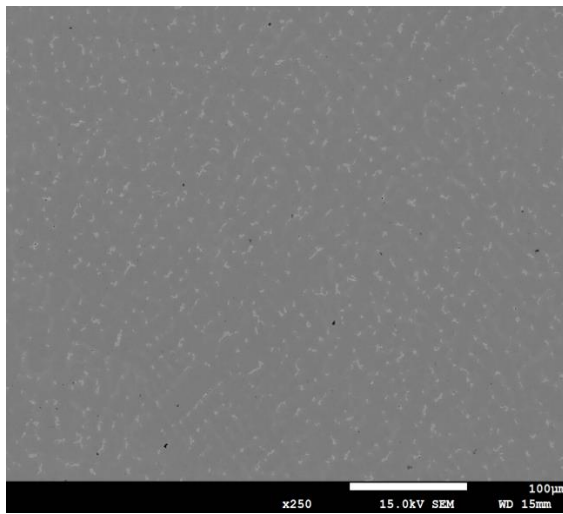
8. Wyniki badań i dyskusja

8.1 Struktura pierwotna stopu Co-10Al-5Mo-2Nb

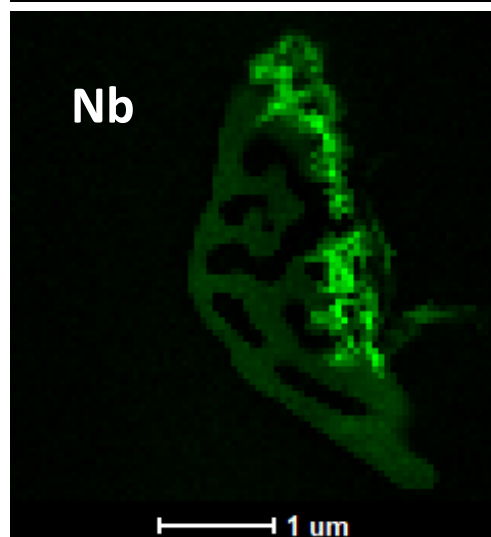
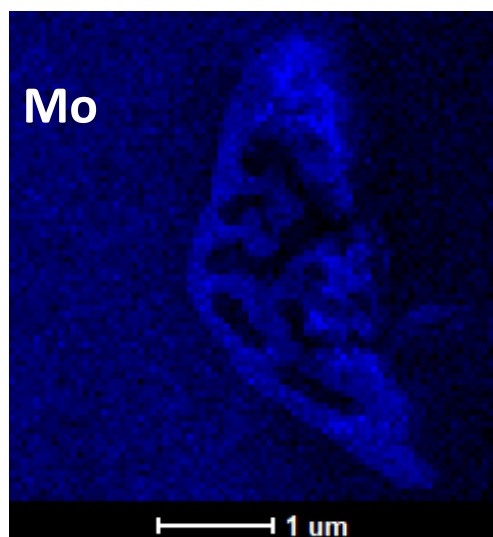
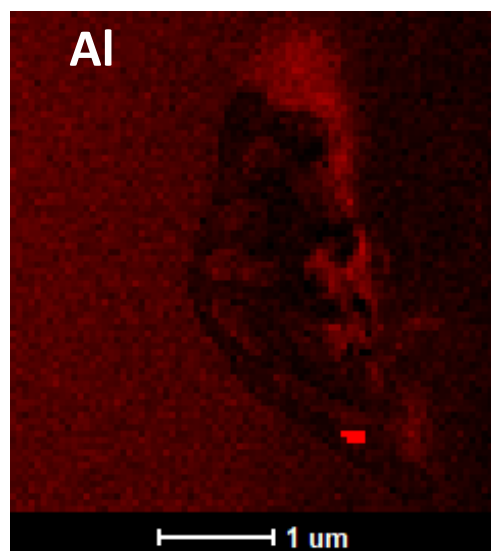
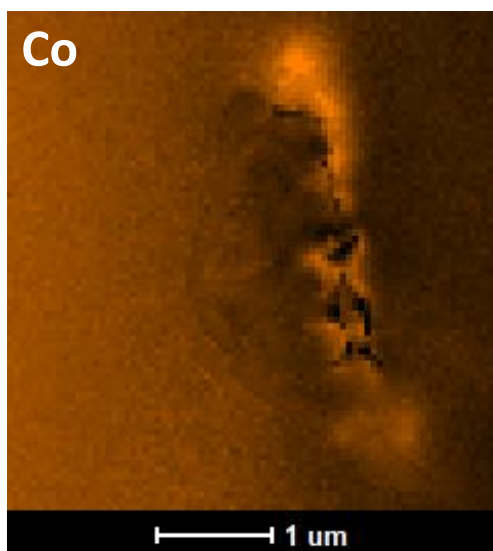
Stop Co₁₀Al₅Mo₂Nb po odlaniu charakteryzuje się mikrostrukturą roztworu stałego kobaltu (austenityczną) z niewielkim udziałem wydzielań pierwotnych w obszarach międzydendrytycznych. Mikrostrukturę stopu obserwowaną przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM) pokazano na rys. 17. Widoczna jest strefa ziarn „zamrożonych” na powierzchni materiału, ziarn wydłużonych oraz ziarn równoosiowych. Natomiast na rys. 18 przedstawiono mikrostrukturę obserwowaną w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM), a w tabelach 17 i 18 przedstawiono analizę EDX poszczególnych obszarów oraz analizę punktową wydzielań. Mapy rozkładu pierwiastków stopowych z wybranego obszaru pokazano na rys 19 (S/TEM) i 20 (SEM). Natomiast analiza linowa rozkładu poszczególnych pierwiastków zostało zobrazowane na rysunkach 21-24. Wszystkie te badania potwierdzają obecność faz bogatych w składniki stopowe tj. w molibden i niob, przy równoczesnym obniżeniu zawartości kobaltu i aluminium.



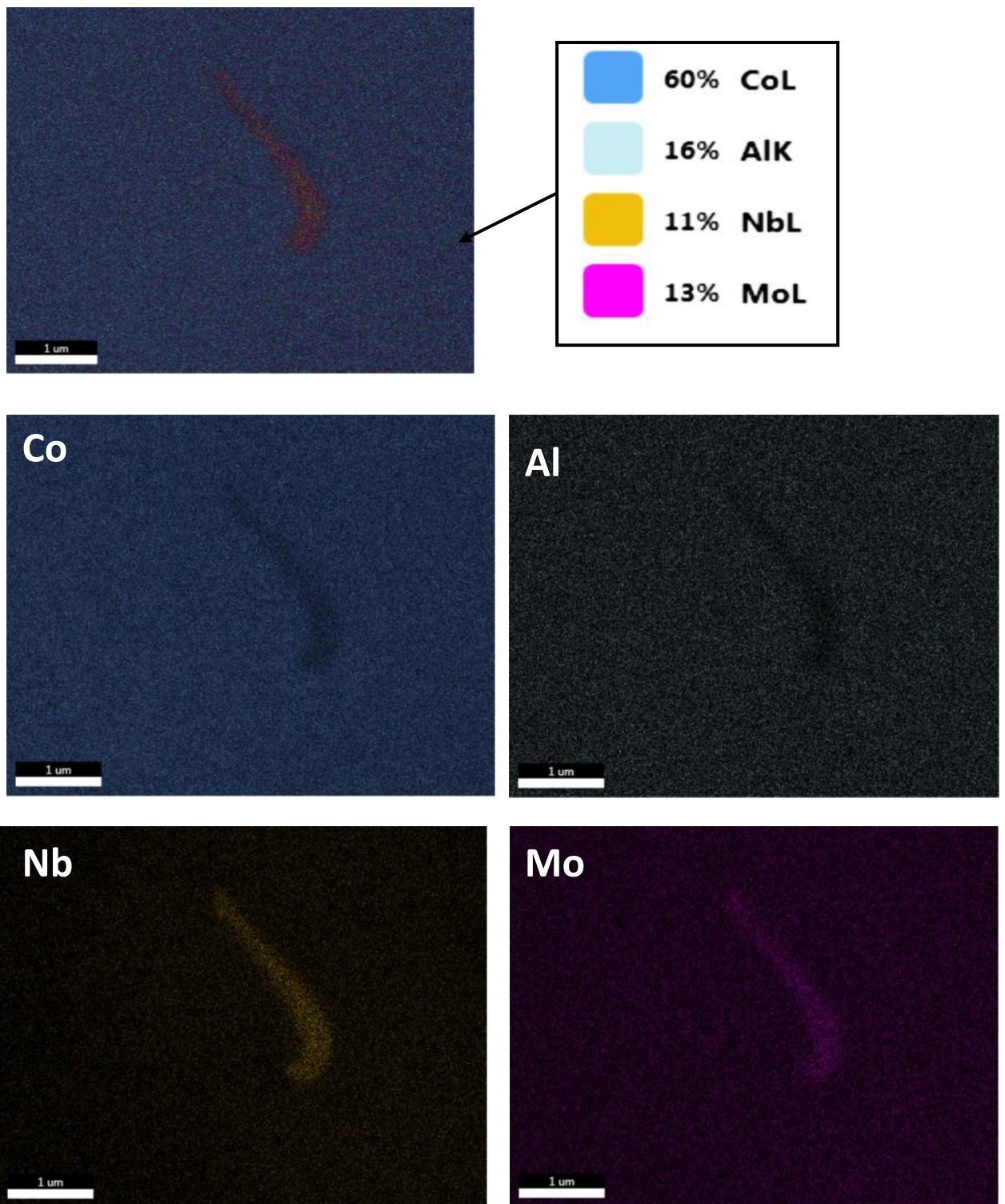
Rys.17. Struktura pierwotna nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie świetlnym LM



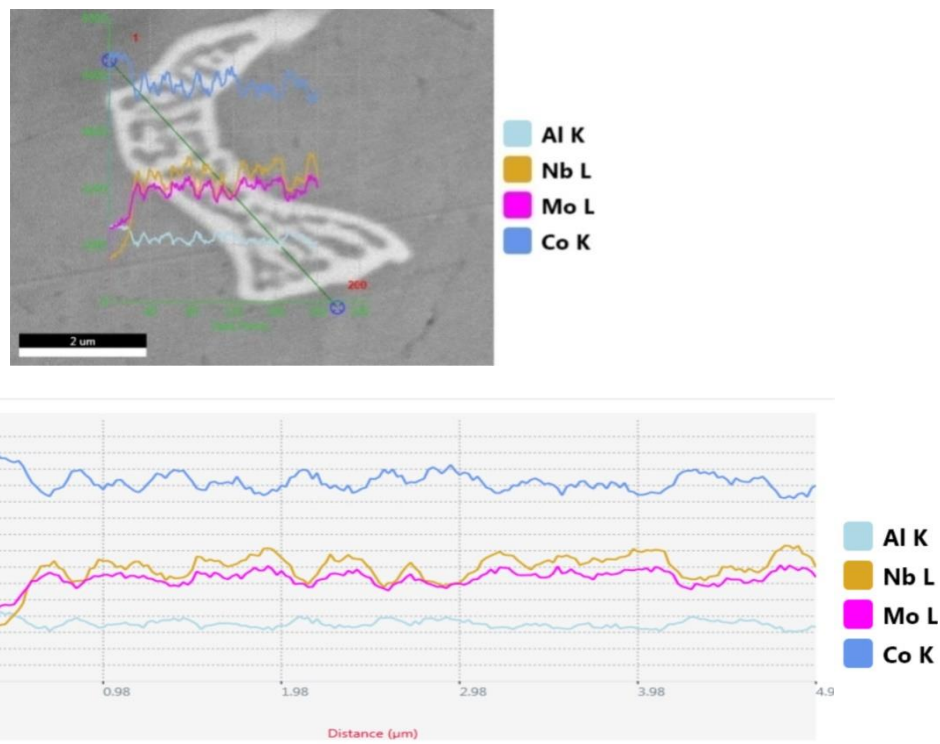
Rys. 18. Struktura pierwotna nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



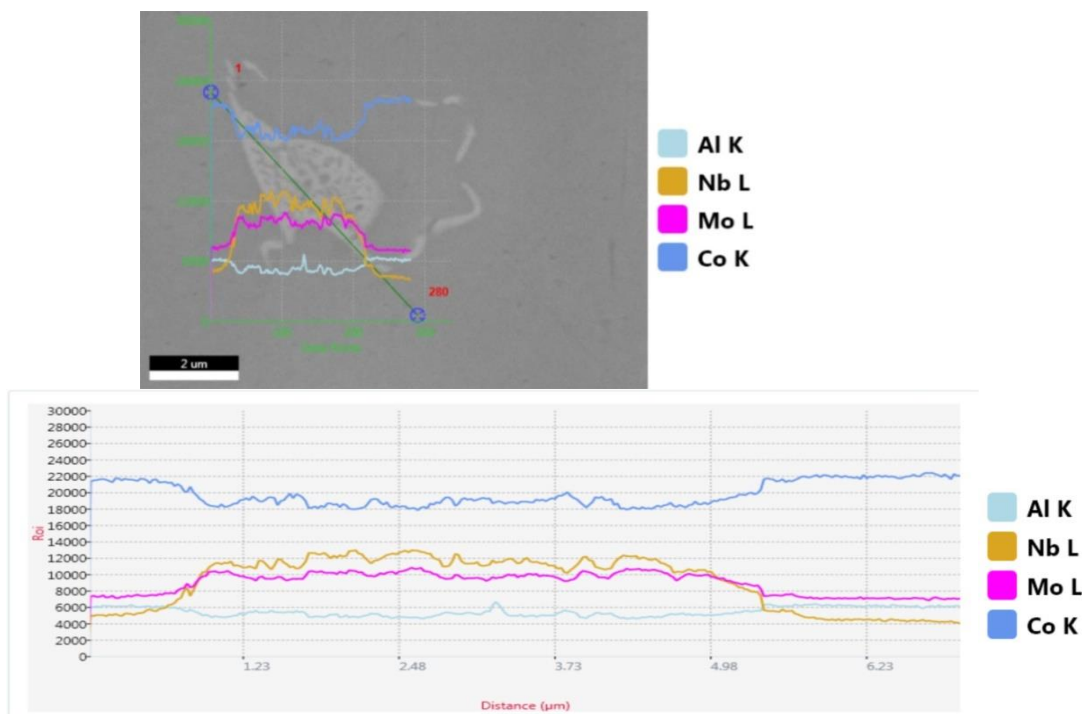
Rys. 19. Analiza powierzchniowa EDX wydzielenia o kształcie eutektyki struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym S/TEM



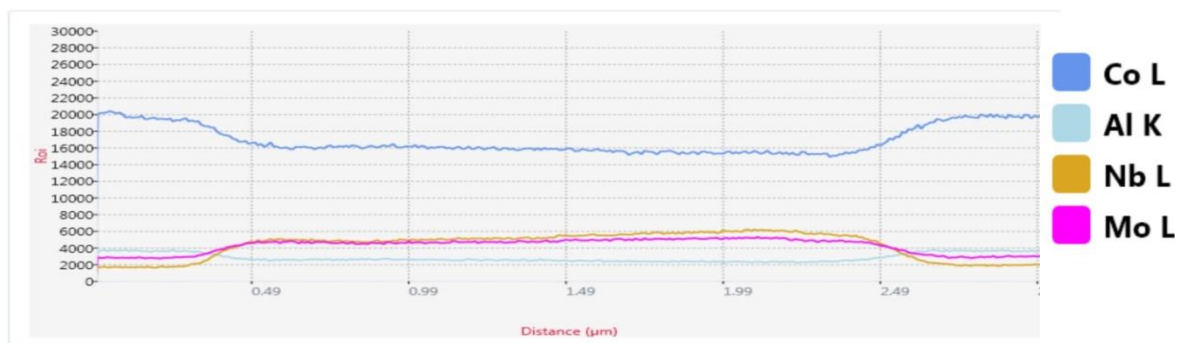
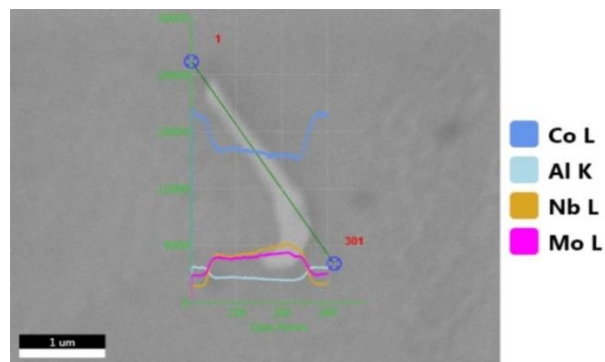
Rys.20. Analiza powierzchniowa EDX pojedynczych wydzieleni struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



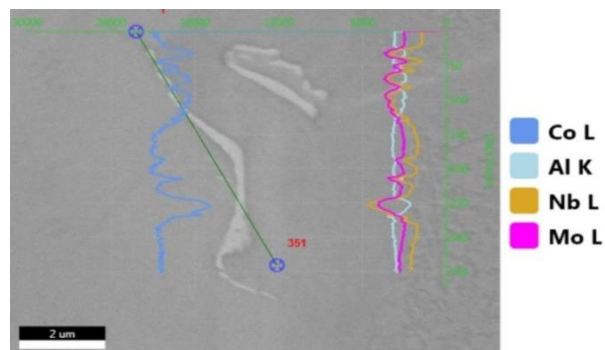
Rys. 21. Analiza liniowa EDX wydzielenia o kształcie eutektyki w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



Rys. 22. Analiza liniowa EDX wydzielenia o kształcie eutektyki w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

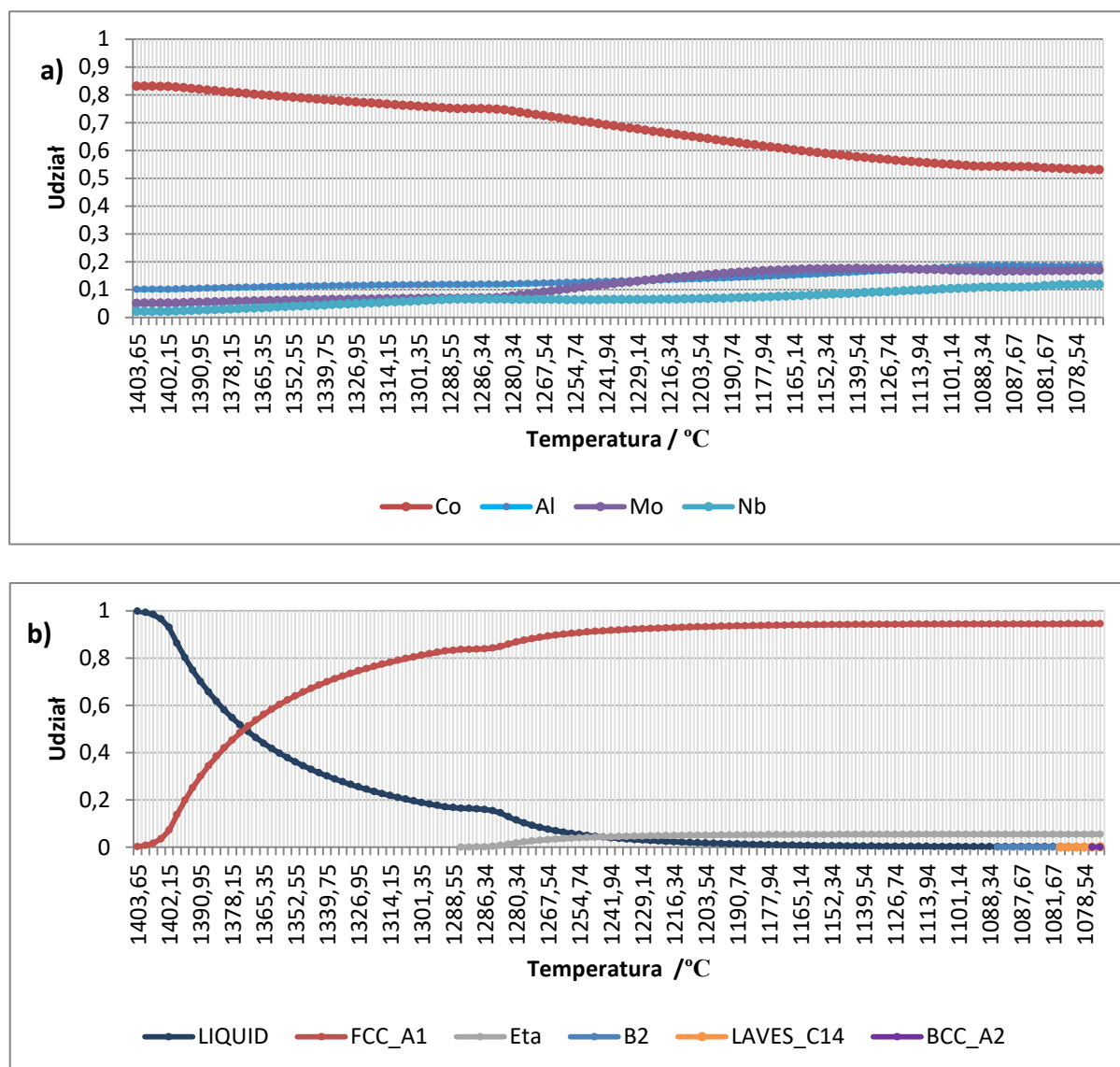


Rys. 23. Analiza liniowa EDX pojedynczych wydzieli w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie transmisyjnym SEM



Rys.24. Analiza liniowa EDX pojedynczych wydzieli w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

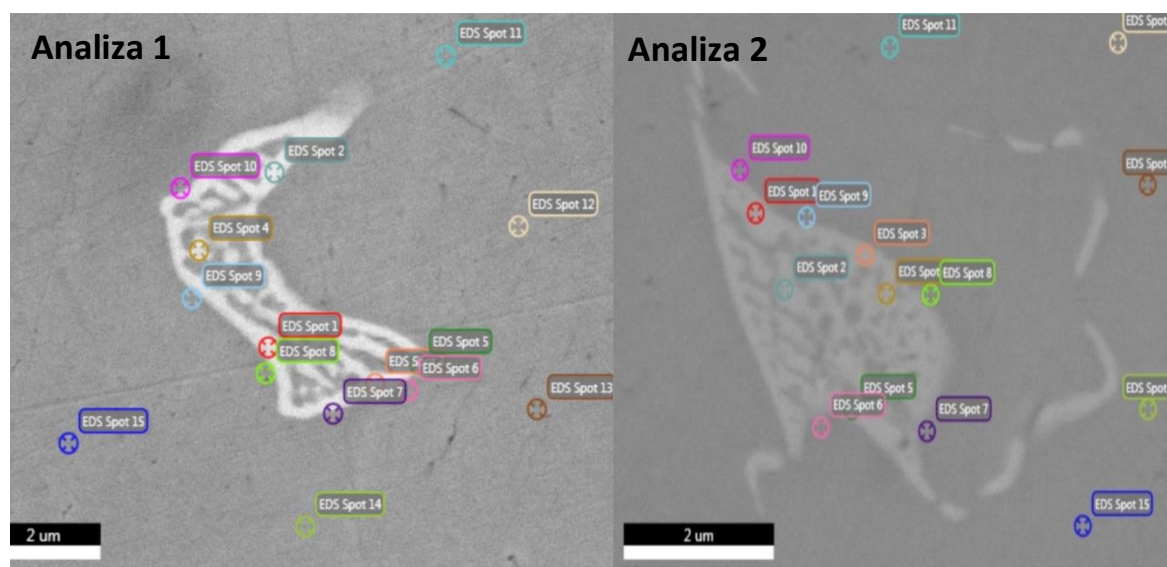
Zmiany składu chemicznego stopu CoAlMoNb w funkcji temperatury podczas procesu krzepnięcia, uzyskane za pomocą programu PANDAT przy użyciu metody CALPHAD, przedstawiono na rys. 25a i 25b. Na pierwszym z nich pokazano zmiany udziału poszczególnych składników stopowych w funkcji temperatury. Na drugim natomiast ujawniono w jakiej temperaturze oraz jaki jest udział wydzielających się faz wtórnych w badanym stopie, zakładając stały skład chemiczny fazy ciekłej. Z danych tych wynika możliwość tworzenia się fazy B2-CoAl, heksagonalnych faz Laves'a typu C14 o wzorze Co_2Nb i Co_2Mo , oraz fazy η o sieci typu Ni_3Ti i wzorze Co_3Nb .



Rys. 25. a) Symulacja składu chemicznego stopu CoAlMoNb metodą CALPHAD – w funkcji temperatury,
 b) Symulacja składu fazowego stopu CoAlMoNb (założenie stałego składu chemicznego fazy ciekłej)

Według symulacji komputerowej metodą CALPHAD, której wyniki pokazano na rysunku 25a, można zauważyć wyraźny spadek zawartości kobaltu w roztworze ciekłym oraz wzrost zawartości molibdenu, niobu i aluminium (wartości względne). Na podstawie wyników symulacji składu fazowego, której wyniki pokazano na rysunku 25b stwierdzono, że pierwszą fazą wydzielającą się w temperaturze 1288°C, jest faza η (eta). Następną fazą, wydzielającą się podczas procesu krzepnięcia stopu, w temperaturze 1088°C jest faza B2. W temperaturze 1080°C, tworzy się faza Laves'a typu C14, a ostatnia faza to roztwór stały BCC_A2, która wydzieliła się w temperaturze 1078°C.

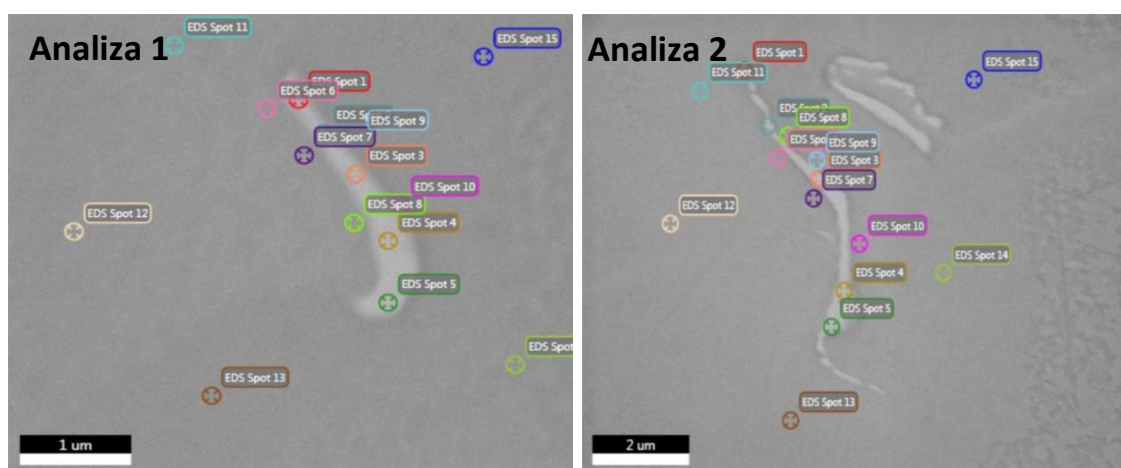
Tabela 17. Analiza EDX wydzielań o kształcie eutektyki struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



Punkt	Co at%	Al at%	Mo at%	Nb at%
1.1	76.9	7.5	5.9	9.7
1.2	74.2	6.6	5.9	13.3
1.3	74.5	6.8	5.9	12.8
1.4	76.9	7.7	5.4	10.1
1.5	75.2	6.8	5.7	12.3
1.6	81.3	9.7	4.3	4.8
1.7	80.1	9.4	4.6	5.9
1.8	82.7	9.9	4.4	2.9
1.9	82.3	10.1	4.5	3.2
1.10	81.8	9.7	4.5	4.0
1.11	83.7	9.8	4.4	2.6
1.12	84.2	9.7	4.3	1.8
1.13	84.3	9.6	4.3	1.9
1.14	83.6	9.7	4.4	2.3
1.15	84.8	9.7	4.2	1.3

2.1	75.7	6.9	5.3	12.1
2.2	75.5	6.8	4.9	12.8
2.3	76.7	7.3	5.3	10.7
2.4	75.3	6.5	5.3	12.8
2.5	76.2	6.9	5.2	11.8
2.6	81.8	9.9	4.2	4.1
2.7	81.9	9.8	4.0	4.3
2.8	82.2	9.6	4.3	4.0
2.9	82.2	9.6	4.3	3.9
2.10	82.4	9.6	4.3	3.8
2.11	83.7	9.6	4.3	2.4
2.12	84.3	9.6	4.3	1.8
2.13	83.5	9.5	4.4	2.6
2.14	83.6	9.6	4.3	2.5
2.15	84.0	9.4	4.4	2.2

Tabela 18. Analiza EDX pojedynczych wydzieli struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

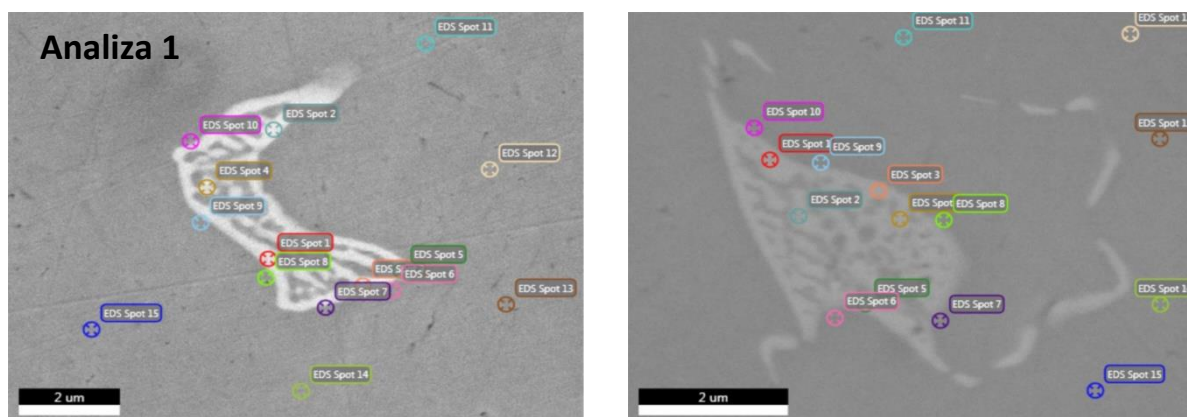


Punkt	Co at%	Al at%	Mo at%	Nb at%
1.1	67.2	8.9	8.3	15.5
1.2	67.9	8.7	8.1	15.3
1.3	66.6	8.3	8.1	17.0
1.4	64.7	7.7	8.5	19.2
1.5	64.5	8.3	8.6	18.6
1.6	74.9	15.0	6.2	4.0
1.7	75.0	14.9	6.0	4.2
1.8	73.9	15.2	6.1	4.8
1.9	72.8	15.5	6.2	5.5
1.10	72.6	13.1	6.4	7.9
1.11	76.1	14.6	6.1	3.2
1.12	77.3	14.7	5.8	2.2
1.13	76.5	14.6	6.1	2.9

1.14	74.5	14.3	6.3	4.9
1.15	75.0	14.5	6.4	4.1
2.1	70.4	10.3	8.0	11.3
2.2	68.8	9.7	7.9	13.7
2.3	67.7	8.5	7.6	16.3
2.4	66.8	8.9	7.7	16.7
2.5	66.6	9.7	7.8	16.1
2.6	74.0	15.3	6.1	4.6
2.7	75.1	14.8	6.0	4.1
2.8	74.2	15.1	7.0	4.5
2.9	73.8	15.4	6.0	4.8
2.10	75.0	14.4	6.0	4.6
2.11	75.5	14.2	6.3	4.0
2.12	76.1	14.8	6.1	3.0
2.13	77.3	14.9	5.4	2.4
2.14	75.2	13.7	6.4	4.8
2.15	76.1	15.3	6.0	2.6

Dzięki badaniu EDX zostało wytypowanych 60 punktów w czterech obszarach analizy, które zostały poddane badaniu przy pomocy map struktury (dwa obszary wydzielen o charakterze eutektycznym oraz 2 obszary wydzielen odizolowanych i zwartych). Wyniki analizy EDX poszczególnych punktów zostały przedstawione w tabelach 17 i 18. Aby uwzględnić błąd pomiarowy detektora EDX w badaniu, do każdej wartości wymaganej w analizie map struktury zostały wyznaczone dwa zakresy o granicach $X \pm \Delta X$, gdzie X oznacza odpowiedni parametr: $\frac{\Delta V}{V}$ i VEC . Wyniki analizy tych parametrów zostały przedstawione w tabelach 19 i 20. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzone zostały mapy struktury, które pokazano na rys. 26. Według tej mapy większość punktów znajduje się w obszarze faz $L1_2$ oraz B2, jednakże biorąc pod uwagę niedokładność pomiaru, możliwe fazy występujące w stopie obejmują: μ , σ , fazy Laves'a, $D0_{24}$, B2 i $L1_2$. Dokładne przyporządkowanie faz wykonano z użyciem mikroskopu transmisyjnego.

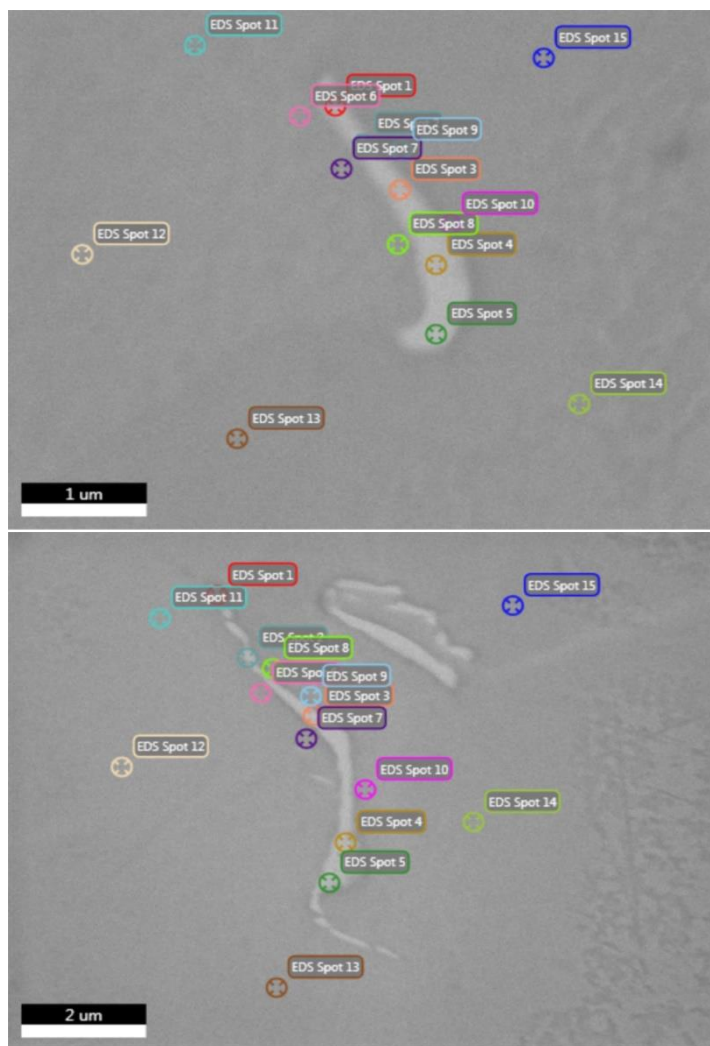
Tabela 19. Analiza 1 EDX wydzielen o kształcie eutektyki struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



Punkt	$\frac{\Delta V}{V_{min}}$	$\frac{\Delta V}{V_{max}}$	VEC_{min}	VEC_{max}
1.1	0,05	0,18	8,63	6,94
1.2	0,07	0,19	8,38	6,81
1.3	0,07	0,19	8,42	6,81
1.4	0,05	0,18	8,62	6,92
1.5	0,07	0,18	8,46	6,84
1.6	0,02	0,18	8,87	7,08
1.7	0,02	0,18	8,84	7,04
1.8	0,02	0,17	8,86	7,13
1.9	0,02	0,18	8,85	7,09
1.10	0,02	0,17	8,87	7,11
1.11	0,02	0,17	8,87	7,16
1.12	0,02	0,17	8,88	7,19
1.13	0,02	0,17	8,89	7,21
1.14	0,02	0,17	8,87	7,18
1.15	0,02	0,17	8,88	7,15
2.1	0,06	0,18	8,47	6,90
2.2	0,07	0,18	8,41	6,90
2.3	0,05	0,18	8,57	6,95
2.4	0,07	0,18	8,41	6,88
2.5	0,06	0,18	8,48	6,93
2.6	0,02	0,17	8,84	7,15
2.7	0,02	0,17	8,85	7,13
2.8	0,02	0,17	8,87	7,16
2.9	0,02	0,17	8,86	7,15
2.10	0,02	0,17	8,87	7,17
2.11	0,02	0,17	8,33	7,19
2.12	0,02	0,17	8,88	7,15
2.13	0,02	0,17	8,88	7,18

2.14	0,02	0,17	8,87	7,22
2.15	0,02	0,17	8,88	7,28

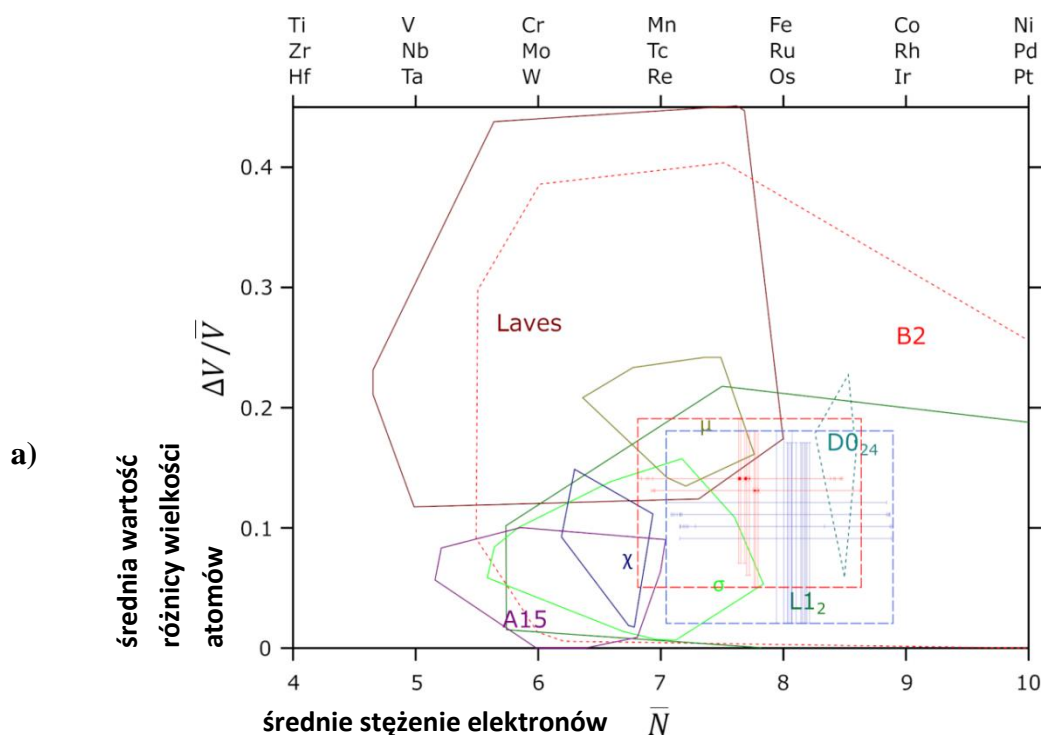
Tabela 20. Analiza 2 EDX pojedynczych wydzielen struktur pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



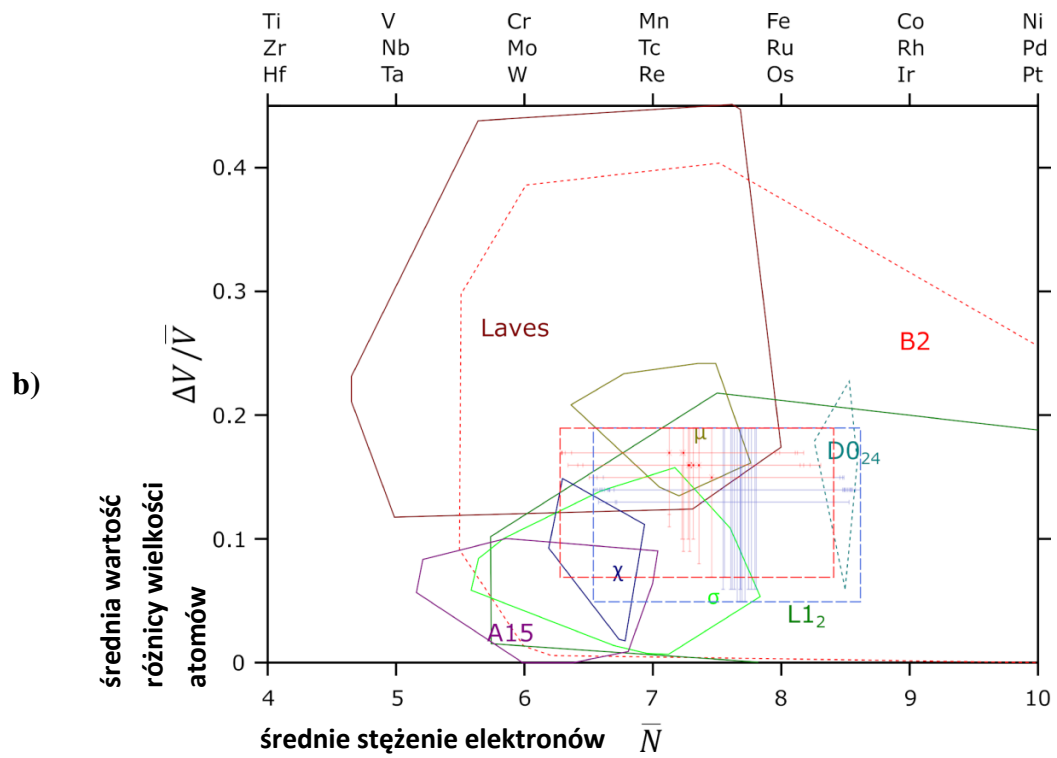
Analiza 2

Punkt	$\frac{\Delta V}{V_{min}}$	$\frac{\Delta V}{V_{max}}$	VEC_{min}	VEC_{max}
1.1	0,10	0,19	8,15	6,42
1.2	0,10	0,19	8,18	6,46
1.3	0,10	0,19	8,11	6,37
1.4	0,11	0,19	7,99	6,28
1.5	0,12	0,19	7,96	6,30
1.6	0,06	0,19	8,50	6,66
1.7	0,06	0,19	8,52	6,67
1.8	0,06	0,19	8,48	6,65
1.9	0,07	0,19	8,46	6,57

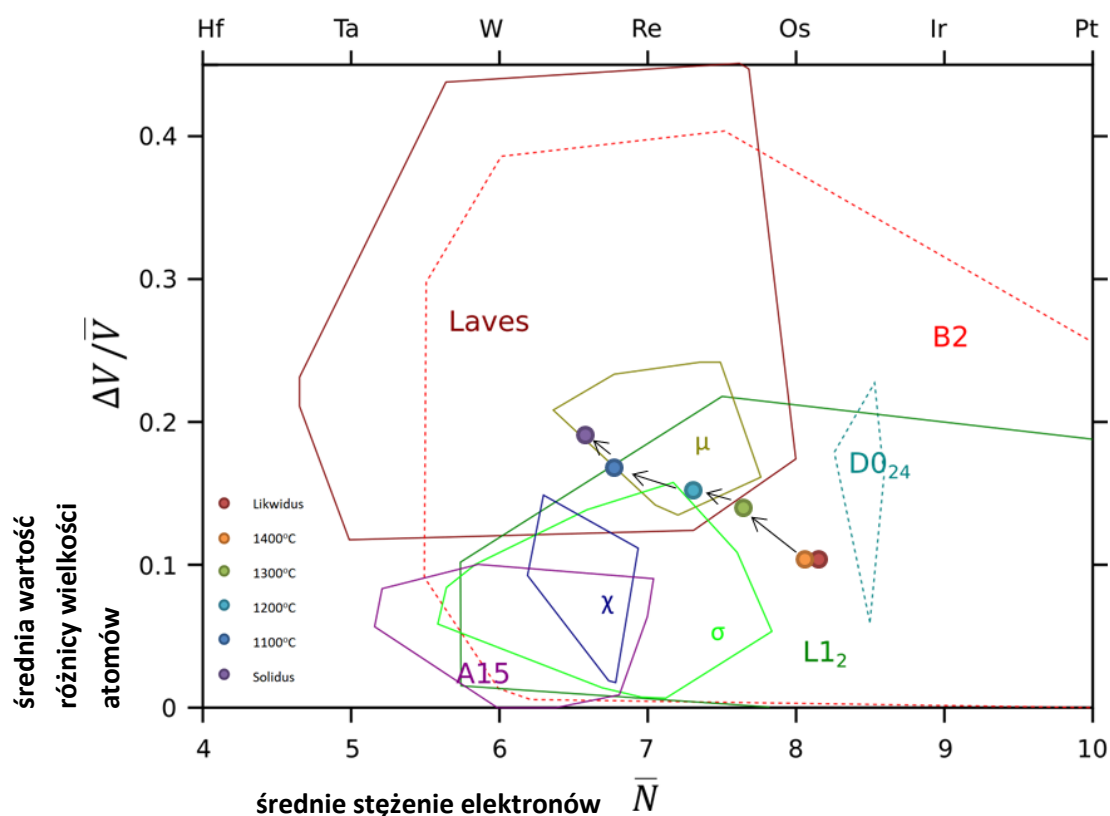
1.10	0,06	0,19	8,48	6,62
1.11	0,06	0,19	8,54	6,70
1.12	0,06	0,19	8,53	6,72
1.13	0,06	0,19	8,53	6,71
1.14	0,05	0,19	8,55	6,70
1.15	0,06	0,19	8,52	6,70
2.1	0,07	0,19	8,41	6,51
2.2	0,08	0,19	8,31	6,42
2.3	0,09	0,19	8,23	6,34
2.4	0,09	0,19	8,18	6,29
2.5	0,10	0,16	8,13	6,32
2.6	0,06	0,19	8,49	6,57
2.7	0,06	0,19	8,53	6,57
2.8	0,06	0,19	8,51	6,55
2.9	0,06	0,19	8,49	6,54
2.10	0,05	0,19	8,56	6,60
2.11	0,05	0,19	8,58	6,61
2.12	0,06	0,19	8,53	6,59
2.13	0,06	0,19	8,53	6,58
2.14	0,05	0,19	8,62	6,63
2.15	0,06	0,19	8,50	6,54



Rys. 26. Mapa struktury stopu CoAlMoNb w obszarze wydzieleń (a) o kształcie eutektyki. Kolorem czerwonym oznaczono obszary wydzieleń, a kolorem niebieskim – obszary dookoła wydzieleń i osnowy



Rys. 26.c.d. Mapa struktury stopu CoAlMoNb w obszarze wydzieliń (b) pojedynczych wydzieliń – kolorem czerwonym oznaczono obszary wydzieliń, a kolorem niebieskim – obszary dookoła wydzieliń i osnowy



Rys. 27. Wyznaczenie ścieżki krystalizacji dla stopu CoAlMoNb

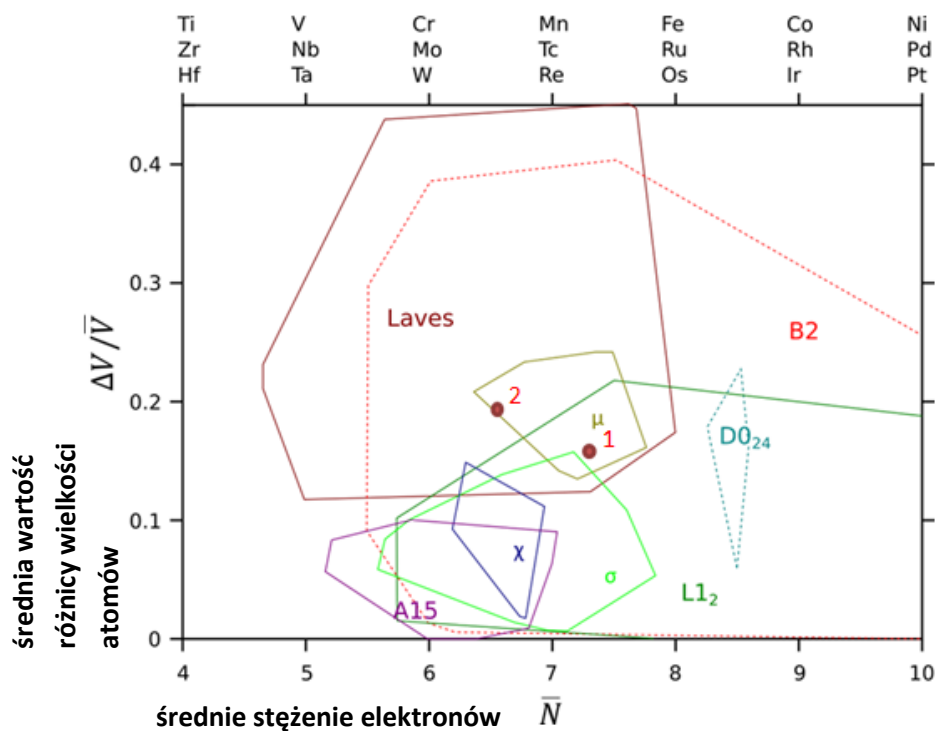
Dzięki tym obliczeniom również można było wyznaczyć i przedstawić ścieżkę krystalizacji stopu CoAlMoNb w funkcji temperatury (rys. 27). Korelując te wyniki z danymi uzyskanymi w symulacjach termodynamicznych, można zauważyć, że względny spadek zawartości kobaltu oraz wzrost zawartości molibdenu i niobu przesuwa układ występowania prawdopodobnych faz w lewo, tj. w kierunku faz topologicznie zwartych (typowych dla zwiększonej zawartości molibdenu i niobu).

Z uwagi na to, że obszary, dla których wykonano analizy z użyciem map struktury, mogą wskazywać więcej niż jedną fazę, w celu ostatecznego potwierdzenia składu fazowego należało zastosować transmisyjną mikroskopię elektronową TEM. Rys. 28 i 31 pokazują wybrane do analizy wydzielania na mapie struktury, które zostały następnie ujawnione w mikroskopie transmisyjnym TEM (na podstawie morfologii i składu chemicznego). Wyniki obliczeń strukturalnych dla tych że wydzieleni tj. wydzielania 1 i 2. Przedstawiono w tabeli 21 i 22. Dyfrakcja elektronowa z analizowanego obszaru pozwoliła na dokładne zidentyfikowanie analizowanych faz. Potwierdzeniem obecności wydzieleni fazy μ , które w wytypowanych obszarach map

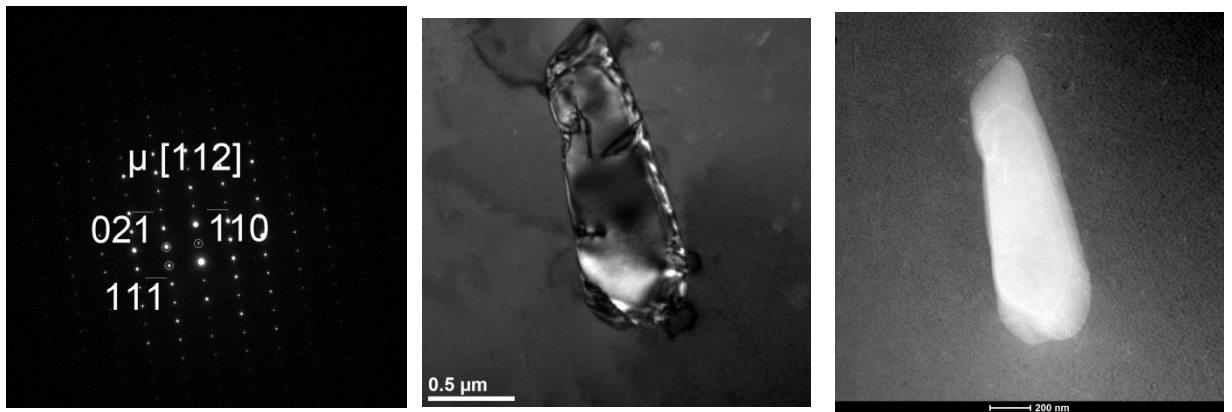
struktury występują jest wynik analizy wydzieleni pokazany na rys. 29 i 30, czego nie potwierdza symulacja CALPHAD. Natomiast wydzielenia typu $\text{Co}_2(\text{Nb}, \text{Al}, \text{Mo})$ pokazane na rys. 32 i 33, zostały potwierdzone w symulacjach metodą CALPHAD oraz metodą analizy map struktury.

Tabela. 21. Wyniki obliczeń strukturalnych dla wydzielenia μ w stopie CoAlMoNb

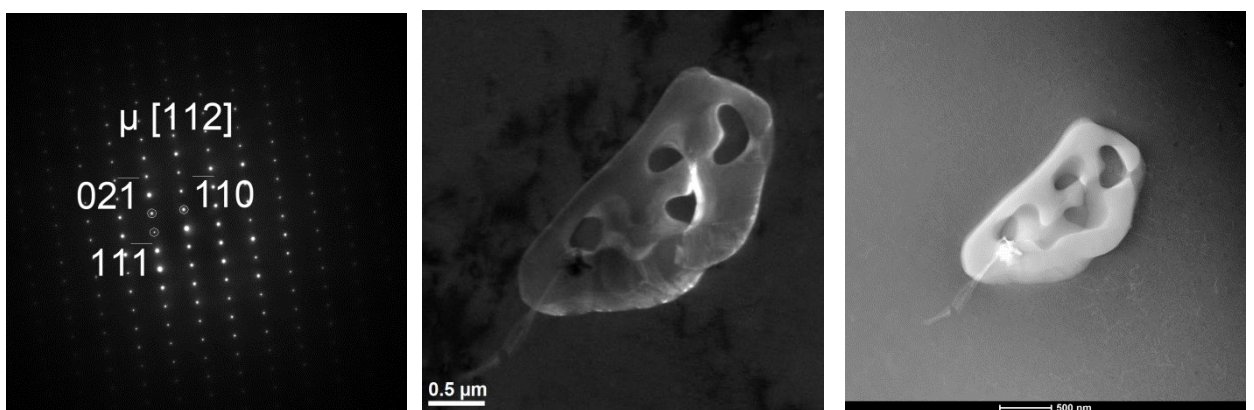
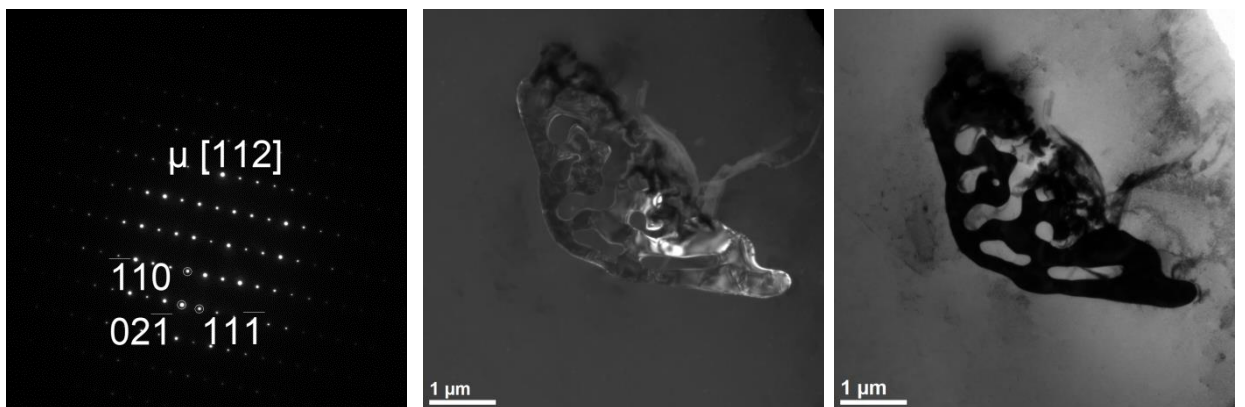
Obszar	$\Delta V/V$	VEC (\bar{N})	Faza
Wydzielenie 1	0,16	7,38	$\mu/\text{Laves}/\text{L1}_2/\text{B2}$
Wydzielenie 2	0,19	6,54	$\mu/\text{Laves}/\text{B2}$



Rys.28. Mapa strukturalna punktów poddanych analizie EDX dla stopu CoAlMoNb



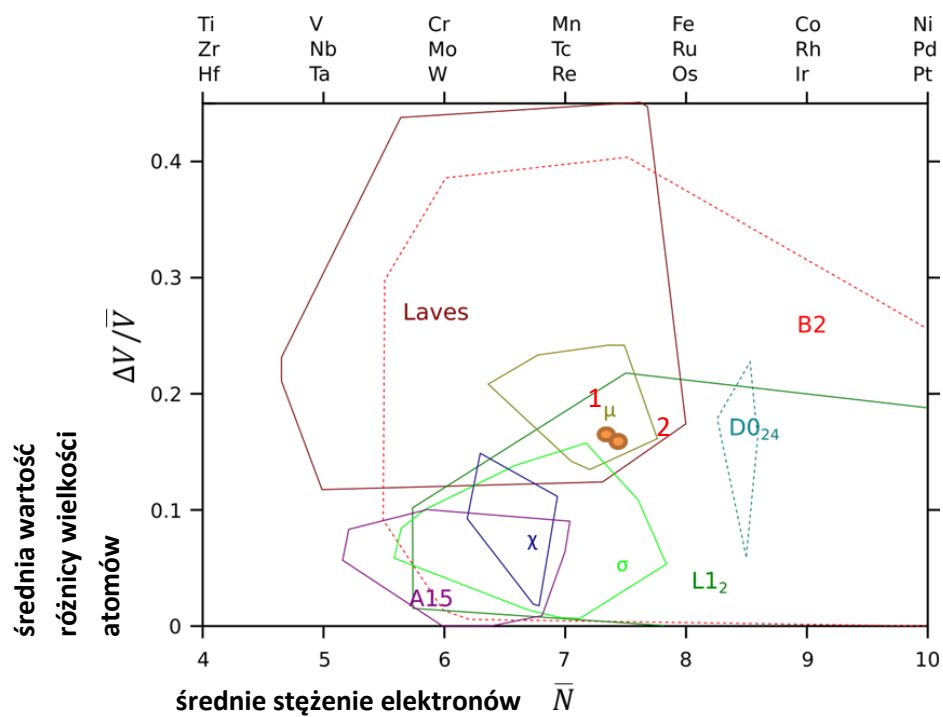
Rys. 29. Analiza pierwszego wydzielenia μ w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym S/TEM



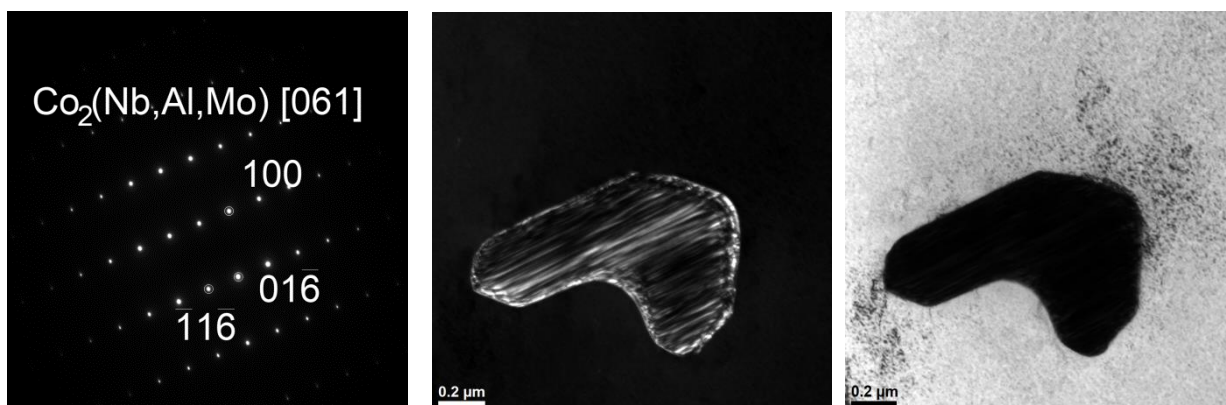
Rys. 30. Analiza drugiego i trzeciego wydzielenia μ w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym S/TEM

Tabela 22. Wyniki obliczeń strukturalnych dla wydzielenia $Co_2(Nb, Al, Mo)$ w stopie $CoAlMoNb$

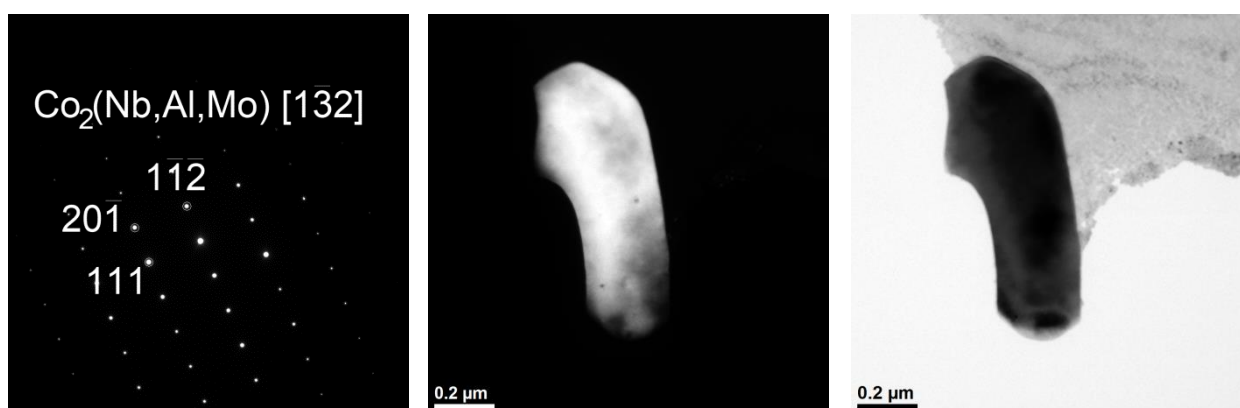
Obszar	$\Delta V/\bar{V}$	VEC (\bar{N})	Faza
Wydzielenie 1	0,17	7,29	$\mu/Laves/L1_2/B2$
Wydzielenie 2	0,16	7,32	$\mu/Laves/L1_2/B2$



Rys. 31. Mapa struktury punktów poddanych analizie EDX dla stopu $CoAlMoNb$



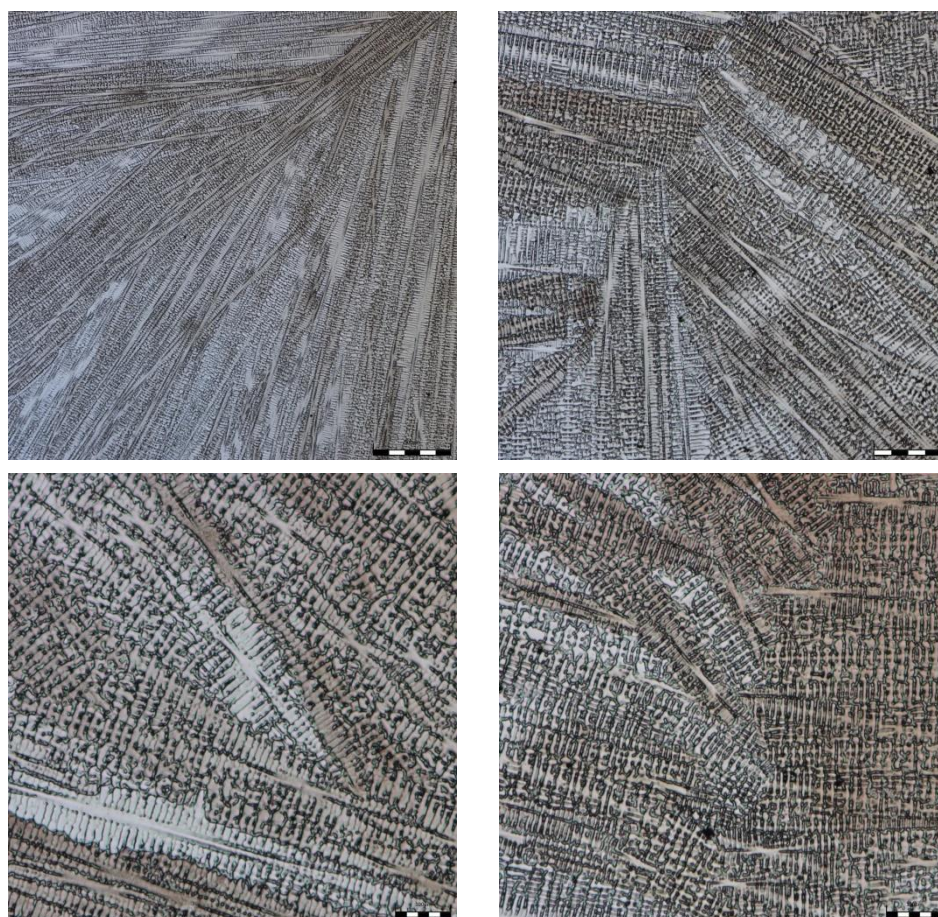
Rys. 32. Analiza pierwszego wydzielenia $\text{Co}_2(\text{Nb}, \text{Al}, \text{Mo})$ w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb , obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym S/TEM



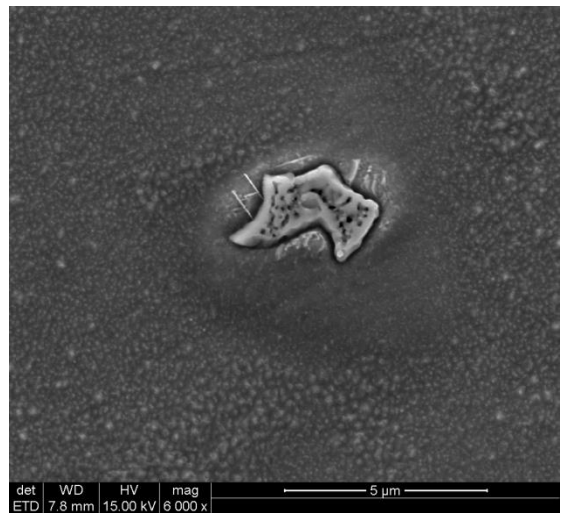
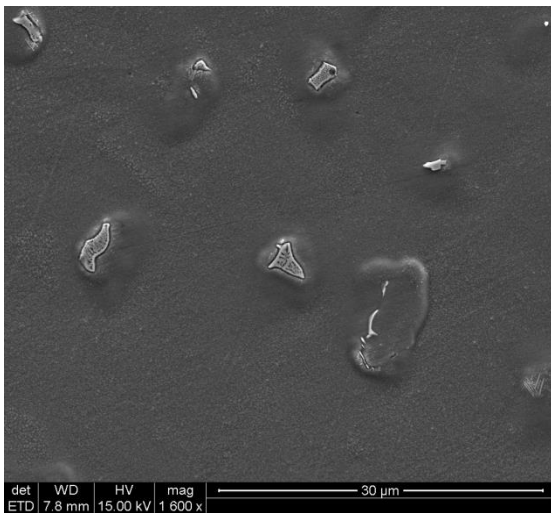
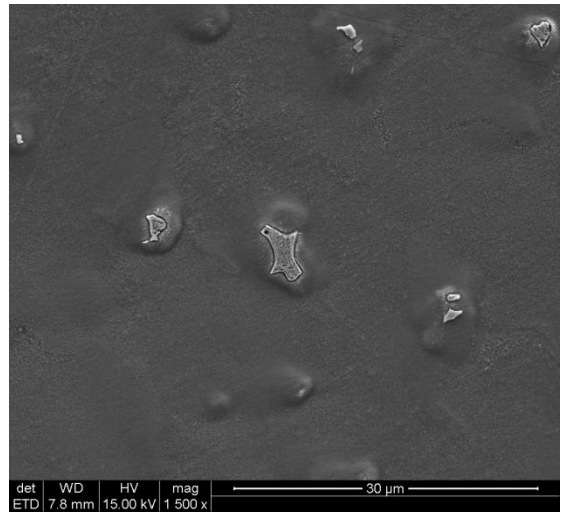
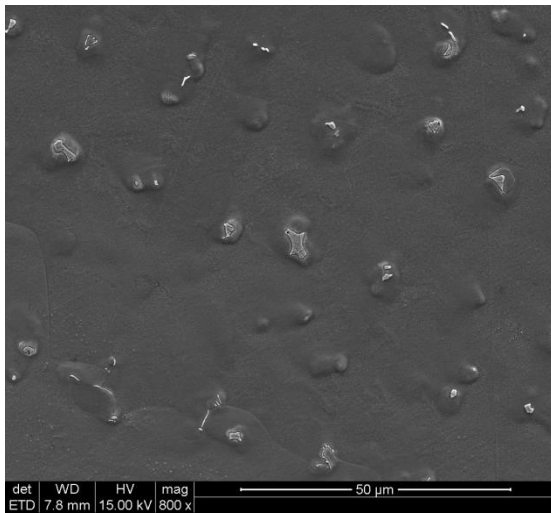
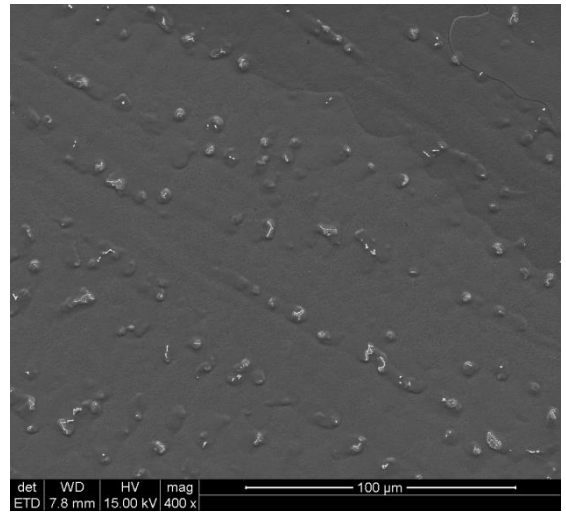
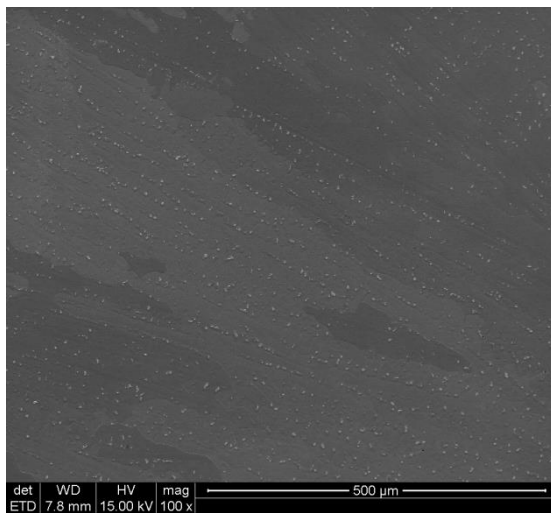
Rys. 33. Analiza drugiego wydzielenia $\text{Co}_2(\text{Nb}, \text{Al}, \text{Mo})$ w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoAlMoNb , obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym S/TEM

8.2 Struktura pierwotna stopu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb

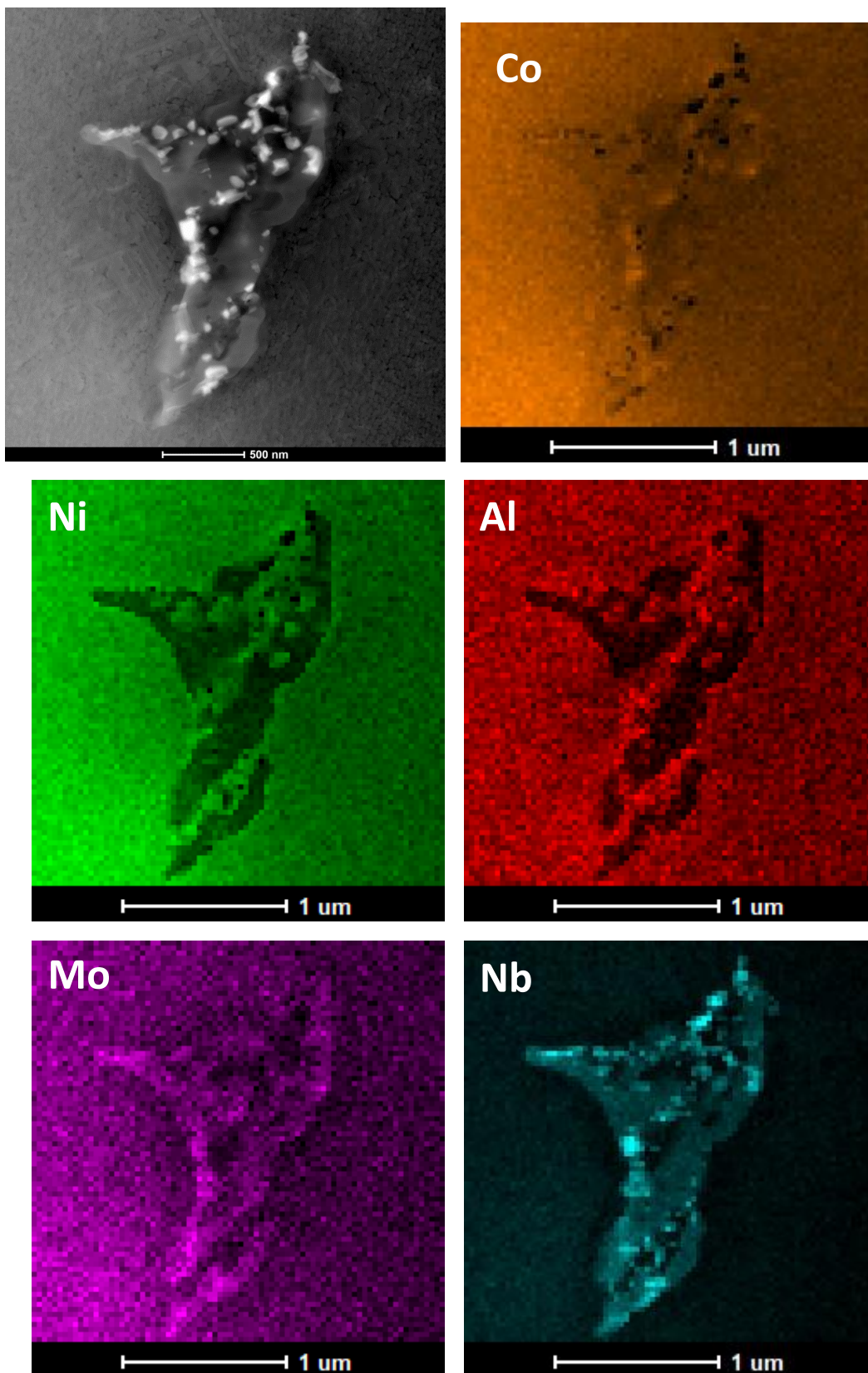
Stop Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb po odlaniu charakteryzuje się mikrostrukturą roztworu stałego kobaltu (austenityczną) z niewielkim udziałem wydzielen pierwotnych w obszarach międzidendrytycznych. Mikrostrukturę stopu obserwowaną przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM) pokazano na rys. 34. Na rys. 35 przedstawiono mikrostrukturę zaobserwowaną w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM). Porównując obraz struktury stopu z dodatkiem niklu do stopu podstawowego Co-10Al-5Mo-2Nb stwierdzono mniejszą ilość wydzielen ułożonych w sposób bardziej pasmowy. W tabeli 23 przedstawiono analizę EDX poszczególnych obszarów oraz analizę punktową wydzielen. Mapy rozkładu pierwiastków stopowych z wybranego obszaru pokazano na rys.36 (S/TEM) i 37 (SEM). Natomiast analiza linowa (SEM) rozkładu poszczególnych pierwiastków zostało zobrazowane na rysunkach 38-39.



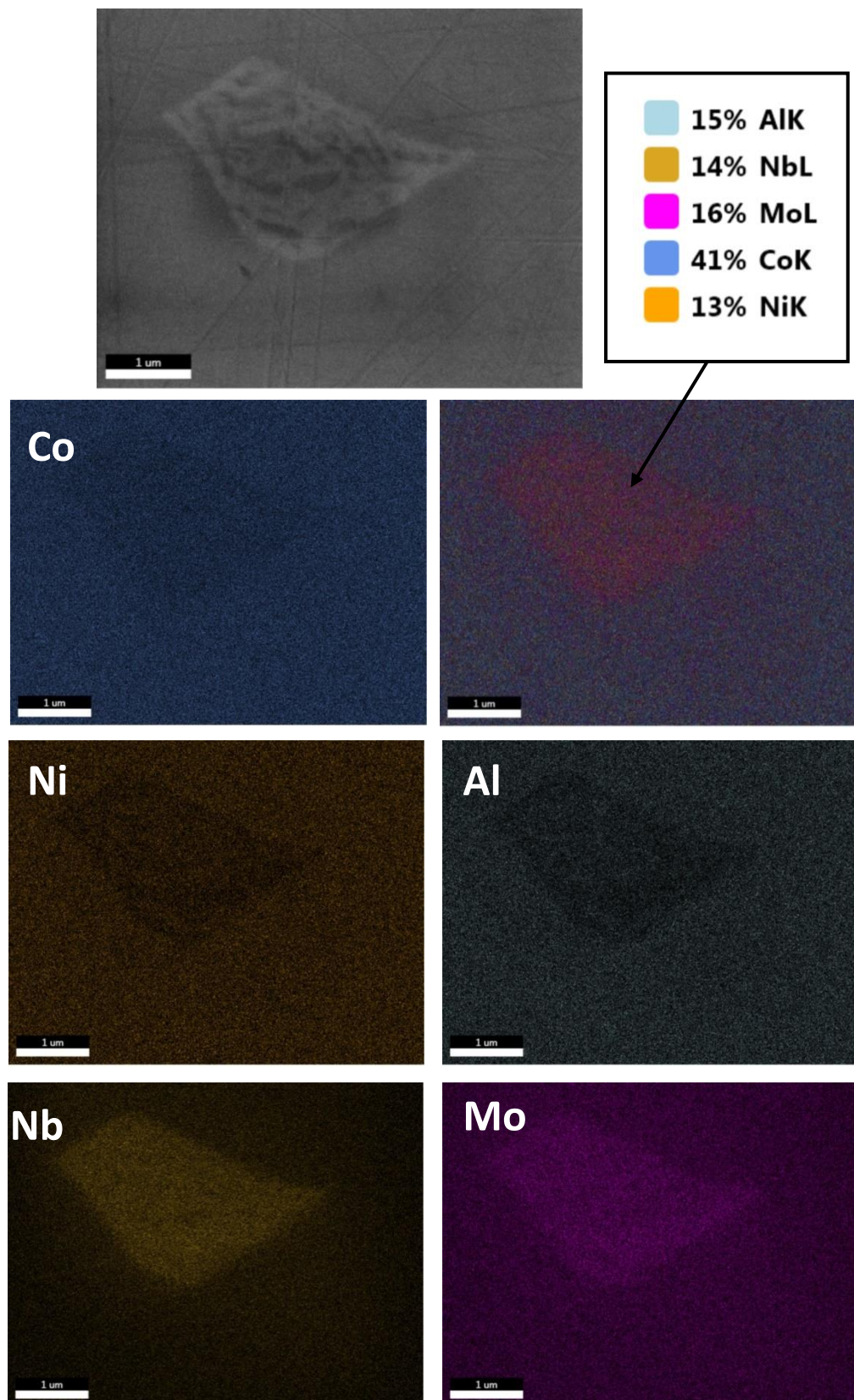
Rys.34. Struktura pierwotna nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNb, obserwacja w mikroskopie świetlnym LM



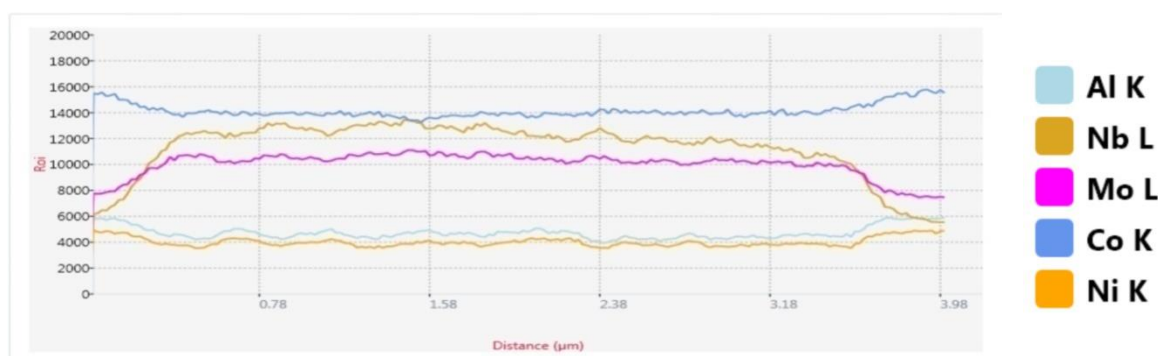
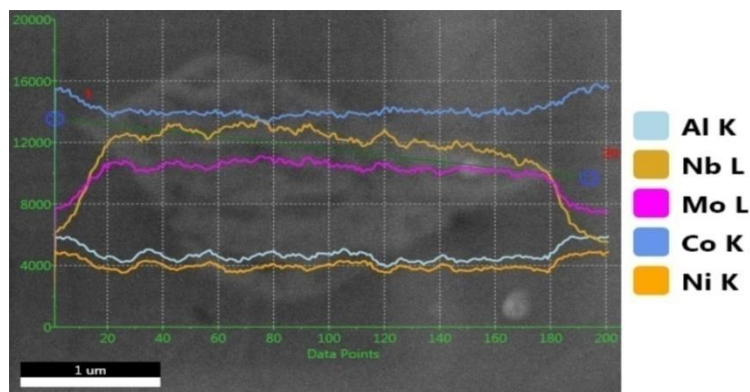
Rys.35. Struktura pierwotna nadstopu na osnowie kobaltu typu $CoNiAlMoNb$, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



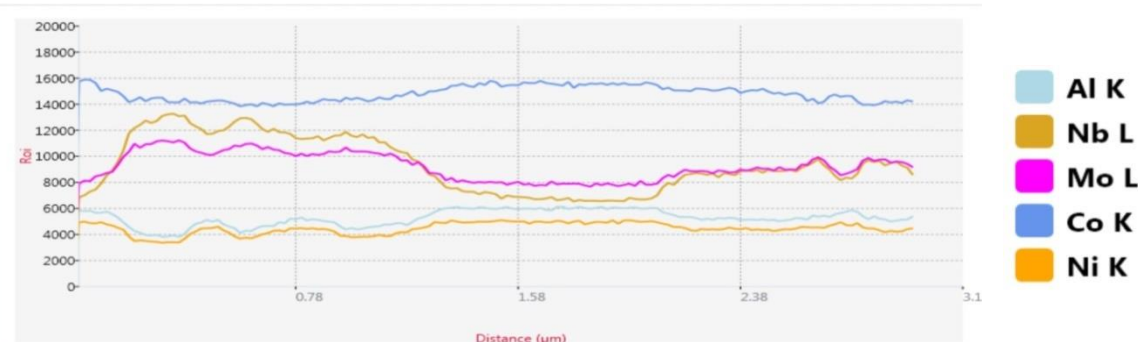
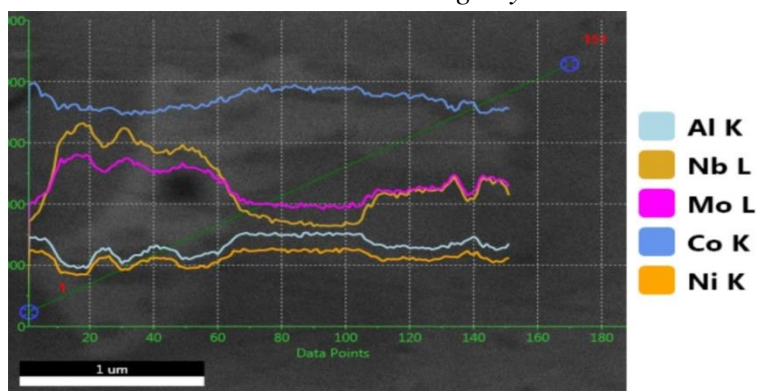
Rys.36. Analiza powierzchniowa EDX wydzielenia o kształcie eutektyki struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym S/TEM



Rys.37. Analiza powierzchniowa EDX wydzielenia o kształcie eutektyki struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

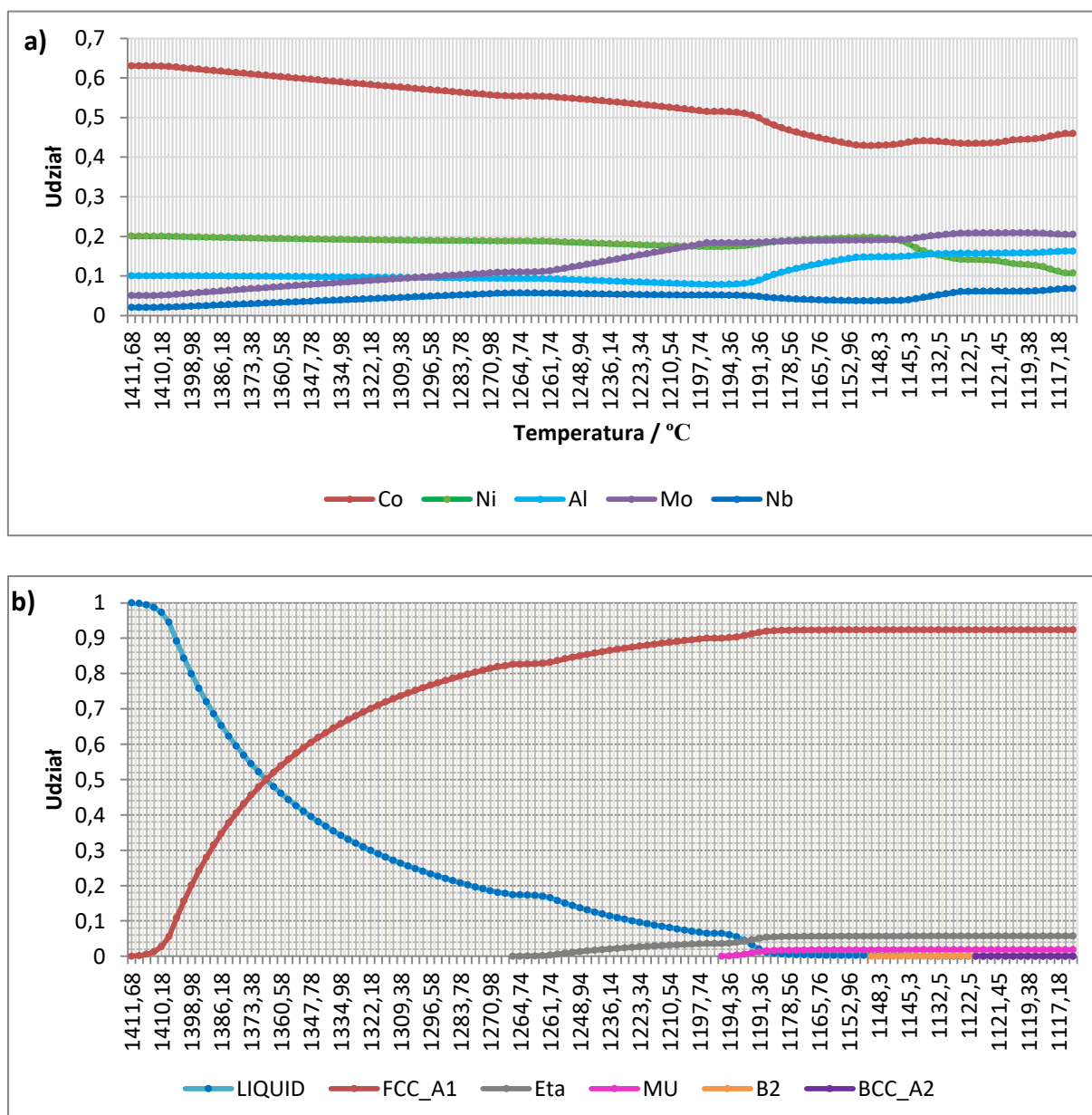


Rys.38. Analiza liniowa EDX wydzielenia o kształcie eutektyki w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



Rys.39. Analiza liniowa EDX wydzielenia o kształcie eutektyki w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

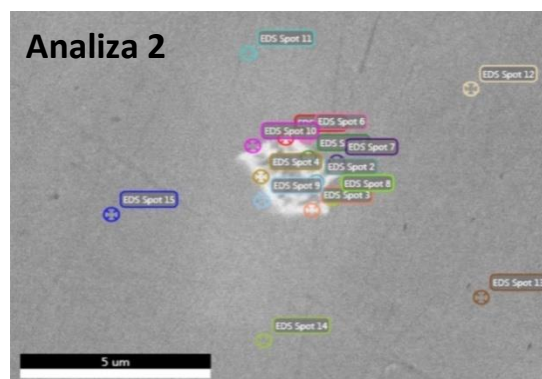
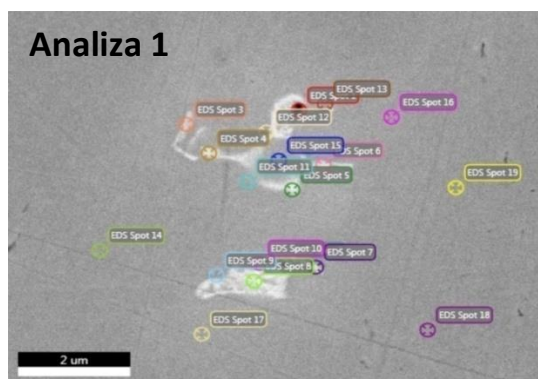
Zmiany składu chemicznego stopu CoNiAlMoNb w funkcji temperatury podczas procesu krzepnięcia uzyskane za pomocą metody CALPHAD przedstawiono na rys. 40a i 40b. Na pierwszym z nich, tak jak dla stopu podstawowego zostało pokazane jak zmienia się udział poszczególnych składników stopowych w funkcji temperatury, natomiast na drugim ujawniono w jakiej temperaturze oraz jaki jest udział wydzielających się faz w stopie CoNiAlMoNb, zakładając stały skład chemiczny fazy ciekłej.



Rys. 40. a) Symulacja składu chemicznego stopu CoNiAlMoNb metodą CALPHAD –w funkcji temperatury,
 b) Symulacja składu fazowego stopu CoNiAlMoNb (założenie stałego składu chemicznego fazy ciekłej)

Z przedstawionych danych wynika ewidentny spadek udziału wydzielen międzydendrytycznych w stopie zmodyfikowanym dodatkiem niklu. Mapy rozkładu składników stopowych ujawniły ponadto, że nikiel zachowuje się w sposób zbliżony do kobaltu, a głównymi składnikami stopowymi wydzielen są molibden i niob. Według symulacji komputerowej metodą CALPHAD, której wyniki pokazano na rysunku 40a, można zauważyć zmiany stężenia poszczególnych składników stopowych w funkcji temperatury, co sugeruje przebieg złożonych procesów wydzieleniowych. Zawartość kobaltu ulega początkowo monotonicznemu spadkowi, aż do momentu zwiększenia zawartości niklu w ciekłym stopie. Wskazuje to na początek procesu wydzieleniowego fazy $\mu - \text{Co}_7\text{Nb}_6$. Proces ten rozpoczyna się w temperaturze 1191°C. Dokładnie w tej samej temperaturze rośnie zawartość aluminium i niklu, co wskazuje, że nie biorą one udziału w procesach wydzieleniowych fazy μ . Zawartość molibdenu rośnie w całym zakresie analizy, jednak widoczne są odchylenia od monotonicznego charakteru krzywej, sugerujące udział Mo w procesach wydzieleniowych. Dzieje się to w temperaturze 1191°C, gdzie obserwuje się zatrzymanie tendencji do wzrostu stężenia molibdenu w ciekłym stopie. Wskazuje to na możliwość tworzenia fazy $\mu - \text{Co}_7\text{Mo}_6$. Istotnym punktem charakterystycznym jest również temperatura 1265°C, w której rozpoczyna się wydzielanie fazy eta typu D0_{24} i wzorze Co_3Nb . Na taki skład chemiczny tej fazy wskazuje spadek zawartości kobaltu w fazie ciekłej, przy równoczesnym zatrzymaniu wzrostu udziału niobu i delikatnym spadku jego zawartości, aż do momentu wydzielenia fazy $\mu - \text{Co}_7\text{Nb}_6$. W temperaturze 1265°C widoczny jest także niewielki spadek zawartości niklu i aluminium, co wskazuje na obecność tych składników w fazie eta. W temperaturze 1148°C, widoczny jest efekt skorelowany z tworzeniem się fazy B2 - NiAl, na co wskazuje wzrost koncentracji kobaltu, przy spadku zawartości niklu. W tworzeniu tej fazy nie bierze udziału molibden i niob. Faza B2 ulega wtórnemu rozpuszczeniu w temperaturze 1122°C w momencie wydzielenia się roztworu stałego typu BCC_A2. Roztwór ten jest silnie wzbogacony w nikiel.

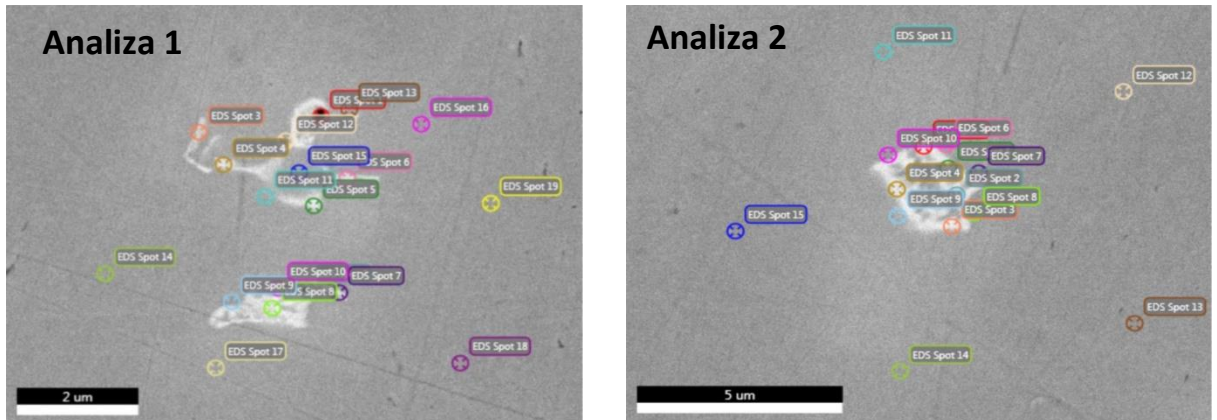
Tabela 23. Analiza EDX pojedynczych wydzielań (analiza 1) i wydzielań o kształcie eutektyki (analiza 2) struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



Punkt	Co at%	Ni at%	Al at%	Mo at%	Nb at%
1.1	62.9	15.5	7.8	5.7	8.1
1.2	41.8	12.0	6.6	5.2	34.4
1.3	34.7	10.1	6.1	3.8	45.3
1.4	61.9	14.8	7.5	5.8	10.1
1.5	61.4	16.5	8.5	5.3	8.3
1.6	59.9	14.6	7.4	5.5	12.7
1.7	60.3	18.5	9.2	4.9	7.2
1.8	60.6	18.5	9.7	4.8	6.4
1.9	59.1	18.3	9.9	4.9	7.8
1.10	60.2	18.9	9.9	4.9	6.3
1.11	60.9	19.2	10.2	4.8	4.9
1.12	63.2	19.2	10.8	4.6	2.3
1.13	58.3	17.9	9.4	4.7	9.4
1.14	62.3	18.8	10.9	4.8	3.2
1.15	62.0	19.0	10.5	4.8	3.5
1.16	64.2	19.4	10.8	4.3	1.4
1.17	63.9	19.4	10.7	4.4	1.6
2.1	61.0	12.5	5.7	6.4	14.4
2.2	60.7	12.6	5.9	6.0	14.8
2.3	60.9	13.5	6.6	6.0	13.1
2.4	60.9	12.9	6.4	6.0	13.7
2.5	60.2	13.2	5.8	5.9	14.8
2.6	59.1	18.7	9.4	4.9	7.8
2.7	58.5	17.7	9.6	4.9	9.4
2.8	60.4	16.4	8.6	5.4	9.2
2.9	60.3	18.2	9.8	4.9	6.7
2.10	59.9	19.2	10.1	4.9	5.9
2.11	61.8	19.3	10.3	4.8	3.8
2.12	65.8	18.4	10.5	4.0	1.3
2.13	64.3	19.3	10.6	4.4	1.4
2.14	62.4	18.9	10.9	4.7	3.2
2.15	64.9	18.9	10.5	4.3	1.3

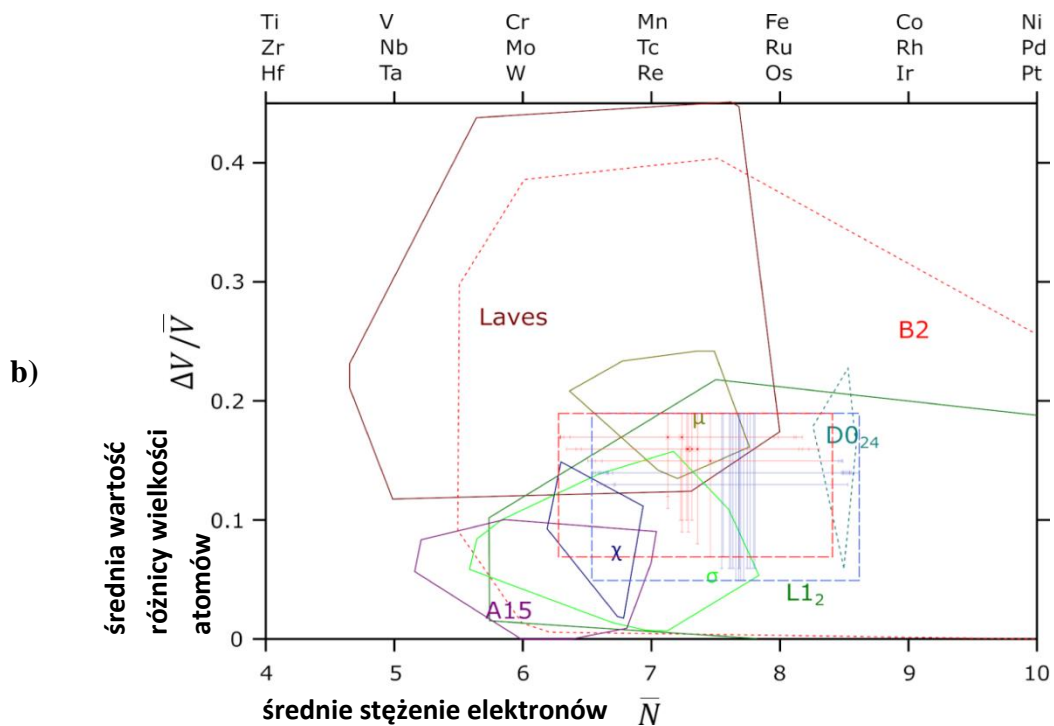
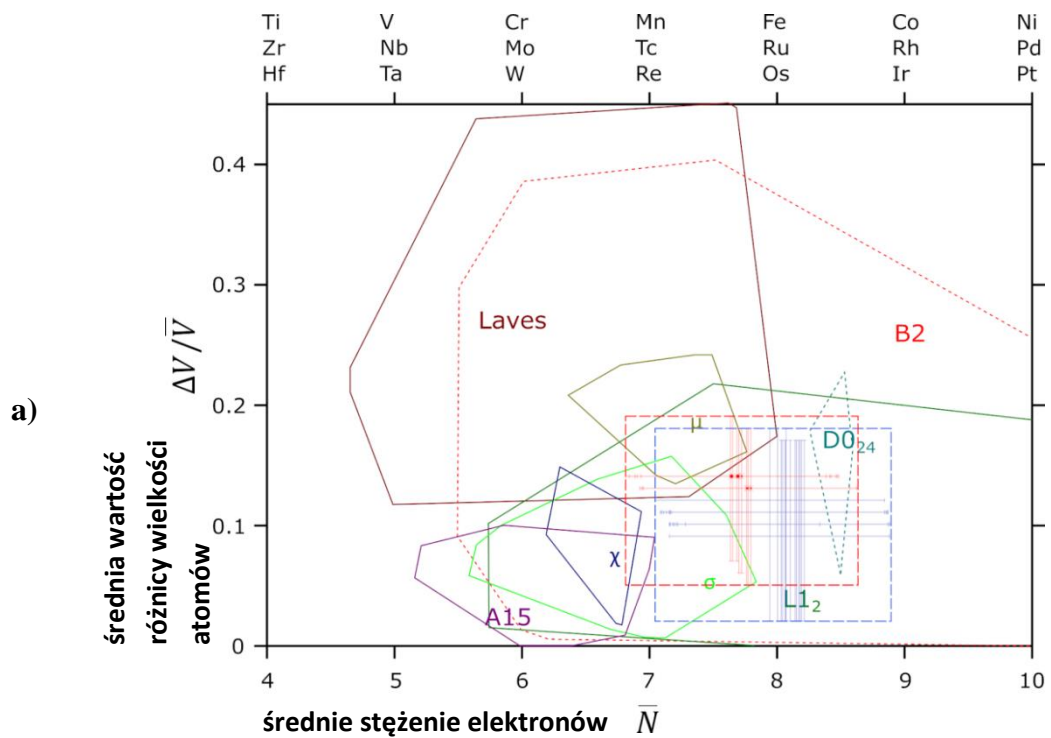
Na podstawie wyników badań EDX zostały wytypowane 32 punkty w czterech obszarach analizy, które zostały poddane badaniu przy pomocy map struktury (o analogicznej morfologii jak poprzednio). Wyniki analizy EDX poszczególnych punktów zostały przedstawione w tabeli 23. Aby uwzględnić błąd pomiarowy detektora EDX w badaniu do każdej wartości wymaganej w analizie map struktury zostały wyznaczone dwa zakresy o granicach $X \pm \Delta X$, gdzie X oznacza odpowiedni parametr: $\frac{\Delta V}{V}$ i VEC w taki sam sposób jak w stopie CoAlMoNb. Wyniki analizy tych parametrów zostały przedstawione w tabeli 24. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzone zostały mapy struktury, które pokazano na rys. 41. Według nich większość punktów analizy znajduje się w obszarze faz $L1_2$ oraz B2, jednakże biorąc pod uwagę niedokładność systemu pomiarowego, możliwe fazy występujące w stopie obejmują: μ , σ , fazy Laves'a, $D0_{24}$, B2 i $L1_2$. Dokładnego zidentyfikowania tych faz wykonano z użyciem mikroskopu transmisyjnego.

Tabela 24. Analiza EDX pojedynczych wydzieleni (analiza 1) i wydzieleni o kształcie eutektyki (analiza 2) struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

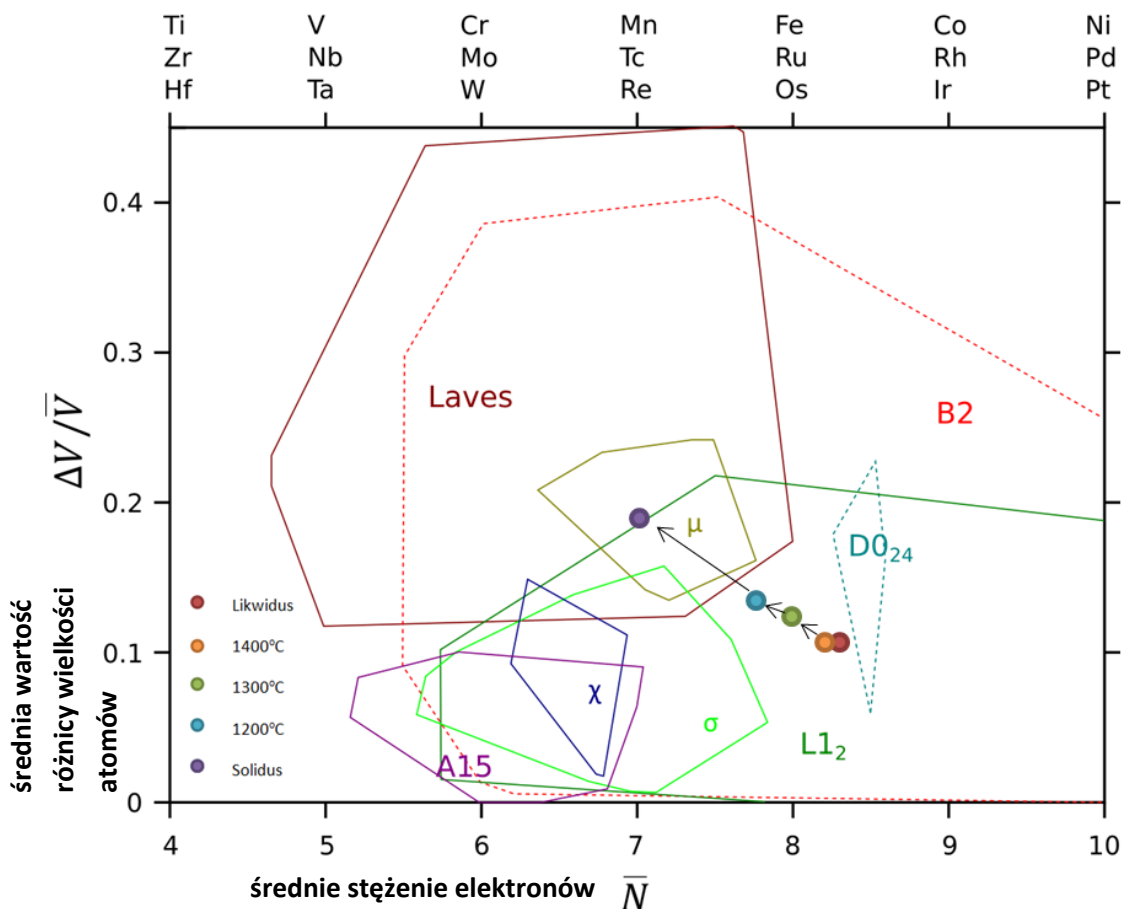


Punkt	$\frac{\Delta V}{V}_{min}$	$\frac{\Delta V}{V}_{max}$	VEC_{min}	VEC_{max}
1.1	0,04	0,18	8,839	7,1948
1.2	0,17	0,19	7,1487	5,7802
1.3	0,19	0,17	6,4408	5,1732
1.4	0,05	0,19	8,74	7,0905
1.5	0,04	0,18	8,8294	7,1644
1.6	0,07	0,19	8,5045	7,0105
1.7	0,03	0,18	8,904	7,21
1.8	0,03	0,18	8,9291	7,2187

1.9	0,05	0,19	8,7975	7,1477
1.10	0,03	0,18	8,9483	7,1967
1.11	0,02	0,18	9,0029	7,2593
1.12	0,02	0,18	8,9889	7,3359
1.13	0,06	0,19	8,7005	7,0749
1.14	0,03	0,18	8,9582	7,2506
1.15	0,02	0,18	8,9876	7,3038
1.16	0,02	0,19	8,9846	7,1882
1.17	0,02	0,18	8,9847	7,3032
2.1	0,08	0,19	8,3774	6,8804
2.2	0,08	0,19	8,3523	6,8663
2.3	0,07	0,19	8,4865	6,9233
2.4	0,08	0,19	8,4175	6,9017
2.5	0,08	0,19	8,3630	6,8676
2.6	0,03	0,19	8,8875	7,1113
2.7	0,05	0,19	8,7580	7,0201
2.8	0,04	0,19	8,8095	7,0583
2.9	0,03	0,19	8,9479	7,1200
2.10	0,02	0,19	8,9748	7,1742
2.11	0,02	0,18	9,0129	7,2440
2.12	0,02	0,19	9,0079	7,1829
2.13	0,02	0,18	9,0033	7,2071
2.14	0,02	0,18	8,9925	7,2365
2.15	0,02	0,18	9,0127	7,2238



Rys. 41. Mapy struktury stopu CoNiAlMoNb w obszarze wydzieleni (a) o kształcie eutektyki (b) pojedynczych wydzieleni – kolorem czerwonym oznaczono obszary wydzieleni, a kolorem niebieskim – obszary dookoła wydzieleni i osnowy



Rys. 42. Wyznaczenie ścieżki krystalizacji dla stopu CoNiAlMoNb

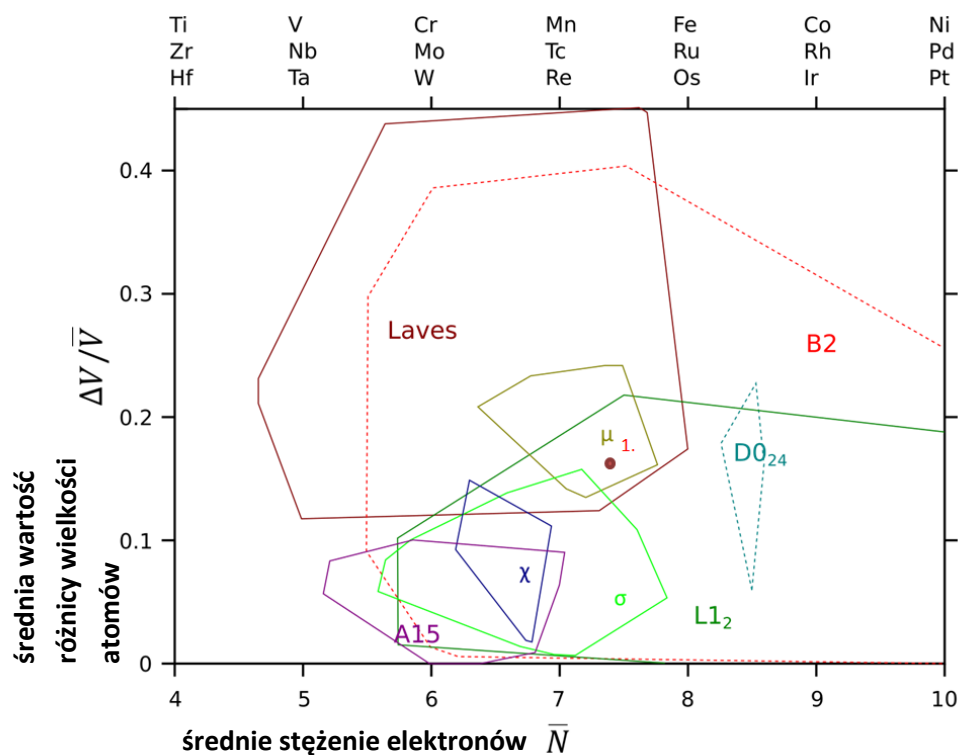
Na podstawie wykonanych obliczeń również-wyznaczono ścieżkę krystalizacji stopu CoNiAlMoNb w funkcji temperatury, co pokazano na rys. 42. Porównując te wyniki z danymi uzyskanymi w symulacjach termodynamicznych, można zauważyć, że względny spadek zawartości kobaltu oraz wzrost zawartości molibdenu i niobu (który przesuwa układ występowania prawdopodobnych faz w prawo, tj. w kierunku faz topologicznie zwartych - typowych dla zwiększonej zawartości molibdenu i niobu), jest niwelowany przez obecność niklu, a sama krzywa krystalizacji ma charakter zbliżony do prostoliniowego. Nikiel w układzie odniesienia jest bowiem zlokalizowany na prawo od kobaltu i jego siła oddziaływania na przebieg procesów wydzieleniowych jest silniejszy.

Na rys. 43 pokazano wybrane do analizy wydzielenie na mapie struktury, które zostało następnie zlokalizowane w mikroskopie transmisyjnym TEM (na podstawie morfologii i składu chemicznego). Natomiast w tabeli 25 przedstawiono wyniki

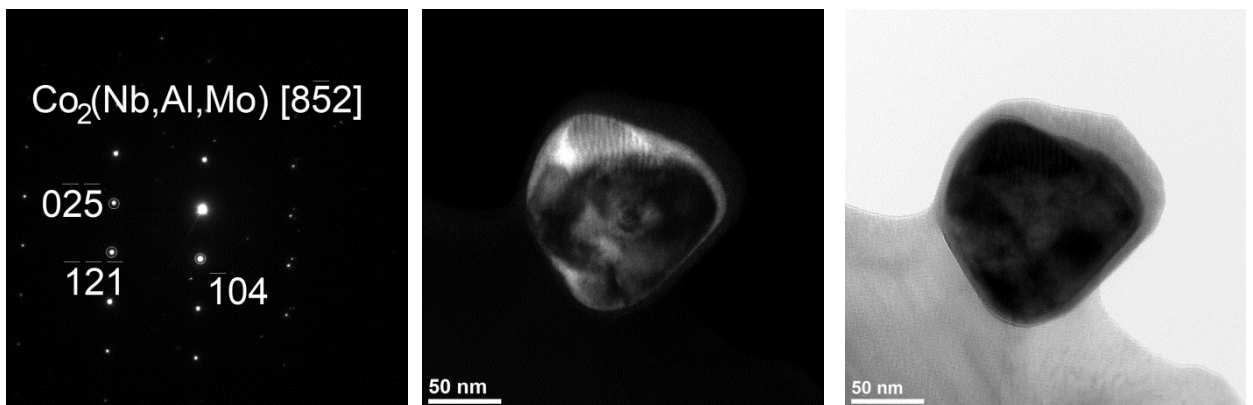
obliczeń strukturalnych dla tego wydzielenia. Badania z użyciem mikroskopu transmisyjnego potwierdziły obecność omawianych faz tj. w dominującej części fazy μ . Stwierdzono także obecność fazy Laves'a $\text{Co}_2(\text{Nb}, \text{Al}, \text{Mo})$ (rys. 44), której obecność nie wynikała z symulacji metodą CALPHAD. Nie udało się natomiast zidentyfikować faz klasyfikowanych jako eta o sieci typu D0_{24} . Oprócz opisanych wydzieleni, w stopie CoNiAlMoNb , znajdują się borki o wzorze NbB_2 (rys. 45). Na rysunku 43 została ponadto sporządzona mapa struktury dla wydzielenia które zostało zidentyfikowane w mikroskopie transmisyjnym TEM.

Tabela 25. Wyniki obliczeń strukturalnych dla wydzielenia μ w stopie CoNiAlMoNb

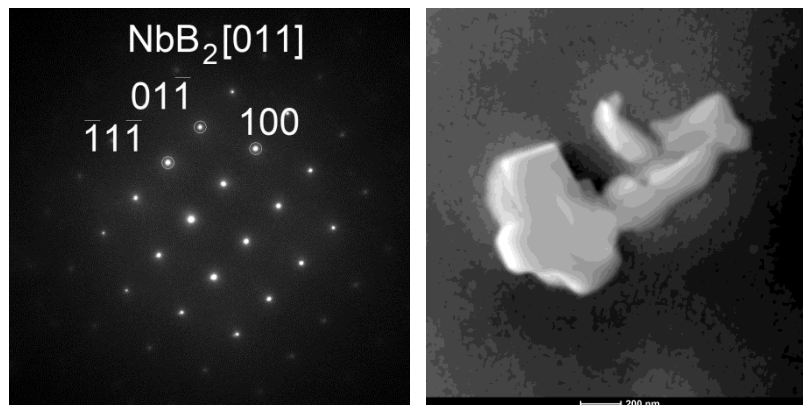
Obszar	$\Delta V/\bar{V}$	VEC (\bar{N})	Faza
Wydzielenie 1	0,16	7,39	$\mu/\text{Laves}/\text{L1}_2/\text{B2}$



Rys.43. Mapa struktury punktu poddanej analizie EDX dla stopu CoNiAlMoNb



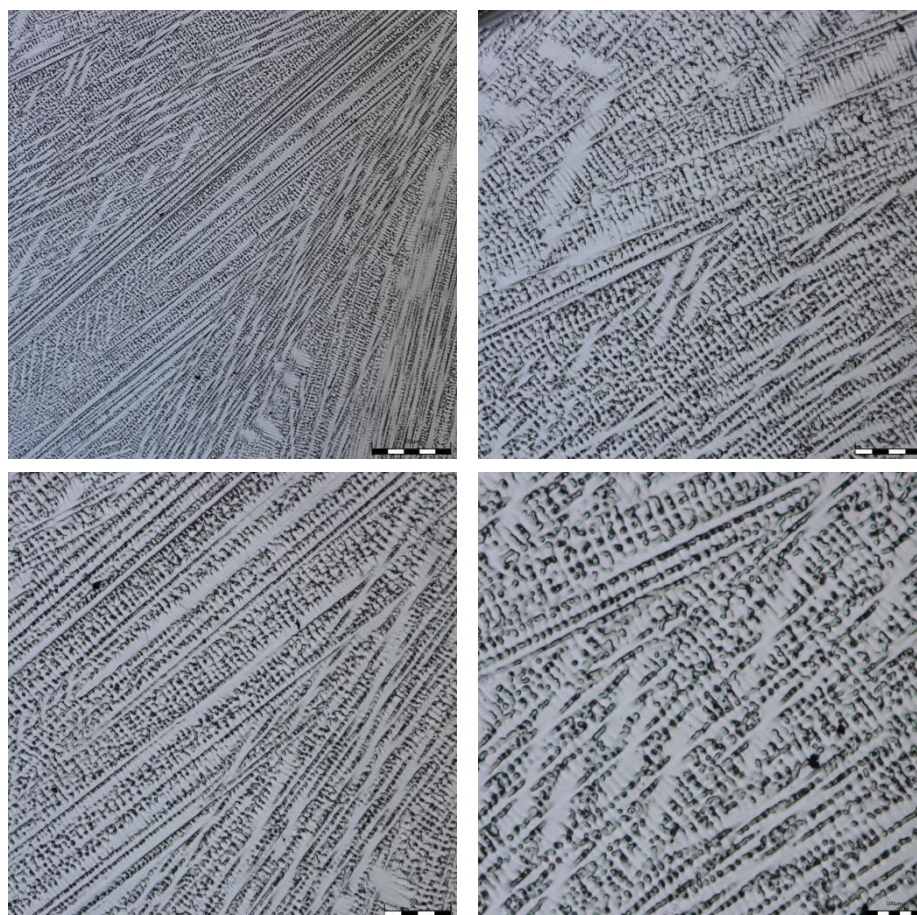
Rys.44. Analiza pierwszego wydzielenia $\text{Co}_2(\text{Nb}, \text{Al}, \text{Mo})$ w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNb , obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym S/TEM



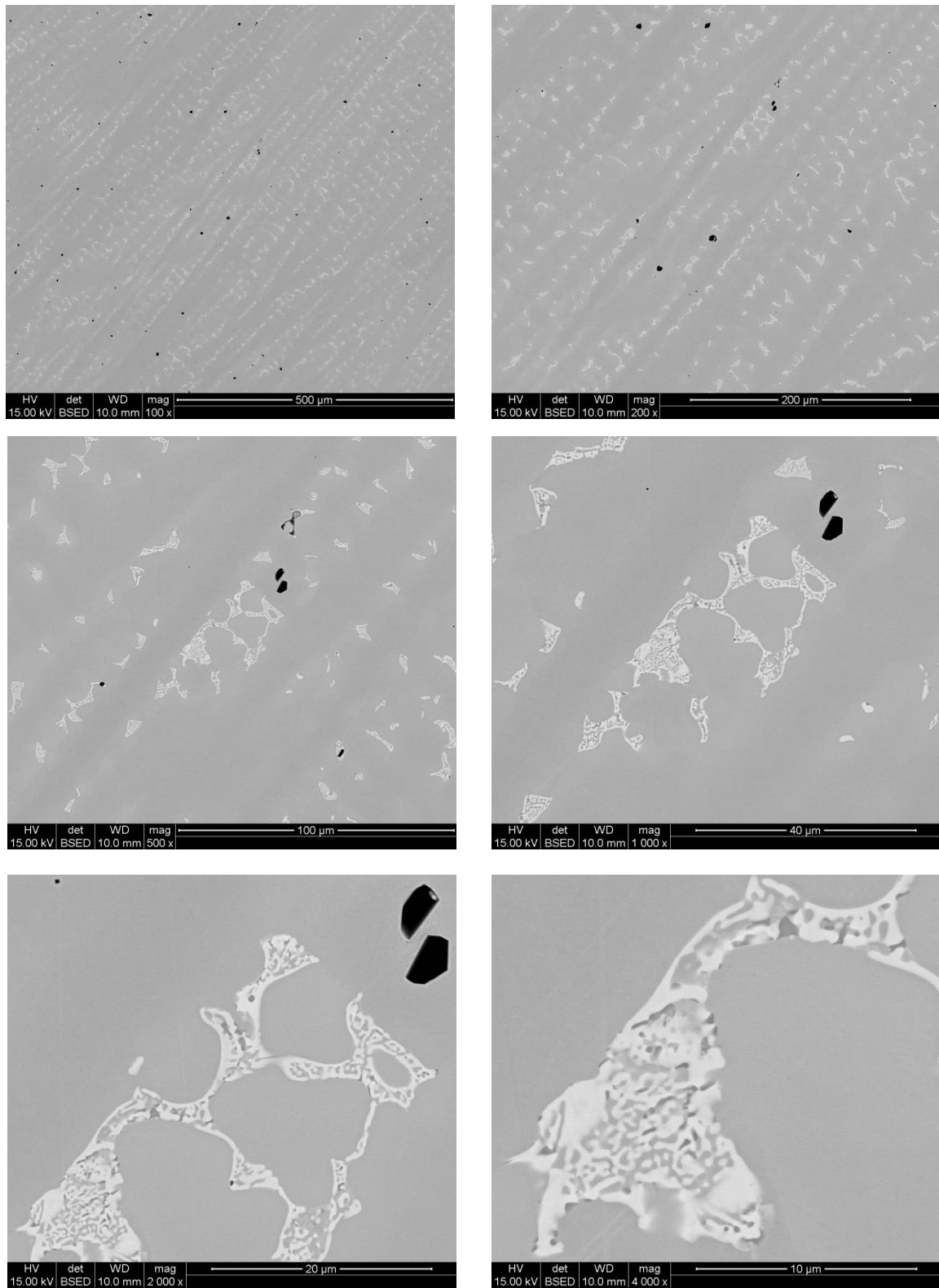
Rys.45. Analiza drugiego wydzielenia NbB_2 w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNb , obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym S/TEM

8.3 Struktura pierwotna stopu Co-20Ni-10Al-10Cr-5Mo-2Nb

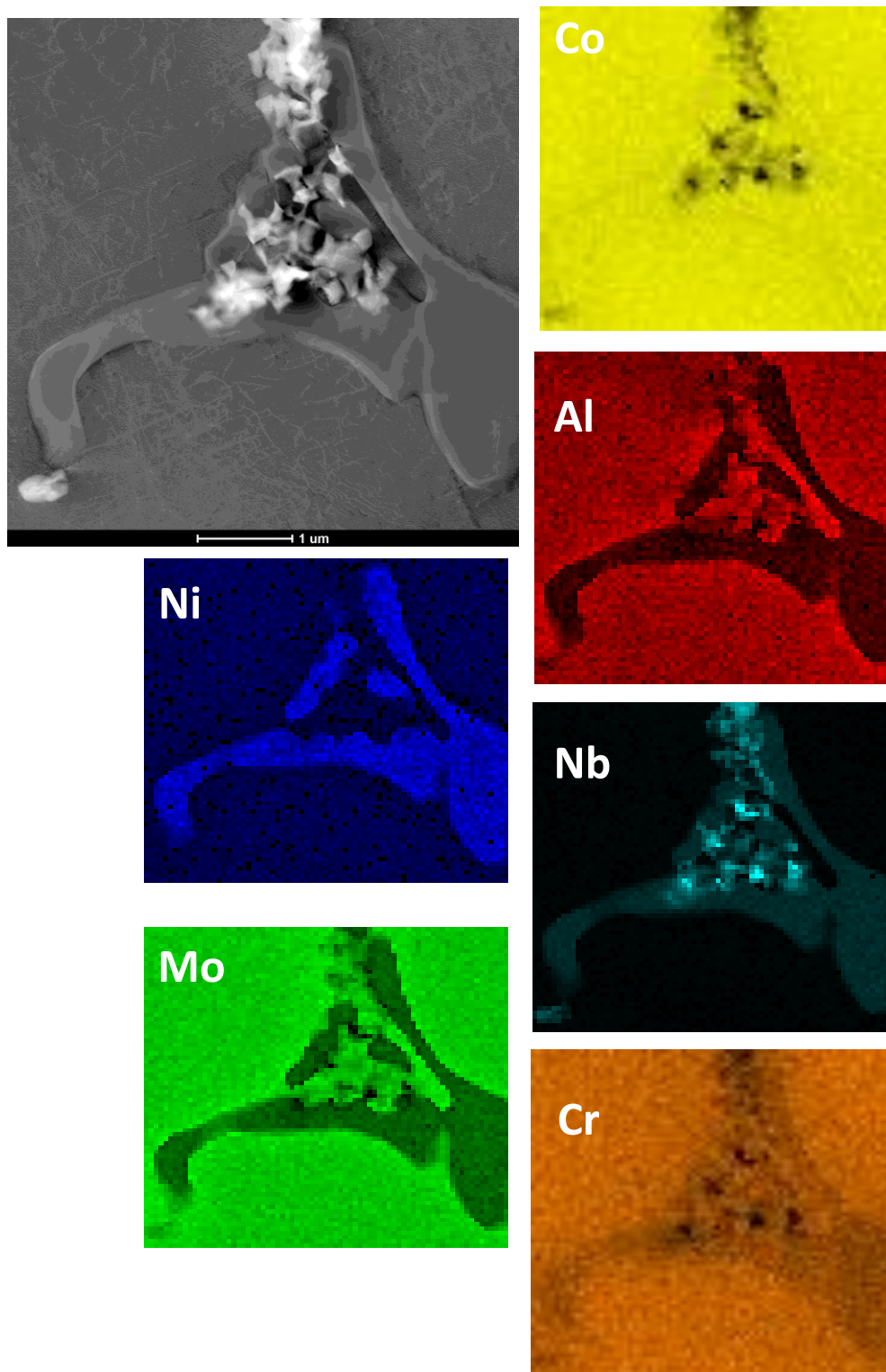
Stop Co-20Ni-10Al-10Cr-5Mo-2Nb po odlaniu charakteryzuje się mikrostrukturą roztworu stałego kobaltu (austenityczną) z niewielkim udziałem wydzielen pierwotnych w obszarach międzydendrytycznych, tak samo jak w poprzednich stopach. Mikrostrukturę stopu obserwowaną przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM) pokazano na rys. 46. Zaobserwowano zmienną morfologię kryształów w strukturze materiału od powierzchni w głąb w kierunku osi próbki. Ponadto ujawniono występującą strefę ziarn wydłużonych oraz ziarn równoosiowych. Na rys. 47 przedstawiono mikrostrukturę zaobserwowaną w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM). Mapy rozkładu pierwiastków stopowych z wybranego obszaru pokazano na rys 48-49. Natomiast analiza linowa rozkładu poszczególnych pierwiastków zostało zobrazowane na rysunkach 50-51.



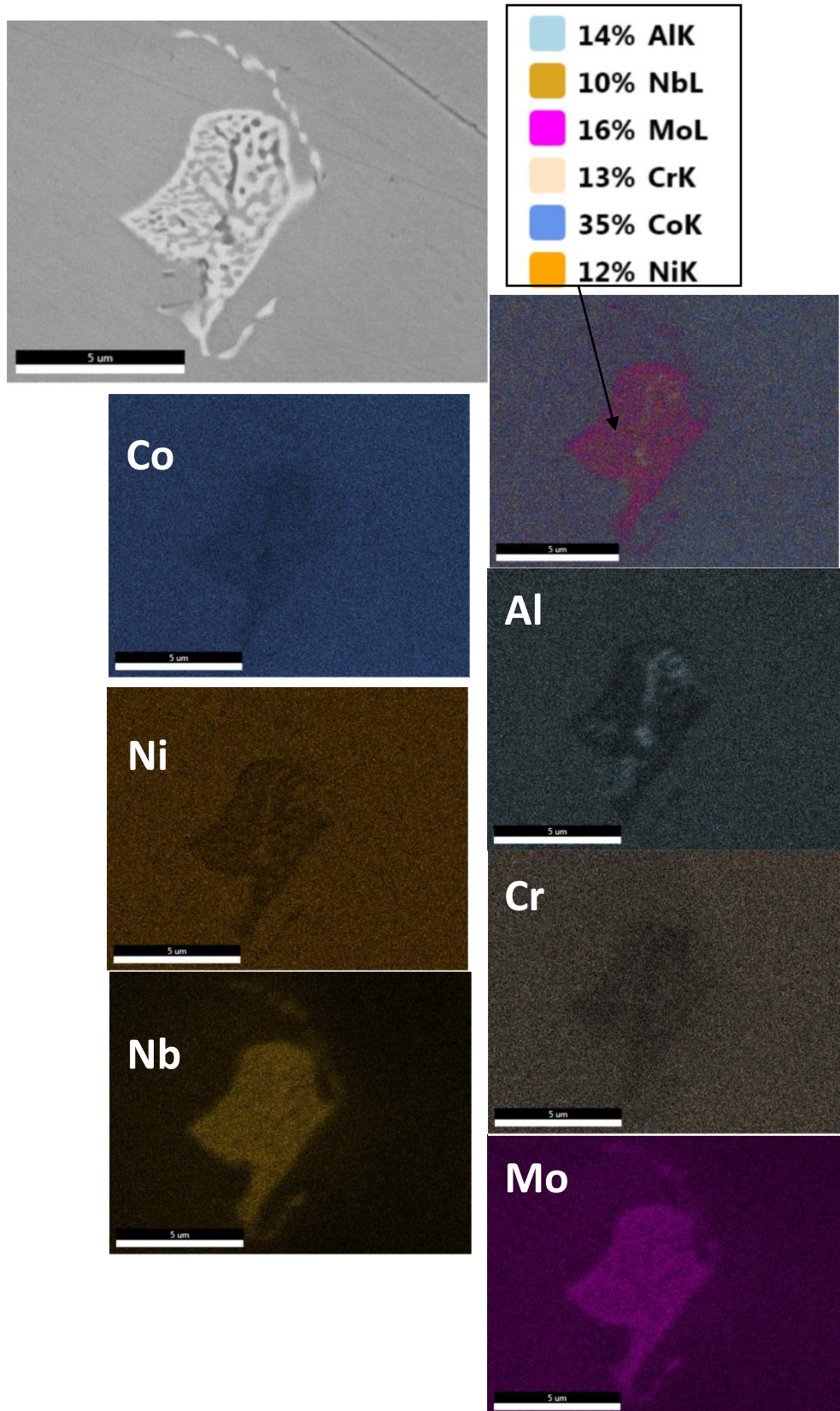
Rys. 46. Struktura pierwotna nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlCrMoNb, obserwacja w mikroskopie świetlnym LM



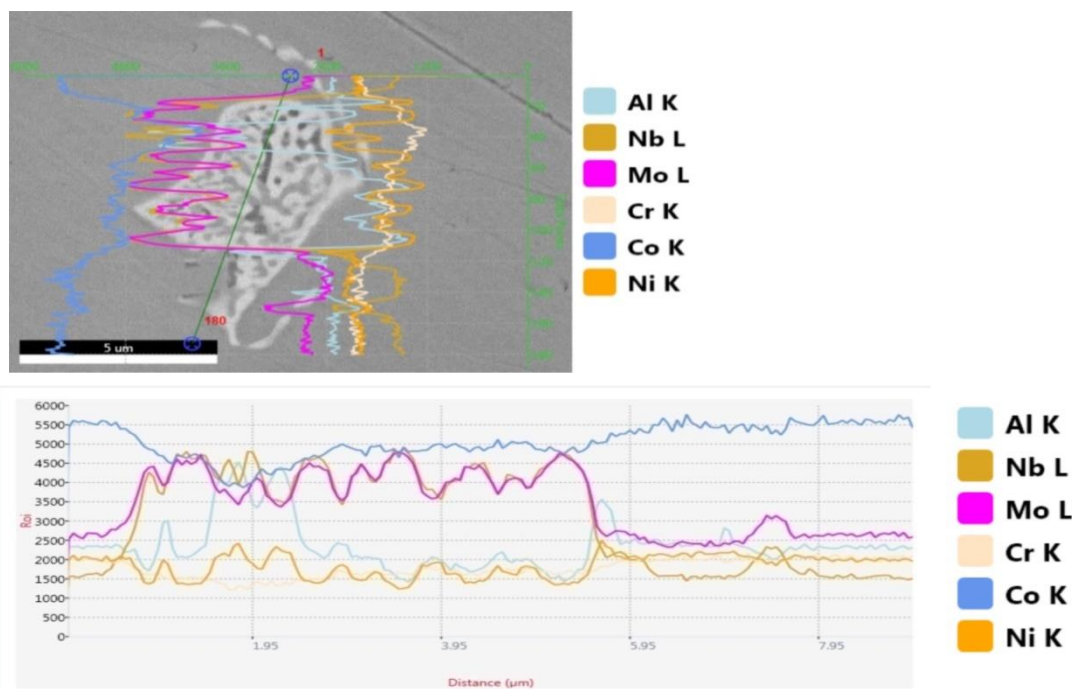
Rys. 47. Struktura pierwotna nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlCrMoNb , obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



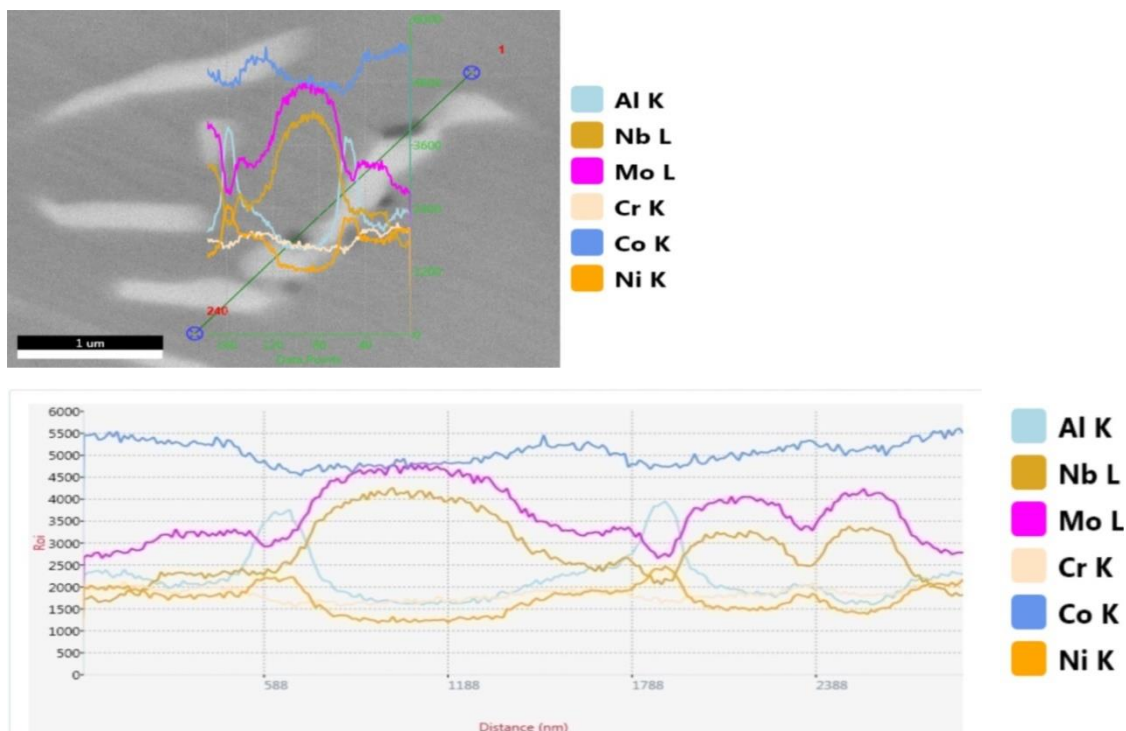
Rys.48 Analiza powierzchniowa EDX wydzielenia o ksztalcie eutektyki struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlCrMoNb , obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym S/TEM



Rys.49. Analiza powierzchniowa EDX wydzielenia o kształcie eutektyki struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu $CoNiAlCrMoNb$, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

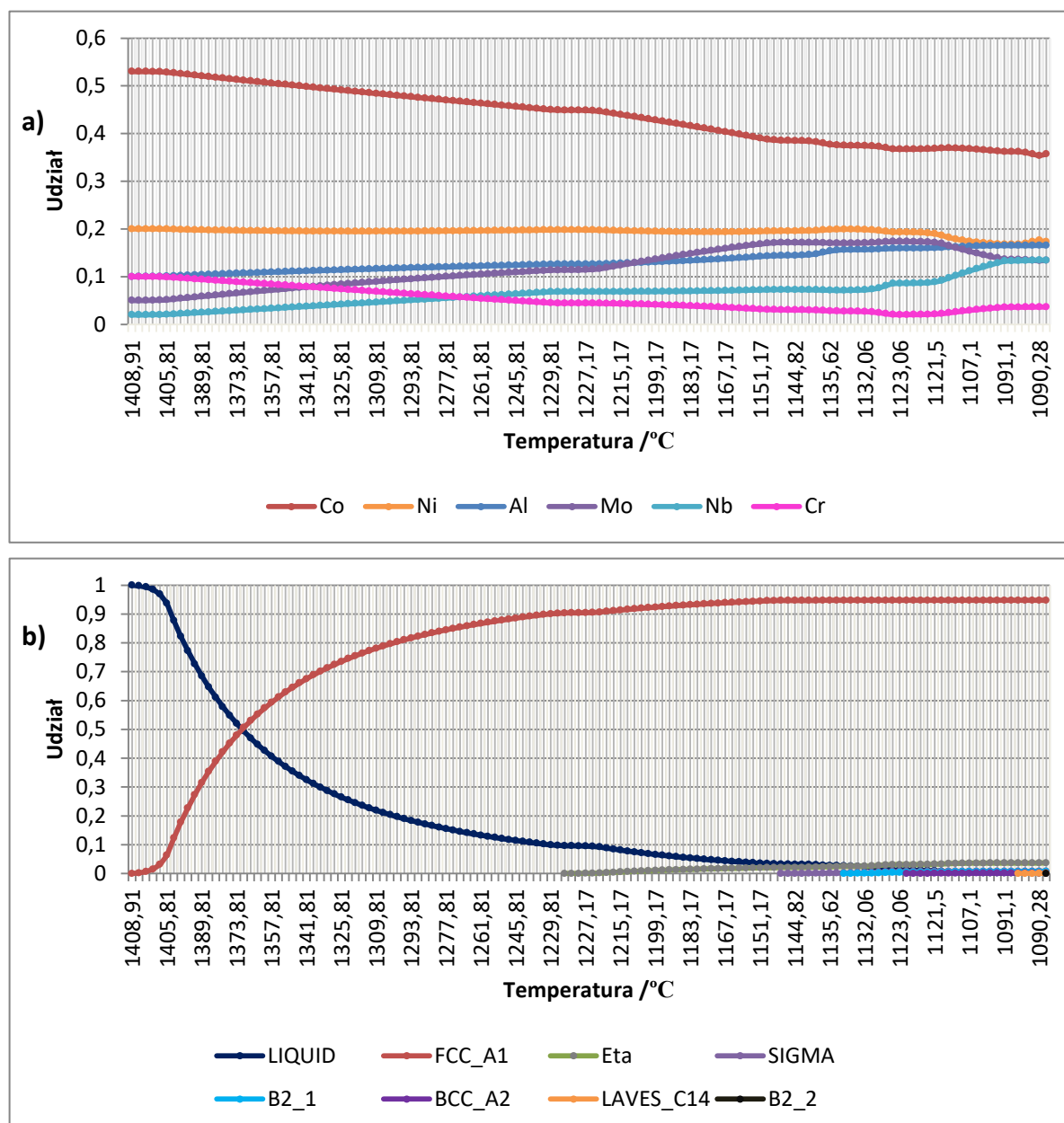


Rys.50. Analiza liniowa EDX wydzielen o kształcie eutektyki w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlCrMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



Rys.51. Analiza liniowa EDX pojedynczych wydzielen w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlCrMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

Zmiany składu chemicznego stopu CoNiAlCrMoNb w funkcji temperatury podczas procesu krzepnięcia uzyskane za pomocą metody CALPHAD przedstawiono na rys. 52. Na rys. 52a tak jak dla stopu podstawowego oraz z dodatkiem Ni, zostało pokazane jak zmienia się udział poszczególnych składników stopowych w funkcji temperatury. Natomiast na rys. 52b ujawniono w jakiej temperaturze oraz jaki jest udział wydzielającej się fazy w CoNiAlCrMoNb, zakładając stały skład chemiczny fazy ciekłej.

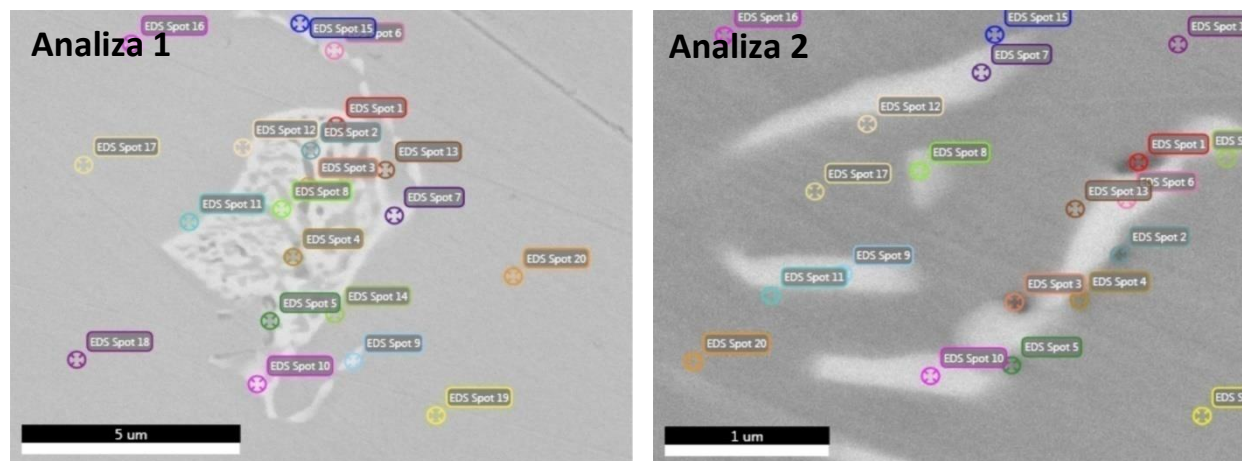


Rys. 52. a) Symulacja składu chemicznego stopu CoNiAlCrMoNb metodą CALPHAD – w funkcji temperatury, b) Symulacja składu fazowego stopu CoNiAlCrMoNb (założenie stałego składu chemicznego fazy ciekłej)

Analizując wyniki badań składu chemicznego w mikroobszarach oraz rozkłady liniowe i powierzchniowe stwierdzono, że chrom w dominującej części lokuje się w roztworze stałym. Z układu równowagi fazowej Co-Cr wynika natomiast, że potencjalnie niebezpiecznym elementem strukturalnym może być faza σ . Obecność tej fazy zostało również potwierdzone symulacjami metodą CALPHAD, podobnie jak dwóch odmian fazy B2 różniących się istotnie zakresem temperaturowym występowania. Pozostałe składniki fazowe, wydzielające się podczas krystalizacji z fazy ciekłej są analogiczne jak w przypadku stopu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb.

Faza σ , która powstaje w temperaturze 1144°C, charakteryzuje się wyraźnym ubytkiem chromu i kobaltu, przy względnie stabilnym wzroście pozostałych składników stopowych. Wskazuje to na brak ich udziału w tworzeniu się fazy CoCr. Powstająca w ostatnim stadium krystalizacji faza C14 zdominowana jest przez obecność kobaltu, niklu, molibdenu i niobu. Natomiast faza B2 typu drugiego to najprawdopodobniej faza typu NiAl lub faza z udziałem Co i dodatkiem Mo lub niobu, na co wskazują zmiany w składzie chemicznym fazy ciekłej.

Tabela 26. Analiza EDX wydzielen o kształcie eutektyki (analiza 1) oraz wydzielen pojedynczych (analiza 2) struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlCrMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



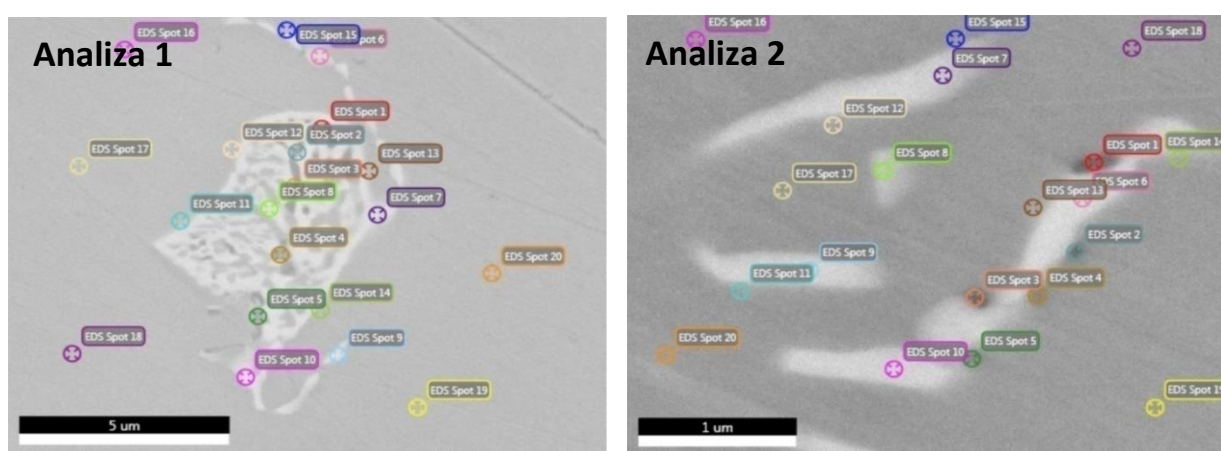
Punkt	Co at%	Ni at%	Al at%	Cr at%	Mo at%	Nb at%
1.1	37.8	23.2	18.8	6.3	4.4	9.5
1.2	38.0	22.9	19.5	6.0	4.4	9.2
1.3	43.1	19.1	15.6	6.9	5.6	9.9
1.4	36.1	21.4	17.6	6.7	5.3	13.0
1.5	50.3	15.7	9.5	9.2	6.0	9.2
1.6	52.1	19.1	9.7	10.0	5.1	4.1
1.7	52.8	14.5	6.5	9.7	7.4	9.1

1.8	49.7	17.9	9.1	9.2	5.4	8.8
1.9	53.0	19.8	10.0	10.2	4.3	2.8
1.10	49.4	17.7	8.4	9.7	5.4	9.5
1.11	51.4	18.7	9.1	9.2	5.4	6.2
1.12	52.4	13.2	6.2	9.3	7.5	11.4
1.13	51.2	21.2	10.7	9.7	4.1	3.1
1.14	52.2	19.9	10.2	9.7	4.5	3.5
1.15	52.7	20.0	10.6	9.9	4.5	2.2
1.16	52.6	20.1	10.5	10.4	4.3	2.1
1.17	52.7	19.3	10.4	10.3	4.67	2.6
1.18	52.7	19.7	10.3	10.3	4.6	2.5
1.19	54.5	19.6	9.9	10.9	3.7	1.3
1.20	53.7	19.9	10.3	10.4	4.2	1.5
2.1	43.3	23.4	17.1	7.6	4.2	4.5
2.2	45.8	22.0	14.5	8.3	4.6	4.9
2.3	44.7	23.0	15.8	8.0	4.3	4.2
2.4	47.5	20.5	12.9	8.8	5.0	5.2
2.5	48.3	19.8	12.5	9.1	5.1	5.3
2.6	51.5	12.8	7.8	9.1	8.2	10.6
2.7	52.6	17.0	8.2	9.8	6.5	6.0
2.8	53.0	17.6	8.8	9.7	5.7	5.2
2.9	53.0	15.5	7.7	10.1	6.8	7.0
2.10	53.8	15.2	6.9	10.0	6.9	7.3
2.11	52.9	14.0	7.6	9.9	7.5	8.0
2.12	51.9	16.3	8.8	9.5	6.7	6.8
2.13	52.1	16.0	8.2	9.7	6.7	7.7
2.14	53.3	14.5	7.9	9.9	7.2	7.2
2.15	52.2	20.8	10.8	9.6	4.0	2.6
2.16	52.7	20.1	10.4	9.8	4.4	2.7
2.17	52.0	20.7	10.6	9.8	4.2	2.8
2.18	53.1	19.5	10.1	9.7	4.7	3.0
2.19	52.6	19.6	10.0	9.9	4.7	3.2
2.20	52.5	19.7	10.6	10.1	4.4	2.8

Na podstawie wyników badań EDX zostało wytypowanych 40 punktów w czterech obszarach analizy, które poddano badaniu przy pomocy map struktury (obszary wydzielen eutektycznych, obszary wydzielen pojedynczych oraz wyniki z obszarów osnowy). Wyniki analizy EDX poszczególnych punktów zostały przedstawione w tabeli 26. Aby uwzględnić błąd pomiarowy detektora EDX w badaniu do każdej wartości wymaganej w analizie map struktury zostały wyznaczone dwa zakresy o granicach $X \pm \Delta X$, gdzie X oznacza odpowiedni parametr: $\frac{\Delta V}{V}$ i VEC . Wyniki analizy tych parametrów zostały przedstawione w tabeli 27. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzona została mapa struktury, którą pokazano na rys. 53. Kolorem

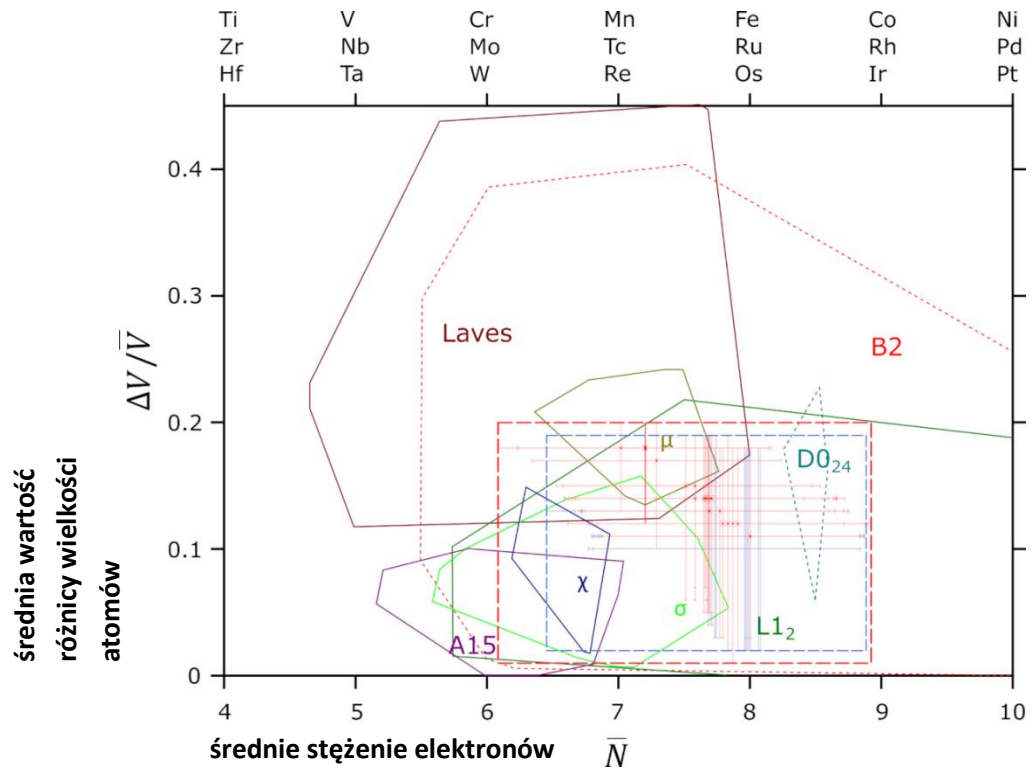
czerwonym zostały wyznaczone obszary wydzielen z obszaru Analiza 1 i 2, natomiast kolorem niebieskim zaznaczony został obszar z osnowy z poszczególnych obrazów. Według mapy większość punktów znajduje się w obszarze faz L1₂, B2, μ, σ, fazy Laves'a oraz DO₂₄. Jednakże biorąc pod uwagę niedokładność systemu pomiarowego możliwe fazy występujące w stopie to: χ, A15, μ, σ, fazy Laves'a, DO₂₄, B2, L1₂. Dokładne przyporządkowanie faz wykonano z użyciem mikroskopu transmisyjnego.

Tabela27. Analiza EDX wydzielen o kształcie eutektyki (analiza 1) oraz wydzielen pojedynczych (analiza 2) struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlCrMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

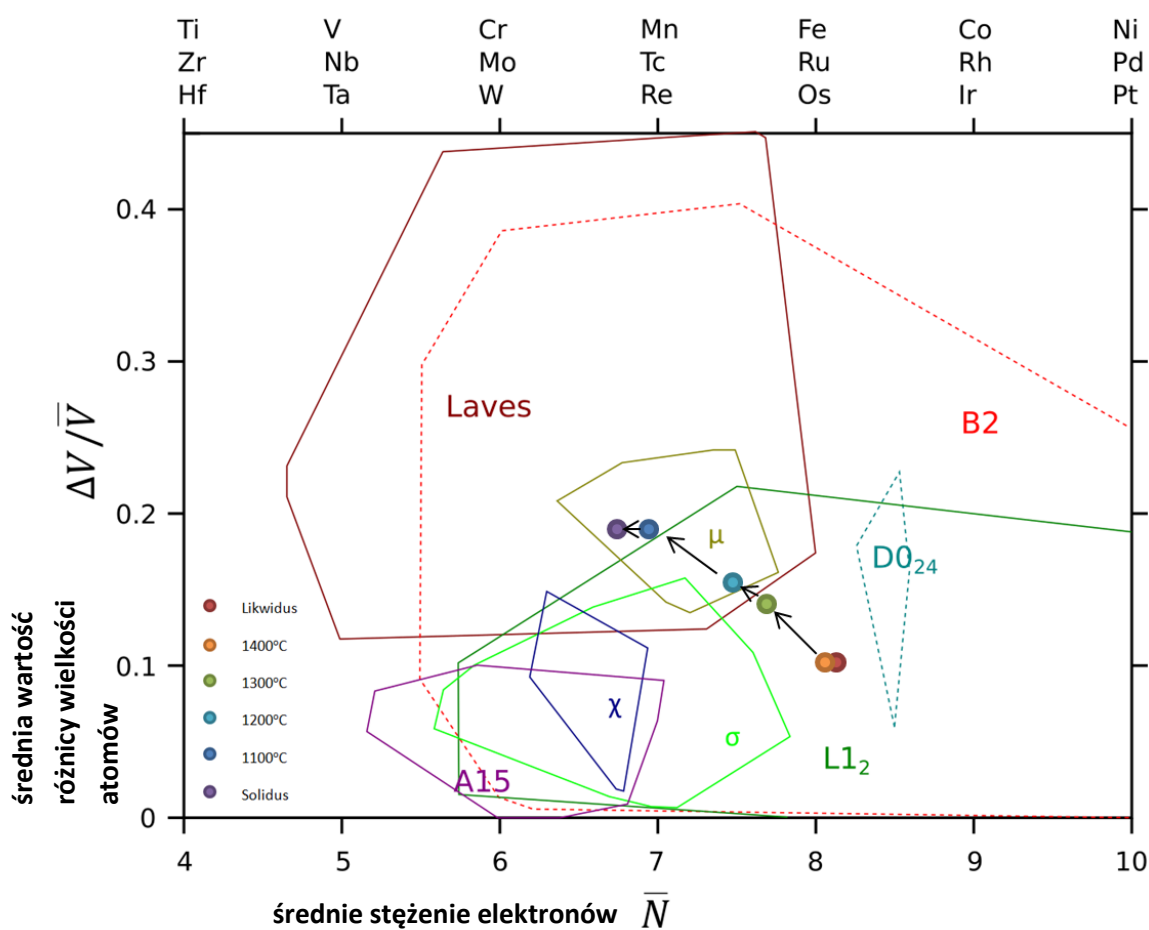


Punkt	$\frac{\Delta V}{V_{min}}$	$\frac{\Delta V}{V_{max}}$	VEC_{min}	VEC_{max}
1.1	0,12	0,20	8,16	6,24
1.2	0,12	0,20	8,14	6,23
1.3	0,10	0,20	8,24	6,35
1.4	0,13	0,20	7,96	6,09
1.5	0,06	0,19	8,55	6,60
1.6	0,02	0,18	8,89	6,84
1.7	0,05	0,19	8,60	6,67
1.8	0,05	0,19	8,66	6,68
1.9	0,02	0,18	8,87	6,87
1.10	0,05	0,19	8,63	6,67
1.11	0,02	0,19	8,88	6,78
1.12	0,07	0,19	8,41	6,59
1.13	0,03	0,18	8,85	6,81
1.14	0,02	0,18	8,87	6,86
1.15	0,02	0,18	8,83	6,86
1.16	0,02	0,18	8,83	6,82
1.17	0,02	0,18	8,83	6,80
1.18	0,02	0,18	8,84	6,85

1.19	0,02	0,18	8,84	6,77
1.20	0,02	0,18	8,84	6,81
2.1	0,07	0,19	8,53	6,58
2.2	0,06	0,19	8,65	6,63
2.3	0,07	0,19	8,59	6,63
2.4	0,04	0,19	8,72	6,65
2.5	0,05	0,19	8,64	6,70
2.6	0,06	0,19	8,47	6,53
2.7	0,02	0,19	8,87	6,62
2.8	0,01	0,18	8,92	6,80
2.9	0,03	0,18	8,75	6,75
2.10	0,03	0,18	8,71	6,79
2.11	0,04	0,19	8,64	6,46
2.12	0,03	0,19	8,74	6,73
2.13	0,04	0,19	8,71	6,71
2.14	0,03	0,18	8,71	6,72
2.15	0,03	0,18	8,85	6,85
2.16	0,02	0,18	8,86	6,86
2.17	0,02	0,18	8,85	6,86
2.18	0,02	0,18	8,87	6,88
2.19	0,02	0,18	8,87	6,84
2.20	0,02	0,18	8,83	6,85



Rys. 53. Mapa struktury stopu CoNiAlCrMoNb w obszarze wydzielań o kształcie eutektyki oraz wydzielań pojedynczych (zestawionych na jednej mapie) – kolorem czerwonym oznaczono obszary wydzielań, a kolorem niebieskim – obszary dookoła wydzielań i osnowy



Rys. 54. Wyznaczenie ścieżki krystalizacji dla stopu CoNiAlCrMoNb

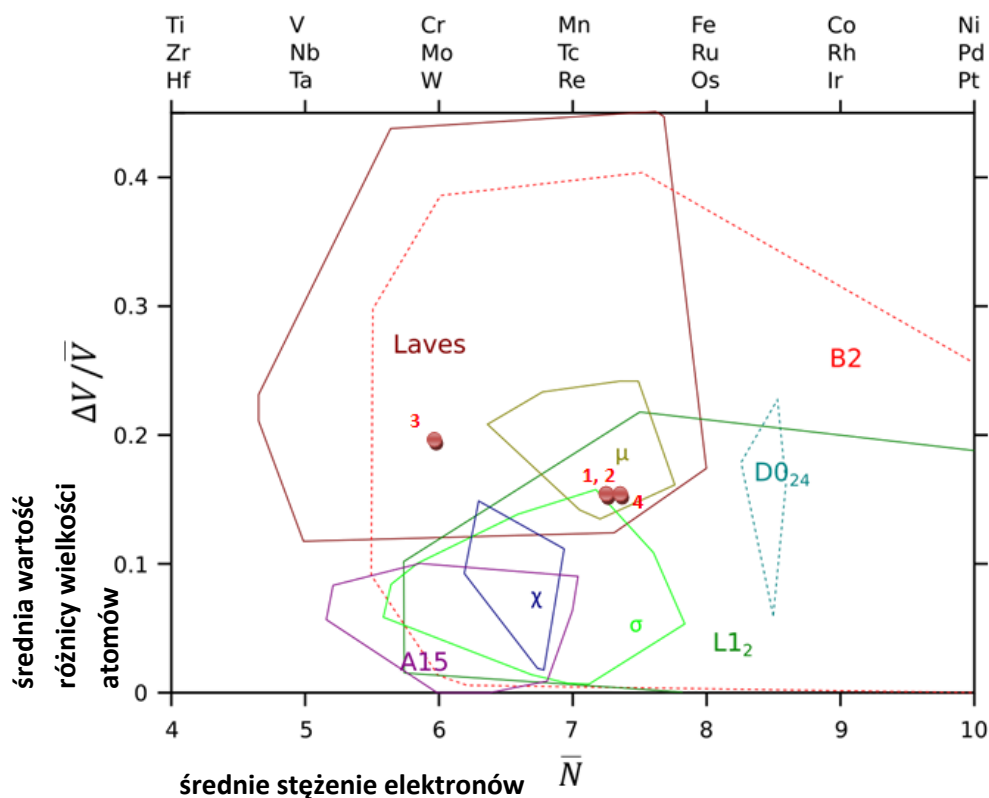
Wykorzystując dane dotyczące zmian składu chemicznego fazy ciekłej w trakcie procesu krystalizacji dokonano obliczeń pozwalających na określenie ścieżki krystalizacji stopu z dodatkiem chromu, co przedstawiono na rys. 54. Z danych tych wynika, że ścieżka ta jest minimalnie przesunięta w lewo w stosunku do stopu bez dodatku chromu. W temperaturze *solidus* następuje silne odchylenie krzywej w lewo, co wynika z silnego wzbogacenia ciekłego stopu w niob.

Z uwagi na to, że obszary na mapach struktury, dla których wyznaczono punkty analizy składu fazowego, mogą wskazywać na możliwą obecność więcej niż jednej fazy (rys. 53), do precyzyjnej identyfikacji tej fazy należy zastosować transmisyjną mikroskopię elektronową TEM wraz z punktową analizą składu chemicznego z mikroobszaru, co zestawiono w tabeli 28. Rys. 55 pokazuje wybrane do analizy wydzielania na mapie struktury, które zostały następnie zlokalizowane w mikroskopie

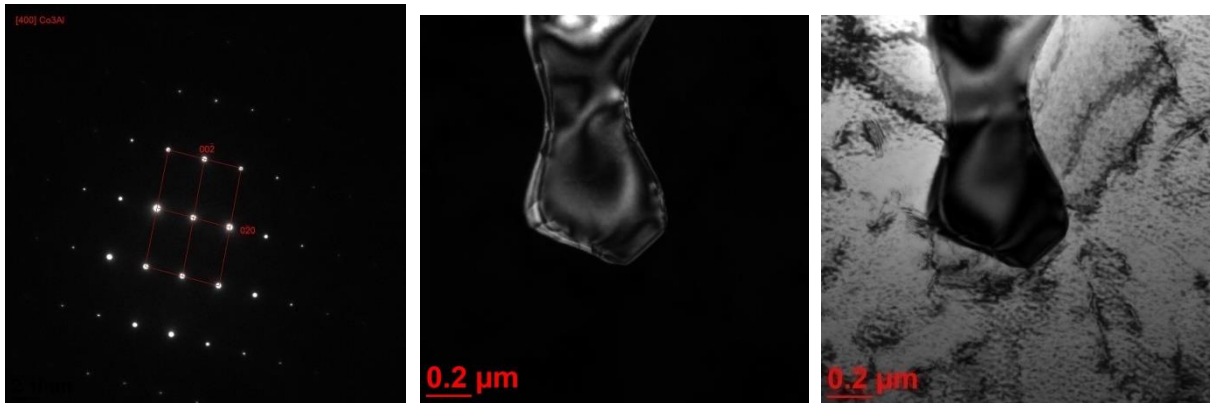
transmisyjnym TEM (na podstawie morfologii i składu chemicznego). Na rysunku 56 przedstawiono wydzielenia: 1 tj. $L1_2$ o wzorze Co_3Al . Natomiast na rys. 57 pokazano wydzielenie 2, które znajduje się w bardzo podobnym położeniu i jest to faza Laves'a $C36 - Co_3Mo$, na rys. 58 wydzielenie 3 o wzorze $CoMo$ typu B2, a na rys. 59 zidentyfikowane wydzielenie Laves'a typu C14- Co_2Mo . Wyniki tych analiz potwierdzają dane uzyskane w symulacjach termodynamicznych oraz dane uzyskane z map struktury.

Tabela 28. Wyniki obliczeń strukturalnych dla poszczególnych wydzieleni w stopie $CoNiAlCrMoNb$

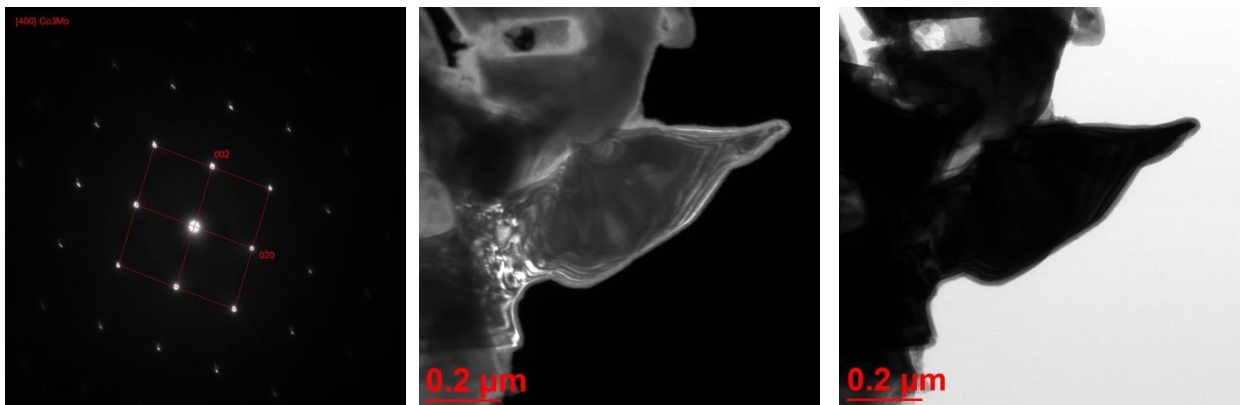
Obszar	$\Delta V/V$	VEC (\bar{N})	Faza
Wydzielenie 1	0,16	7,2895	$\mu/Laves/L1_2/B2/\sigma$
Wydzielenie 2	0,16	7,2863	$\mu/Laves/L1_2/B2/\sigma$
Wydzielenie 3	0,20	6,0219	Laves/B2
Wydzielenie 4	0,16	7,3512	$\mu/Laves/B2/L1_2$



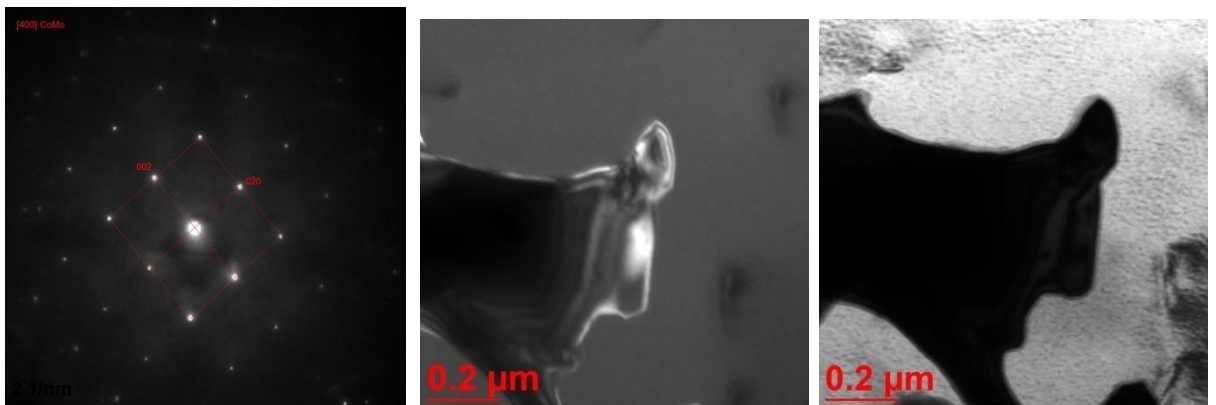
Rys.55. Mapa strukturalna punktów poddanych analizie EDX dla stopu $CoNiAlCrMoNb$



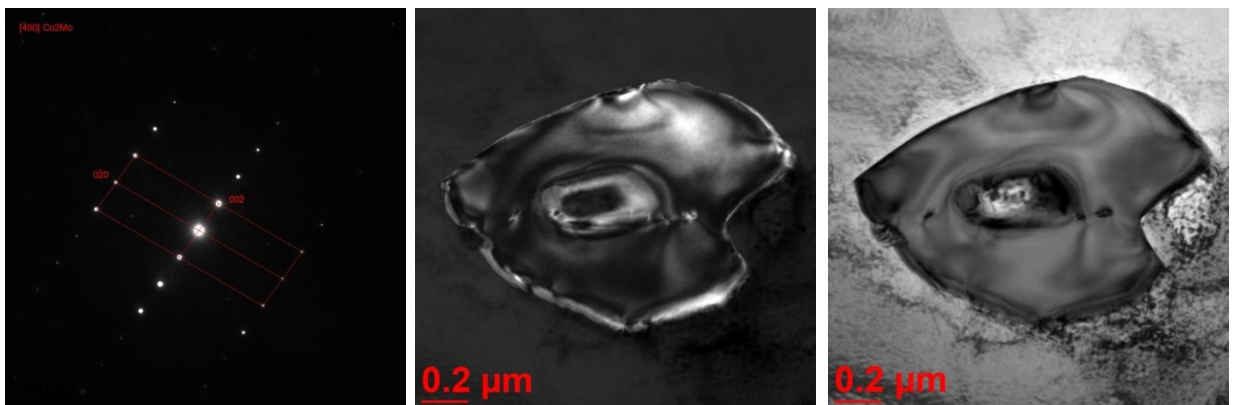
Rys. 56. Analiza pierwszego wydzielenia $L1_2 - Co_3Al$ w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu $CoNiAlCrMoNb$, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym TEM



Rys. 57. Analiza drugiego wydzielenia Laves $C36 - Co_3Mo$ w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu $CoNiAlCrMoNb$, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym TEM



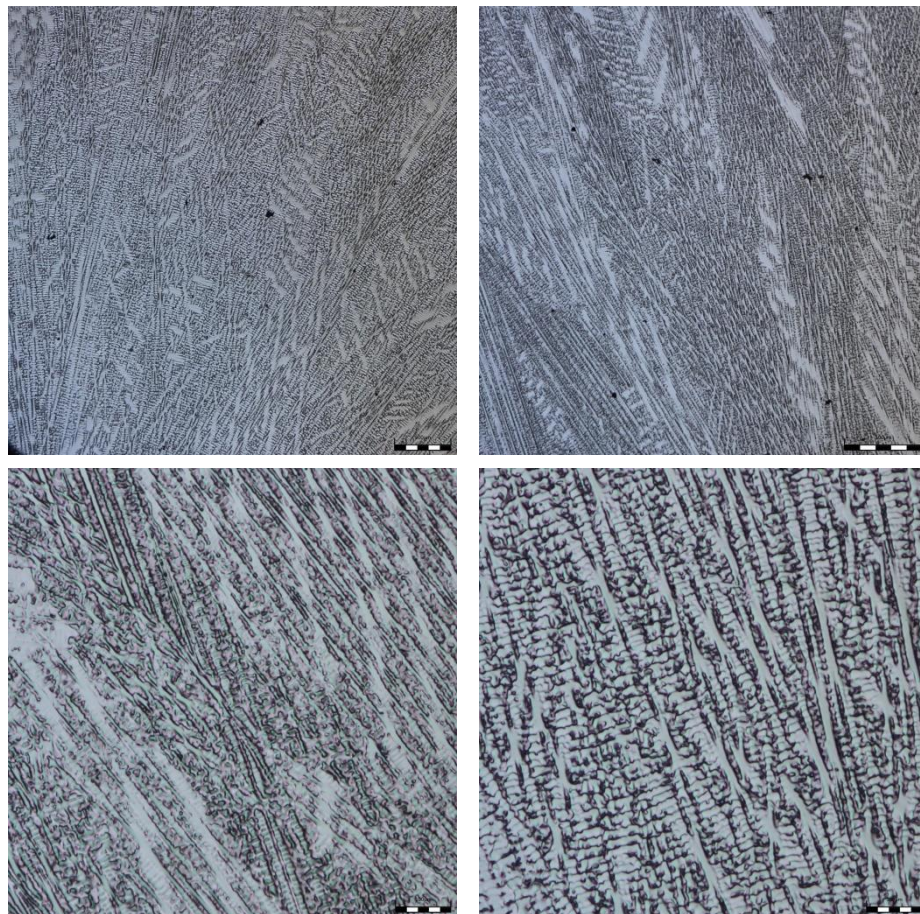
Rys. 58. Analiza trzeciego wydzielenia B2 - CoMo w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlCrMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym TEM



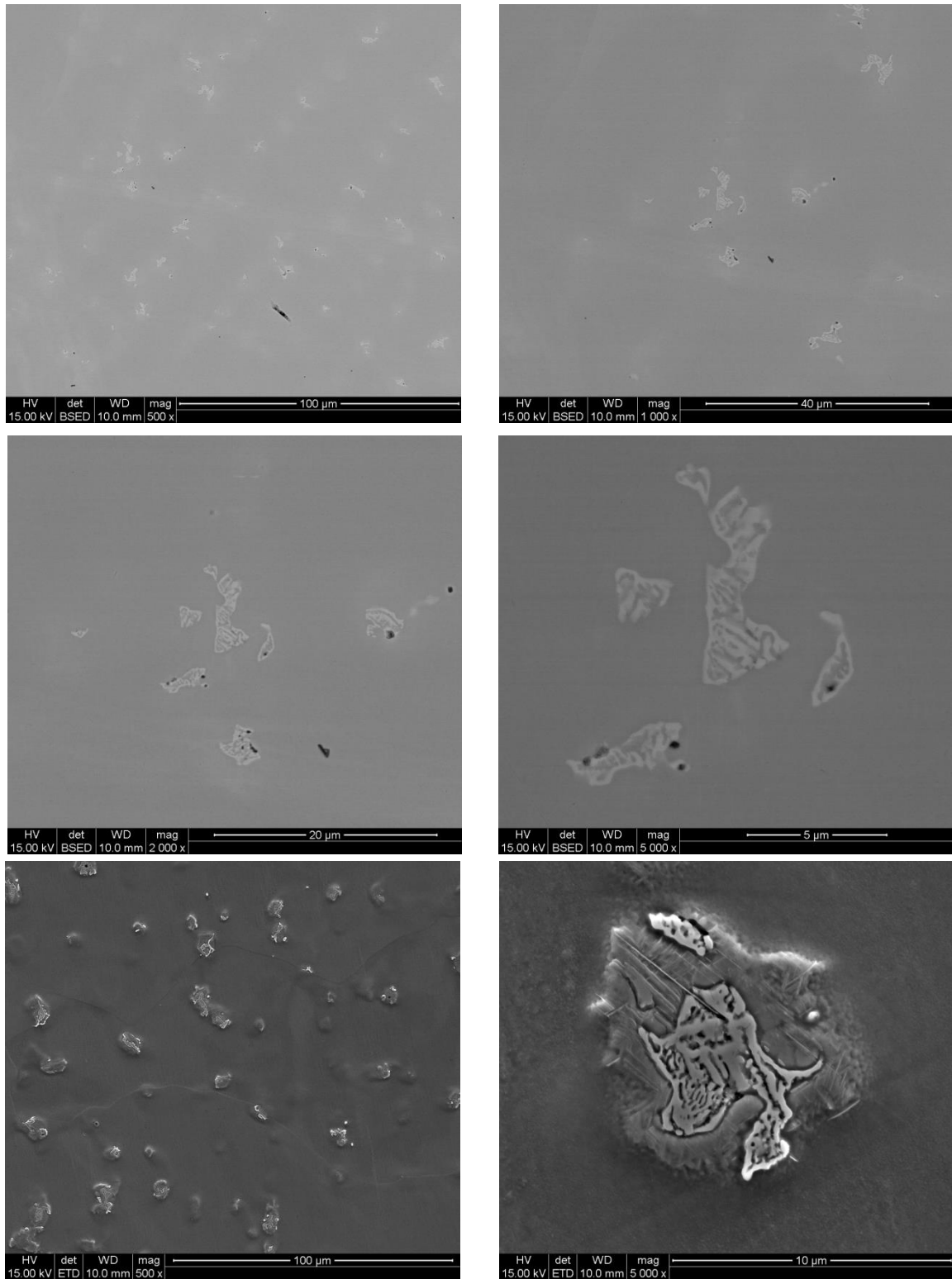
Rys. 59. Analiza czwartego wydzielenia Laves C14 - Co₂Mo w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlCrMoNb, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym TEM

8.4 Struktura pierwotna stopu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb-2Ti

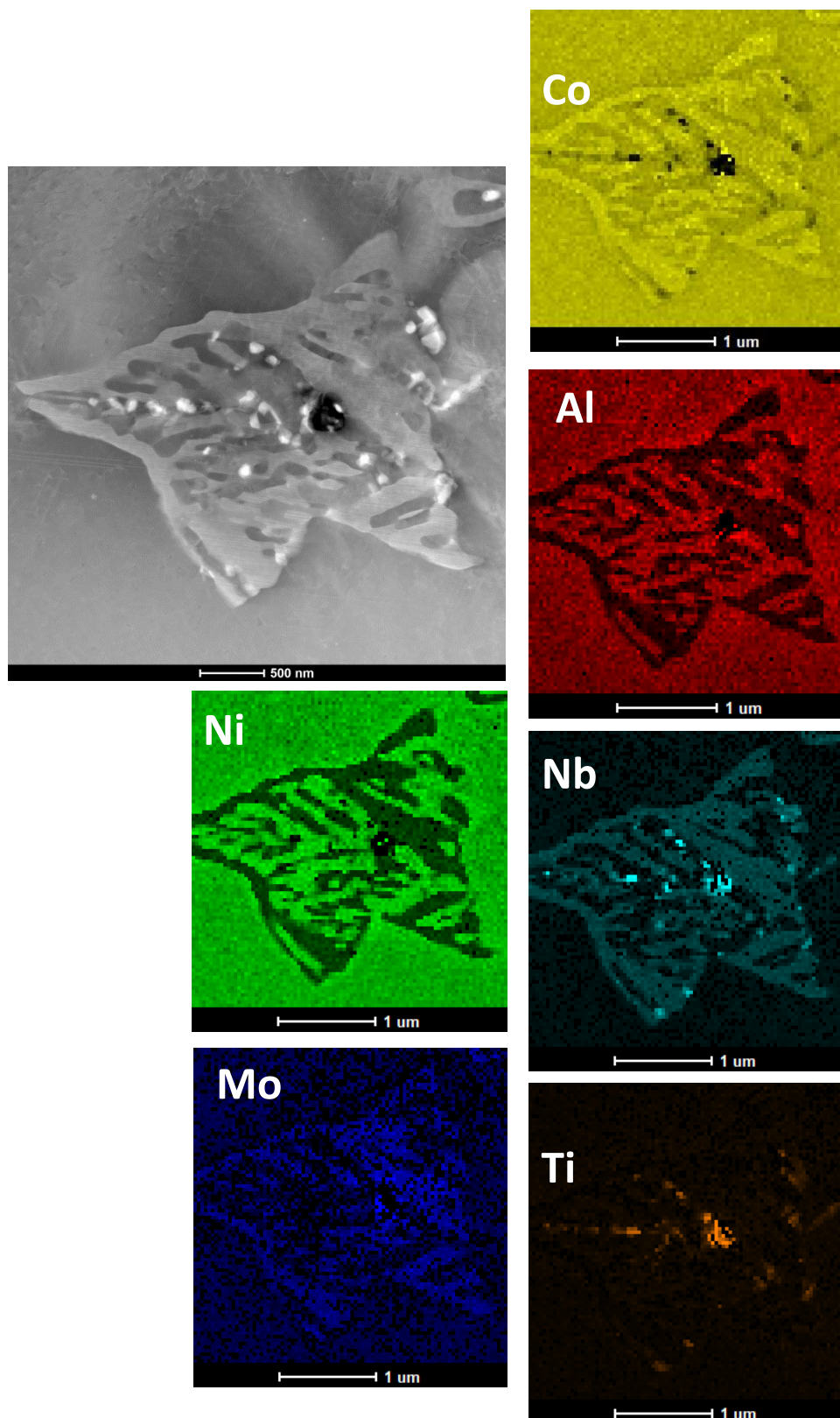
Stop Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb-2Ti po odlaniu charakteryzuje się mikrostrukturą roztworu stałego kobaltu (austenityczną) z niewielkim udziałem wydzielań pierwotnych w obszarach międzidendrytycznych, tak jak zaobserwowano w poprzednich stopach. Udział tych wydzielań jest zdecydowanie najmniejszy w porównaniu do poprzednich materiałów. Mikrostrukturę stopu obserwowaną przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM) pokazano na rys. 60. Rozkład kryształów zaobserwowano w strukturze materiału od powierzchni w głąb w kierunku osi próbki. Na rys. 61 przedstawiono mikrostrukturę zaobserwowaną w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM). Na rys. 62-64 pokazano mapy rozkładu pierwiastków stopowych z wybranego obszaru. Natomiast wyniki analizy linowej rozkładu poszczególnych pierwiastków pokazano na rysunkach 65-66.



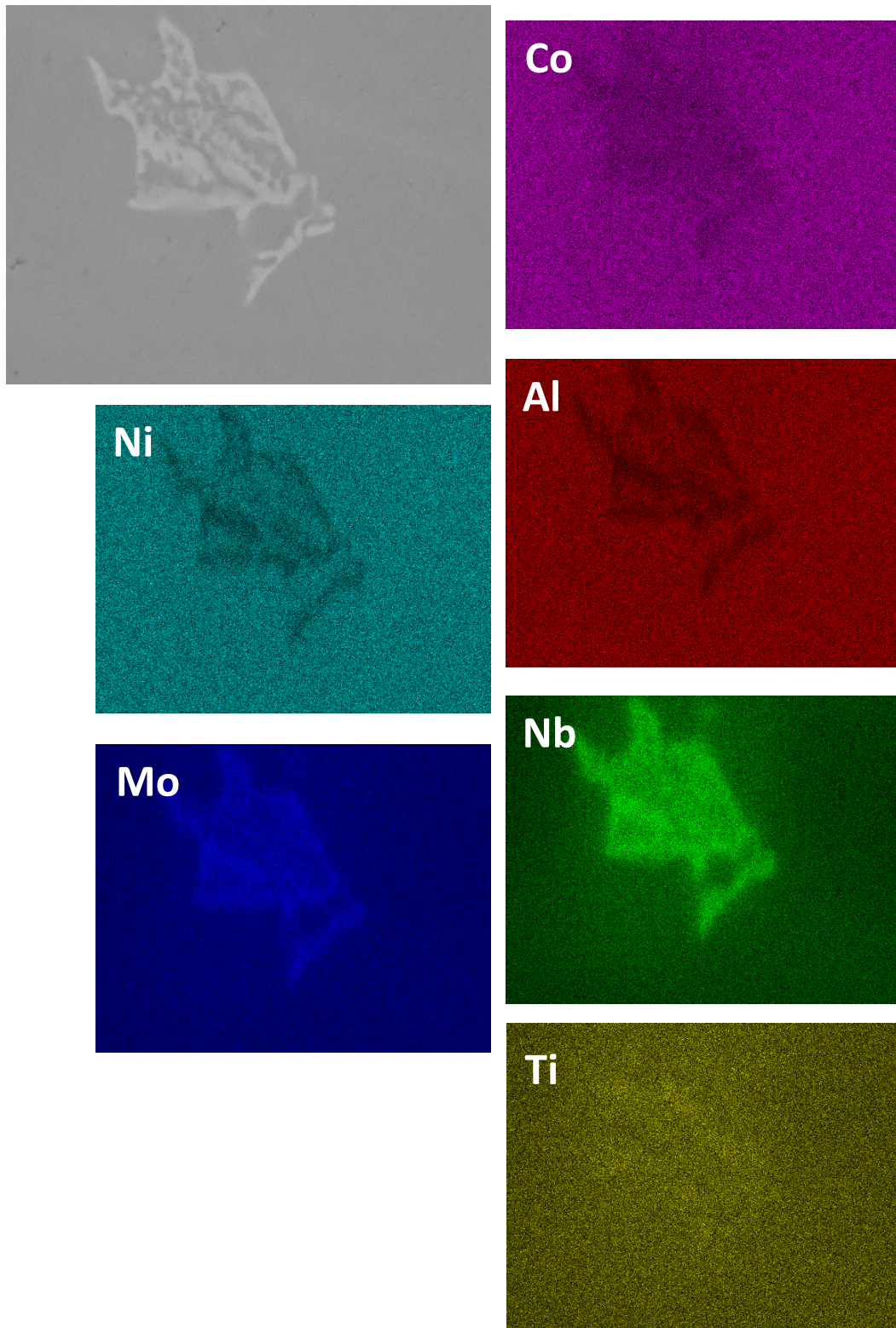
Rys. 60. Struktura pierwotna nadstopu na podstawie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi, obserwacja w mikroskopie świetlnym LM



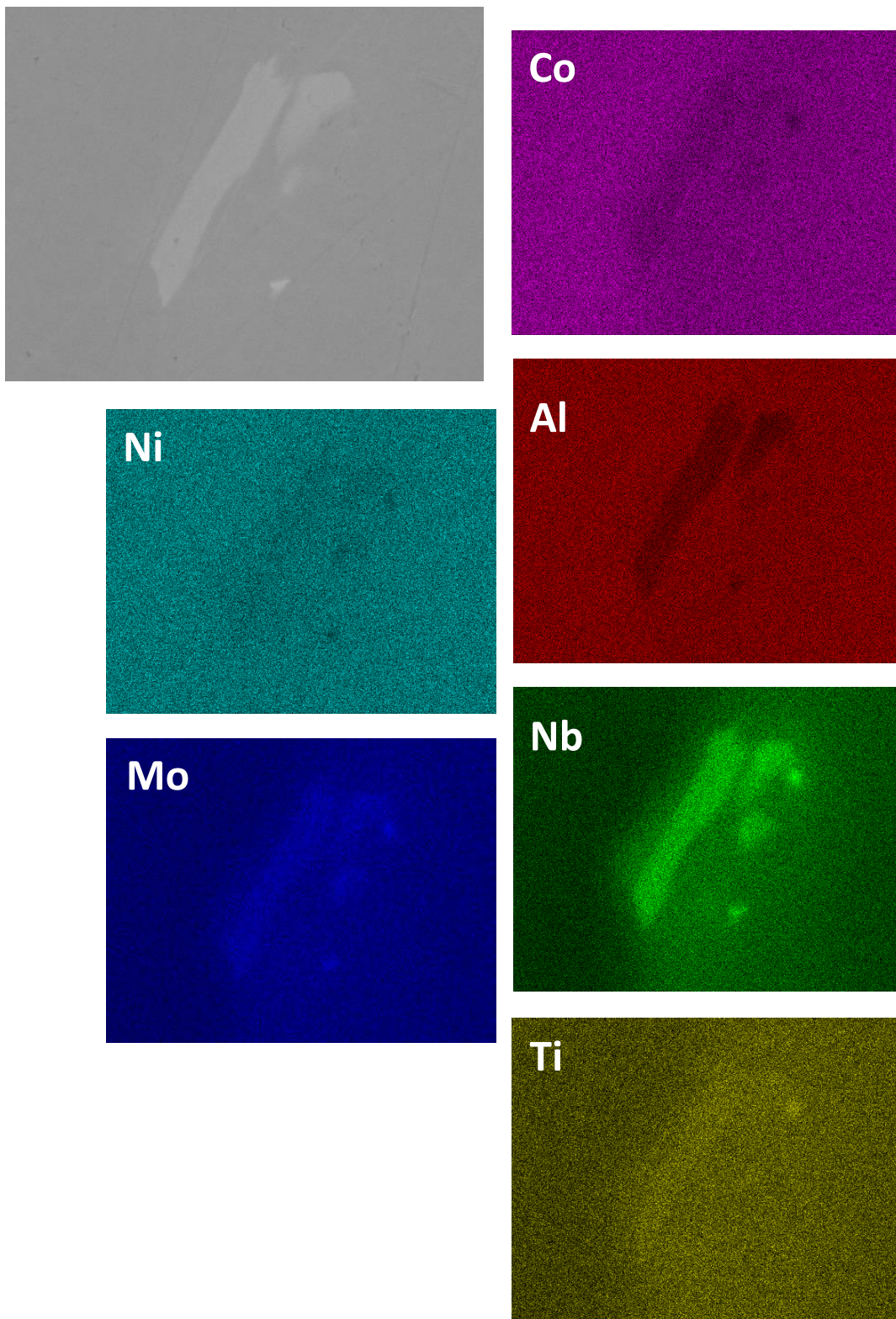
Rys. 61. Struktura pierwotna nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi , obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



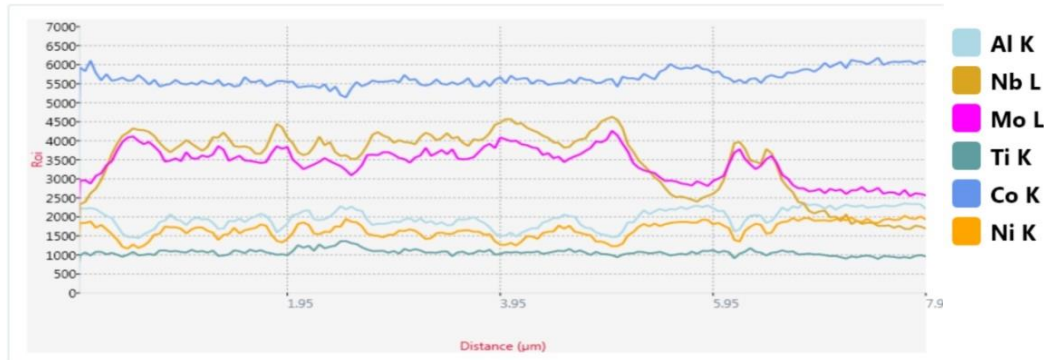
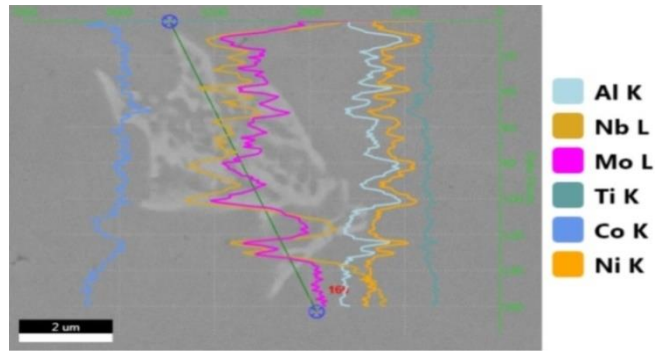
Rys. 62. Analiza powierzchniowa EDX wydzielienia o kształcie eutektyki struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi , obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym S/TEM



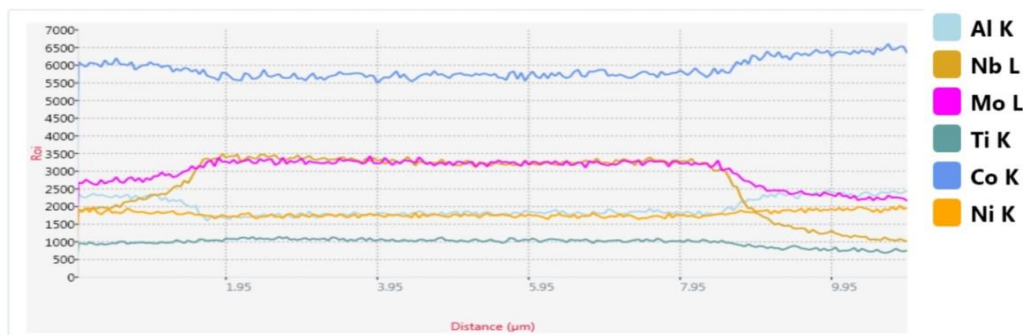
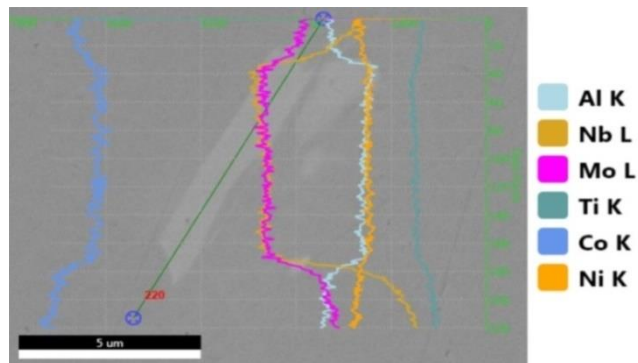
Rys. 63. Analiza powierzchniowa EDX wydzielienia o kształcie eutektyki struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi , obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



Rys. 64. Analiza powierzchniowa EDX pojedynczego wydzielenia struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

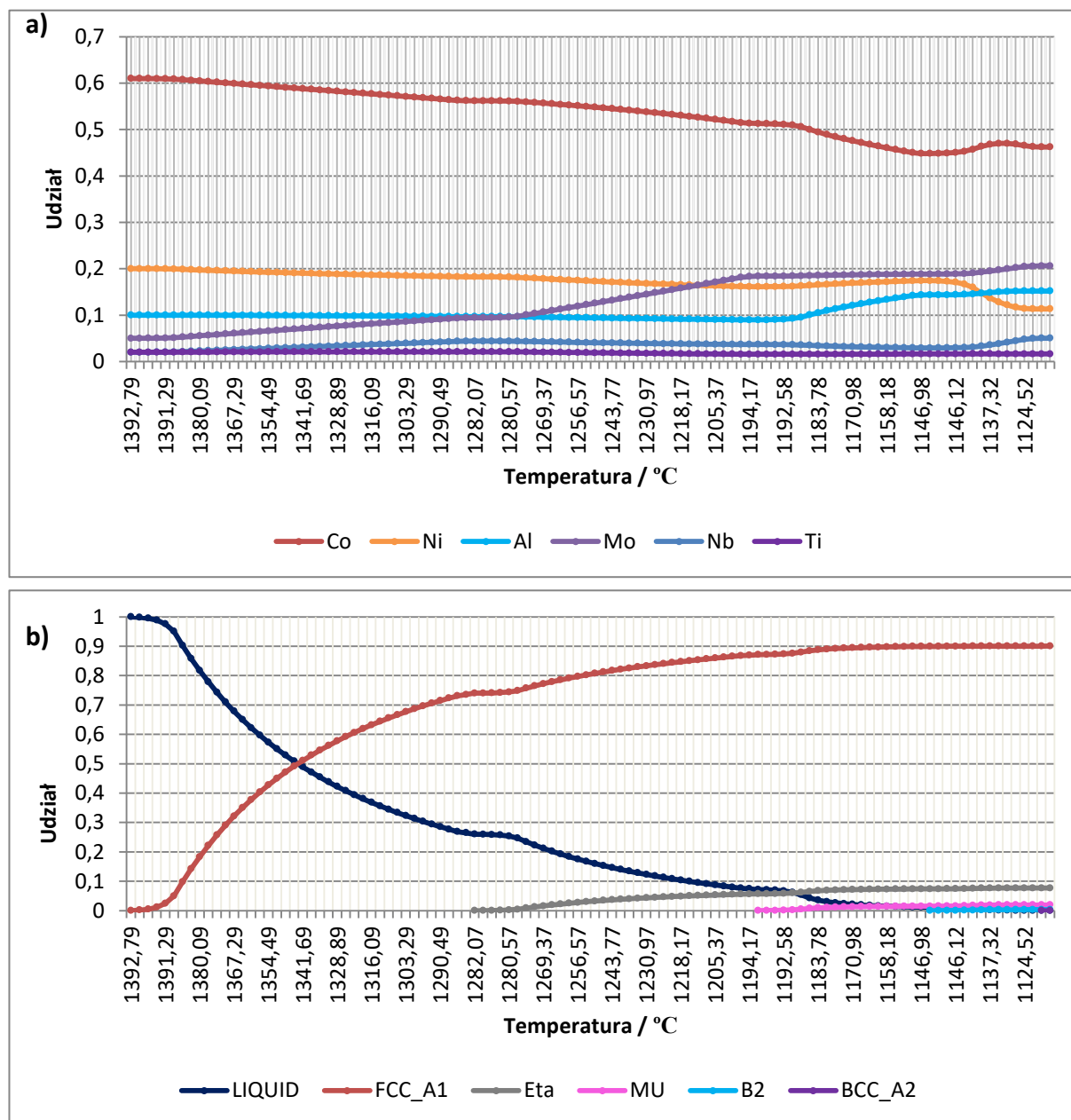


Rys.65. Analiza liniowa EDX wydzielenia o kształcie eutektyki w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



Rys.66. Analiza liniowa EDX pojedynczego wydzielenia w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM

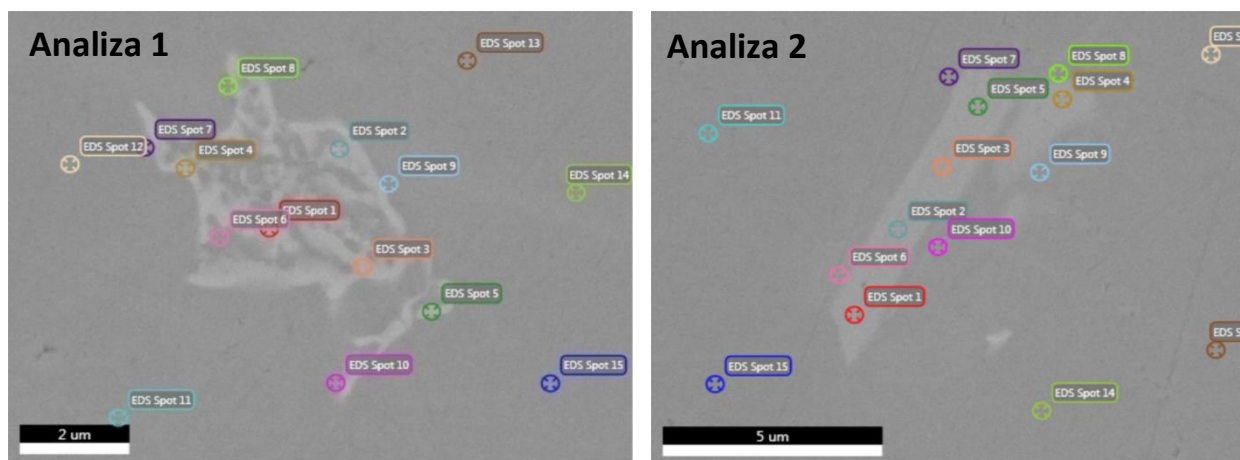
Zmiana składu chemicznego stopu CoNiAlMoNbTi w funkcji temperatury podczas procesu krzepnięcia uzyskane za pomocą metody CALPHAD, przedstawiono na rys. 67a i 67b. Na pierwszym z nich, tak jak dla wcześniejszych stopów, została pokazana zmiana udziału poszczególnych składników stopowych w funkcji temperatury. Na drugim z nich ujawniono w jakiej temperaturze oraz z jakim udziałem wydzielają się fazy w CoNiAlMoNbTi, zakładając stały skład chemiczny fazy ciekłej.



Rys. 67. a) Symulacja składu chemicznego stopu CoNiAlMoNbTi metodą CALPHAD – w funkcji temperatury,
 b) Symulacja składu fazowego stopu CoNiAlMoNbTi (założenie stałego składu chemicznego fazy ciekłej)

Symulacje metodą CALPHAD wskazują na bardzo podobne zachowanie się stopu z dodatkiem tytanu w porównaniu do stopu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb. Zawartość kobaltu oraz niklu w roztworze stałym intensywnie spada, przy równoczesnym wzroście koncentracji molibdenu i niobu. Koncentracja aluminium i tytanu utrzymuje się zaś na względnie stałym poziomie. Wskazuje to na tworzenie się fazy stałej w postaci roztworu austenitycznego na bazie kobaltu z dodatkiem niklu. Stabilny przebieg stężenia tytanu i aluminium, wskazuje na efekt kompensacji tzn. oczekiwany efekt wzrostu ich stężenia kompensowany spadkiem ich koncentracji w wyniku wiązania tych składników do roztworu stałego, o którym wspomniano wcześniej – Co(Ni, Al, Ti), przy czym zawartość aluminium i tytanu musi być relatywnie mała. Analogicznie jak wcześniej, pierwszą formującą się fazą jest faza η . Efekt ten występuje w temperaturze ok. 1282°C. Od tego momentu obserwuje się spadek zawartości niobu w fazie ciekłej, zawartość tytanu pozostaje na niezmiennym poziomie, natomiast zawartość molibdenu w fazie ciekłej gwałtownie rośnie. Ponadto, widać punkt przegięcia na krzywych obrazujących zmiany zawartości kobaltu i niklu. Zawartość aluminium zaczyna od tego momentu delikatnie spadać. Efekty te sugerują, że faza η może mieć następujący wzór: (Co, Ni)₃Nb. Ponadto stwierdzono występowanie zakresu temperaturowego o niezmienniej zawartości fazy ciekłej i stałej (w zakresie ok 13°C do temperatury 1269°C), co sugeruje przebieg przemiany o charakterze perytektycznym lub eutektycznym. W temperaturze ok. 1194°C rozpoczyna się proces wydzielania fazy μ . Analogicznie jak w poprzednim przypadku proces ten rozpoczyna się od okresu stabilizacji, tj. braku przyrostu fazy stałej, co również sugeruje przebieg procesu o charakterze perytektycznym lub eutektycznym. Zmiana udziału fazy stałej i ciekłej obserwuje się od temperatury 1138°C. Od tego momentu rośnie zawartość aluminium w fazie ciekłej, maleje zaś zawartość niobu, a zawartość molibdenu utrzymuje się na stałym poziomie (efekt kompensacji). Koncentracja niklu zaś rośnie, do momentu inicjacji wydzielania fazy B2. Sugeruje to tworzenie się fazy typu μ – Co₇Nb₆ z niewielką domieszką molibdenu. Jak wspomniano, kolejną z tworzących się faz to faza BCC_A2 oraz B2. Zmiany koncentracji składników w fazie ciekłej sugerują tworzenie się fazy typu NiTi (rośnie koncentracja kobaltu, molibdenu, niobu i aluminium, maleje koncentracja niklu i tytanu). Jednakże możliwa jest również obecność fazy B2- CoTi.

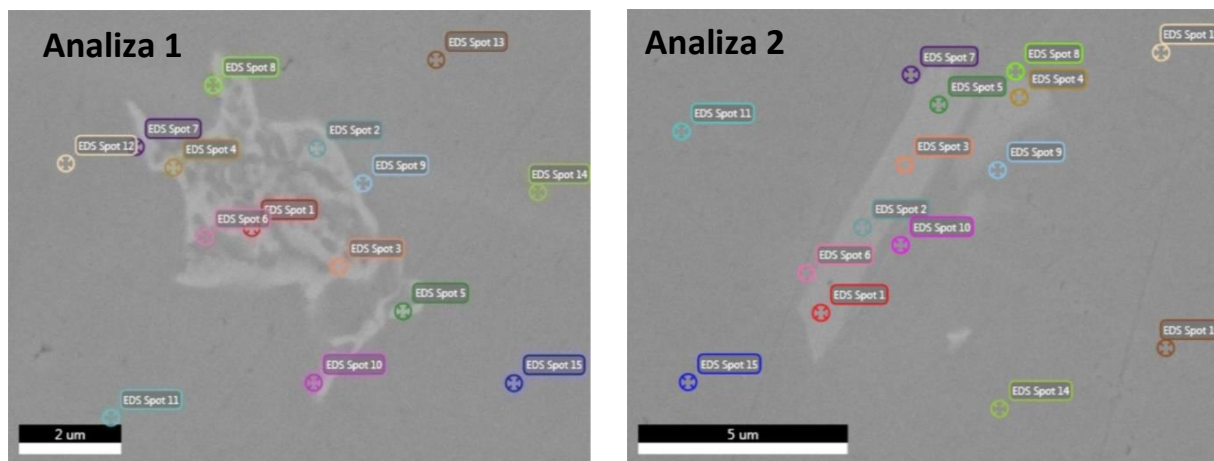
Tabela 29. Analiza EDX wydzielen o kształcie eutektyki (analiza 1) oraz pojedynczych wydzielen (analiza 2) struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



Punkt	Co at%	Ni at%	Al at%	Mo at%	Nb at%	Ti at%
1.1	61.1	10.6	5.2	6.2	13.2	3.6
1.2	59.2	13.6	6.7	5.5	11.4	3.5
1.3	60.7	11.9	5.7	5.8	12.4	3.6
1.4	57.6	15.8	7.7	4.5	10.3	3.8
1.5	58.2	17.8	9.3	4.7	6.7	3.3
1.6	54.9	17.9	9.4	4.4	9.4	4.0
1.7	58.8	14.9	7.3	5.1	10.4	3.6
1.8	56.9	15.2	8.1	5.1	10.5	4.1
1.9	58.1	18.9	10.6	4.3	4.9	3.5
1.10	58.7	18.2	9.9	4.6	5.4	3.1
1.11	60.6	18.8	10.5	4.4	3.1	2.1
1.12	60.9	18.7	10.7	4.3	2.7	2.6
1.13	60.1	18.9	10.6	4.5	3.0	2.9
1.14	61.0	19.0	10.9	4.4	2.2	2.5
1.15	61.0	18.9	10.3	4.5	2.7	2.6
2.1	58.7	17.4	7.7	4.6	8.1	3.6
2.2	58.7	17.4	7.8	4.7	7.9	3.6
2.3	58.3	17.6	7.8	4.5	8.2	3.7
2.4	59.3	16.9	6.2	4.7	9.1	3.9
2.5	58.2	17.7	7.3	4.6	8.4	3.8
2.6	60.2	17.7	9.9	4.4	5.1	2.9
2.7	60.1	18.3	10.4	4.4	4.0	2.7
2.8	59.5	18.0	10.3	4.3	4.9	3.0
2.9	58.8	18.1	10.6	4.4	5.0	3.1
2.10	59.1	18.3	10.5	4.3	4.7	3.1
2.11	62.2	19.5	11.0	4.2	1.3	1.8
2.12	60.3	19.4	10.6	4.4	2.7	2.7
2.13	60.8	19.2	11.1	4.4	2.1	2.4
2.14	59.6	19.3	10.6	4.4	3.2	2.9
2.15	64.0	18.9	10.5	4.2	1.0	1.5

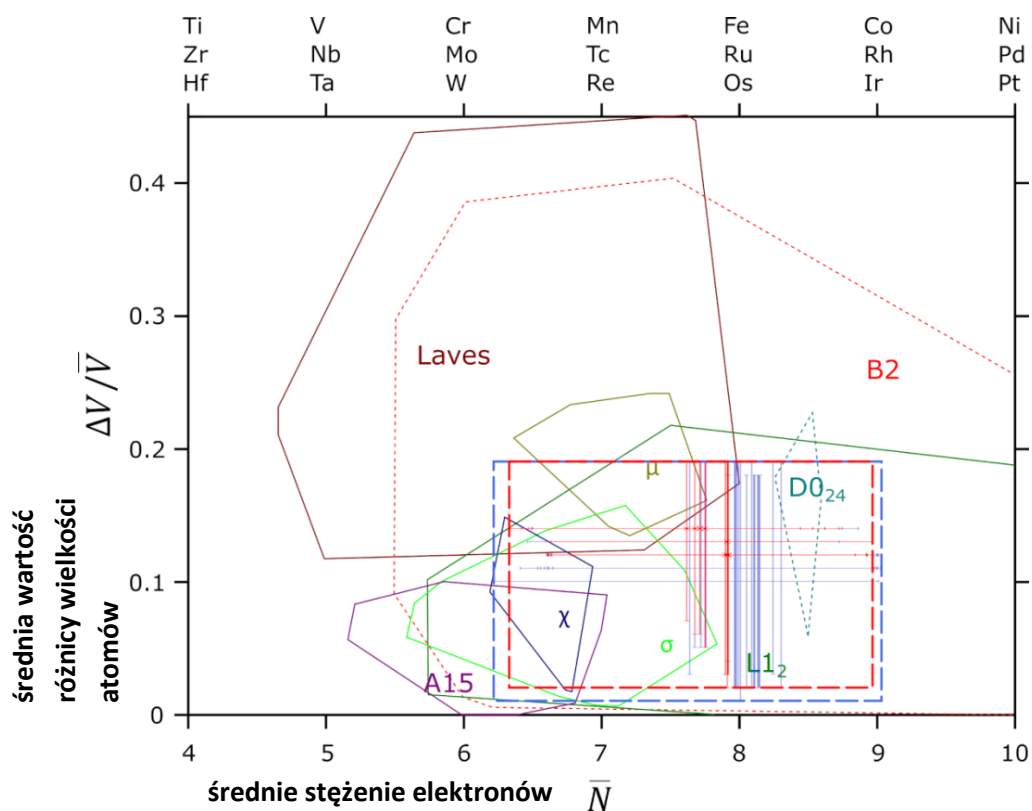
Na podstawie wyników badań EDX zostało wytypowanych 30 punktów w czterech obszarach analizy, które zostały poddane badaniu przy pomocy map struktury (obszary wydzielen eutektycznych, obszary wydzielen pojedynczych oraz wyniki z obszarów osnowy). Wyniki analizy EDX poszczególnych punktów zostały przedstawione w tabeli 29. Aby uwzględnić błąd pomiarowy detektora EDX w badaniu do każdej wartości wymaganej w analizie map struktury zostały wyznaczone dwa zakresy o granicach $X \pm \Delta X$, gdzie X oznacza odpowiedni parametr: $\frac{\Delta V}{V}$ i VEC . Wyniki analizy tych parametrów zostały przedstawione w tabeli 30. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzona została mapa struktury, którą pokazano na rys. 68. Kolorem czerwonym zostały wyznaczone obszary wydzielen z obszaru 1 i 2, natomiast kolorem niebieskim zaznaczony został obszar z osnowy z poszczególnych obrazów. Według mapy, większość punktów znajduje się w obszarze faz $L1_2$, $B2$, σ , fazy Laves'a, $D0_{24}$ oraz χ . Jednakże biorąc pod uwagę niedokładność systemu pomiarowego, możliwe fazy występujące w stopie to: χ , $A15$, μ , σ , fazy Laves'a, $D0_{24}$, $B2$, $L1_2$. Dokładne przyporządkowanie faz wykonano z użyciem mikroskopu transmisyjnego.

Tabela 30. Analiza EDX wydzielen o kształcie eutektyki (analiza 1) oraz pojedynczych wydzielen (analiza 2) struktury pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu $CoNiAlMoNbTi$, obserwacja w mikroskopie skaningowym SEM



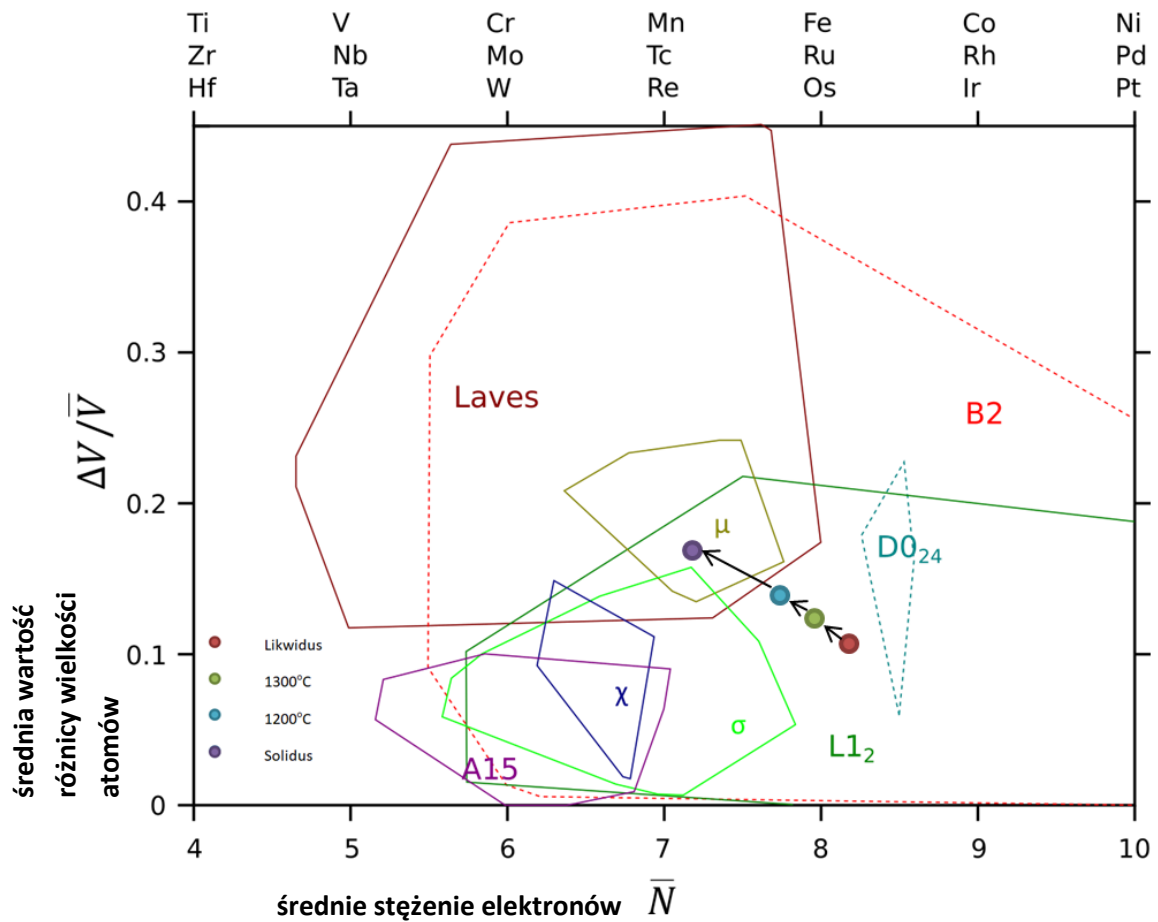
Punkt	$\frac{\Delta V}{V}_{min}$	$\frac{\Delta V}{V}_{max}$	VEC_{min}	VEC_{max}
1.1	0,07	0,19	8,44	6,33
1.2	0,06	0,19	8,62	6,42
1.3	0,06	0,19	8,53	6,34
1.4	0,05	0,19	8,74	6,47
1.5	0,02	0,19	8,96	6,63

1.6	0,05	0,19	8,86	6,50
1.7	0,05	0,19	8,72	6,46
1.8	0,05	0,19	8,72	6,49
1.9	0,02	0,19	9,01	6,64
1.10	0,02	0,19	9,03	6,61
1.11	0,02	0,18	9,00	6,59
1.12	0,02	0,18	8,99	6,62
1.13	0,02	0,18	9,00	6,65
1.14	0,02	0,18	8,98	6,59
1.15	0,02	0,18	9,02	6,56
2.1	0,03	0,19	8,92	6,62
2.2	0,03	0,19	8,93	6,62
2.3	0,03	0,19	8,92	6,61
2.4	0,04	0,18	8,84	6,78
2.5	0,03	0,19	8,92	6,63
2.6	0,01	0,19	9,03	6,60
2.7	0,02	0,18	8,99	6,63
2.8	0,02	0,19	9,00	6,64
2.9	0,02	0,19	8,97	6,60
2.10	0,02	0,19	8,99	6,61
2.11	0,03	0,19	8,97	6,41
2.12	0,02	0,18	9,00	6,56
2.13	0,03	0,19	8,97	6,54
2.14	0,02	0,19	9,00	6,61
2.15	0,02	0,19	9,01	6,22



Rys. 68. Mapy strukturalne stopu CoNiAlMoNbTi w obszarze wydzielen o kształcie eutektyki oraz wydzielen pojedynczych (zestawionych na jednej mapie) – kolorem czerwonym oznaczono obszary wydzielen, a kolorem niebieskim – obszary dookoła wydzielen i osnowy

Wykorzystując dane dotyczące zmian składu chemicznego fazy ciekłej w trakcie procesu krystalizacji dokonano obliczeń pozwalających na określenie ścieżki krystalizacji stopu z dodatkiem chromu, co przedstawiono na rys. 69. Z danych tych wynika, że ścieżka ta jest minimalnie przesunięta w lewo w stosunku do stopu bez dodatku tytanu. Uwzględniając lokalizację tytanu i siłę jego oddziaływania na skład fazowy stopu, spodziewać się można było znacznie silniejszego odchylenia w lewo. Jednakże czynnikiem decydującym w tym przypadku jest relatywnie małe stężenie tytanu w stopie.

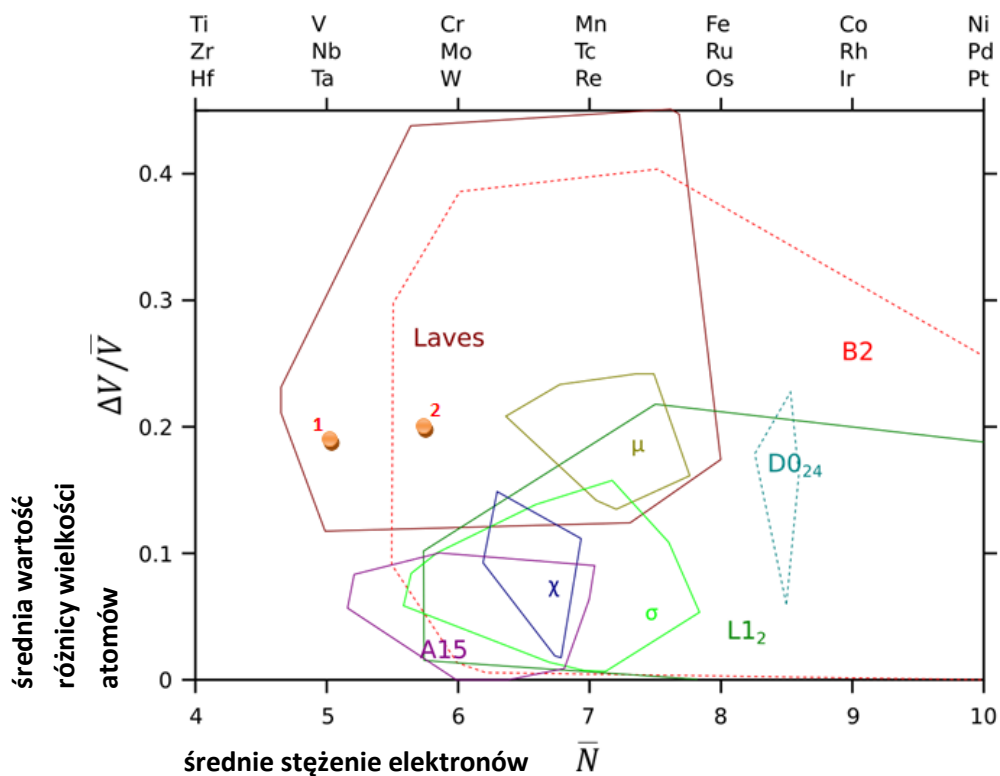


Rys. 69. Wyznaczenie ścieżki krystalizacji dla stopu CoNiAlMoNbTi

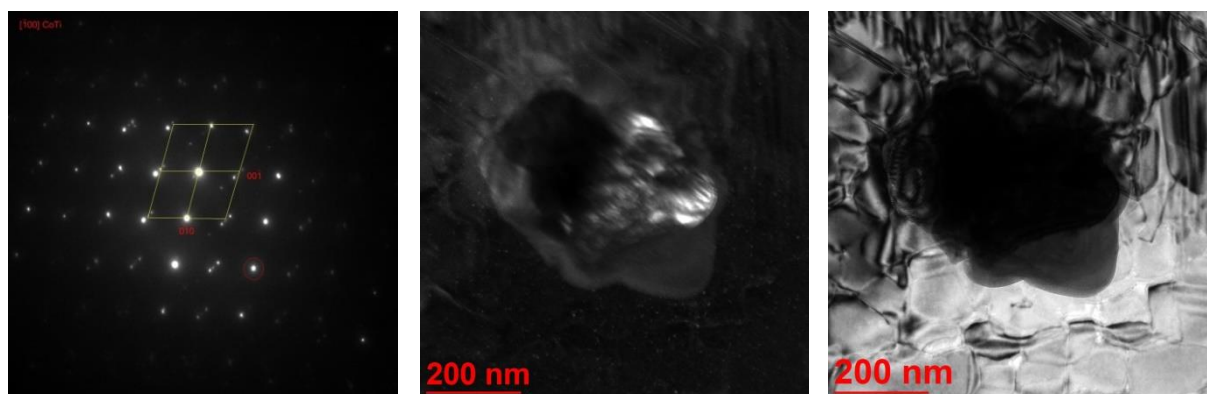
Wynik obliczeń strukturalnych i zdefiniowanie rodzaju występujących wydzieleni zestawiono w tabeli 31, a stworzoną mapę strukturalną wraz z zaznaczonymi analizowanymi fazami pokazano na rys. 70. Z uwagi na to, że obszary, dla których wyznaczono punkty mogą wskazywać na obecność więcej niż jednej fazy, zastosowano transmisyjną mikroskopię elektronową TEM w celu dokładnej identyfikacji fazowej. Dyfrakcje elektronowe wraz z obrazem identyfikowanych wydzieleni pokazano na rys. 71-74. Rys. 71 przedstawia wydzielenia: 1 tj. typu B2 o wzorze $CoTi$, na rys. 72 wydzielenie 2, które znajduje się w bardzo podobnym położeniu i jest tą samą fazą B2 o wzorze $CoTi$ a na rys. 73 wydzielenie 3, które jest fazą Laves'a $C14 - Co_2Ti$. W badanym stopie CoNiAlMoNbTi oprócz opisanych wydzieleni zidentyfikowano azotki o wzorze TiN (rys. 74).

Tabela. 31. Wyniki obliczeń strukturalnych dla poszczególnych wydzieleni w stopie CoNiAlMoNbTi

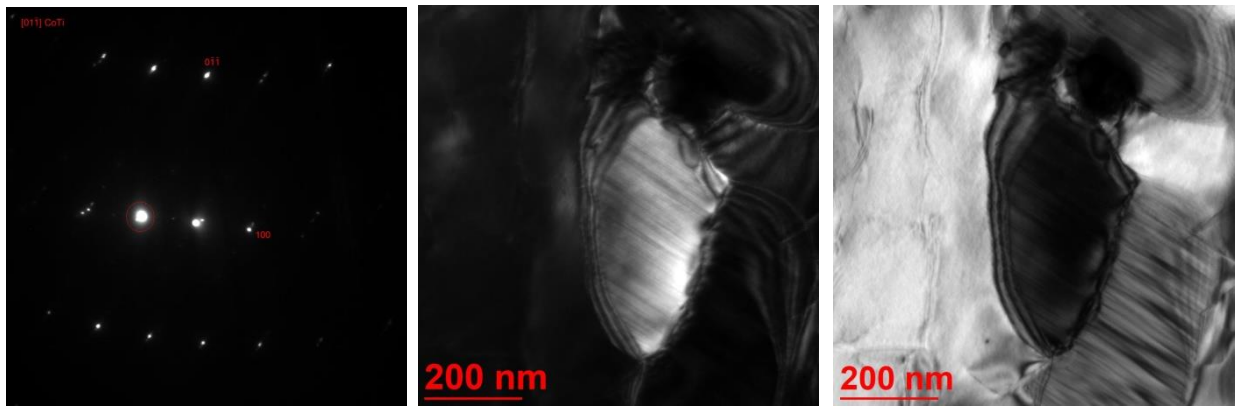
Obszar	$\Delta V/V$	VEC (\bar{N})	Faza
Wydzielenie 1	0,19	5,0511	B2
Wydzielenie 2	0,20	5,6939	Laves/B2



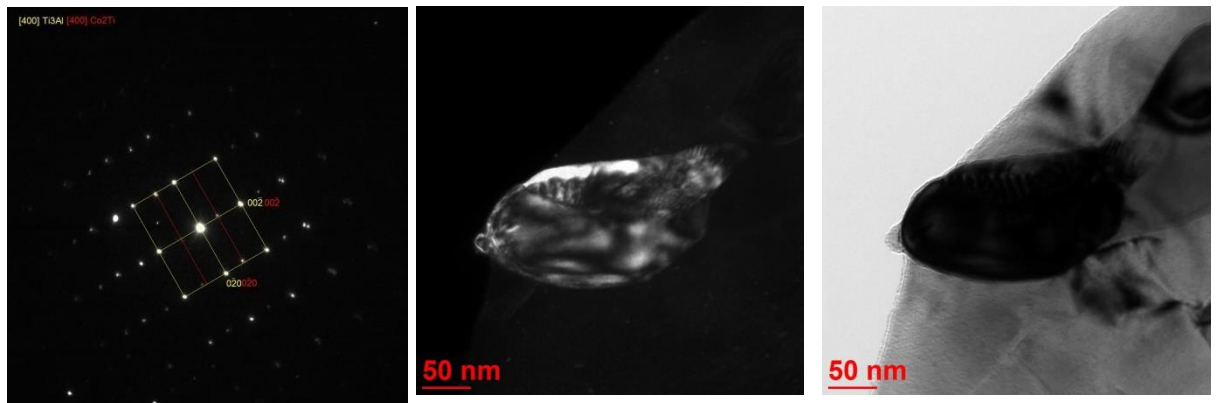
Rys.70. Mapa strukturalna punktów poddanych analizie EDX dla stopu CoNiAlMoNbTi



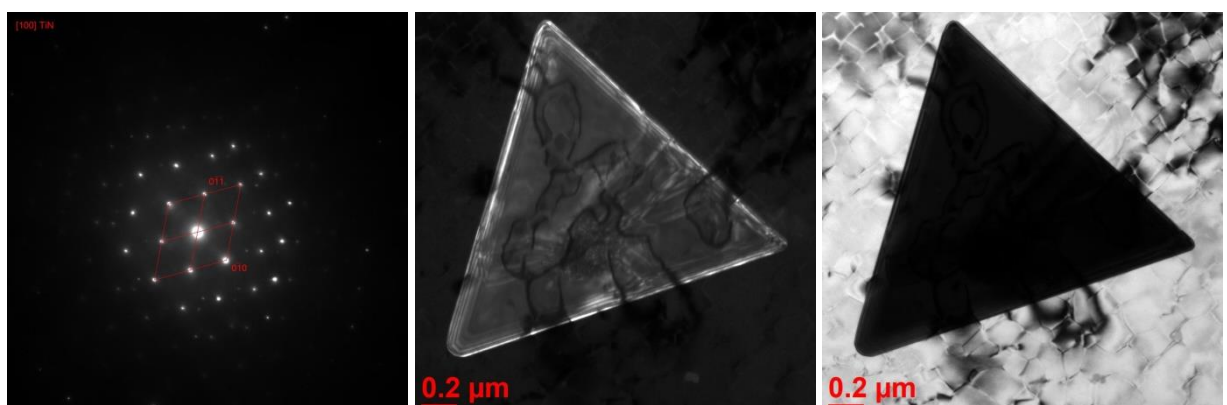
Rys.71. Analiza pierwszego wydzielenia B2 – CoTi w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym TEM



Rys.72. Analiza drugiego wydzielenia B2 – CoTi w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym TEM



Rys. 73. Analiza trzeciego wydzielenia LavesC14 – Co₂Ti w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym TEM



Rys. 74. Analiza czwartego wydzielenia TiN w strukturze pierwotnej nadstopu na osnowie kobaltu typu CoNiAlMoNbTi, obserwacja w mikroskopie skaningowo-transmisyjnym TEM

9. Podsumowanie

Przeprowadzone analizy wykazały, że w stopie bazowym Co-10Al-5Mo-2Nb mikrostruktura stopu w stanie bezpośrednio po odlaniu składa się z dużej ilości gęsto upakowanych wydzieleni o morfologii wskazującej na ich eutektyczny charakter. Wydzielenia te są ułożone w sposób nieregularny. Analiza EDX w postaci map oraz analizy liniowej wydzieleni wykazała, że kobalt oraz aluminium lokują się w osnowie austenicznej stopu, natomiast molibden i niob występują w wymienionych powyżej wydzieleniach. Na bazie symulacji termodynamicznych za pomocą programu PANDAT oraz przy użyciu metody CALPHAD, można było zidentyfikować przebieg procesu krzepnięcia, bazując na zmianach koncentracji składników w ciekłym stopie oraz rodzaju wydzielających się faz. W stopie bazowym ujawniono możliwość tworzenia się fazy η – o ogólnym wzorze $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{Nb}$, fazy B2 o wzorze CoAl , oraz faz Laves'a typu C14. Obecność tych faz została potwierdzona nową metodą tworzenia map struktury bazujących na średniej koncentracji elektronów walencyjnych oraz parametru charakteryzującego stopień dystorsji związanych z różnicą w średnicach kationów. Badania metodą S/TEM wraz z otrzymanymi dyfrakcjami elektronowymi wykazały natomiast obecność fazy μ oraz fazy Laves'a $\text{Co}_2(\text{Nb}, \text{Al}, \text{Mo})$. Nie wyklucza to jednak obecności pozostałych prognozowanych faz.

Wprowadzenie niklu do stopu bazowego i wytworzenie stopu Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb spowodowało zmniejszenie ilości oraz wielkości wydzieleni o morfologii eutektycznej oraz rozłożenie ich w strukturze w sposób bardziej pasmowy. Analiza EDX w postaci map oraz analizy liniowej wydzieleni wykazały, że nikiel lokuje się w osnowie austenicznej stopu razem z kobaltem i aluminium, natomiast molibden i niob występują w wydzieleniach (jak w stopie CoAlMoNb). Analizy termodynamiczne wykazały natomiast, że poza fazą η i B2, możliwe jest tworzenie się faz typu μ . Zostało to potwierdzone w badaniach metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wykazano ponadto obecność wydzieleni odpowiadających strukturalnie fazom Laves'a. Zmniejszenie ilości wydzieleni międzydendrytycznych w stosunku do stopu bazowego można jednoznacznie przypisać obecności niklu, który powoduje, że proces krystalizacji wyrażony ścieżką krystalizacji na mapach struktury przesuwa się w prawym kierunku, tj. w kierunku faz topologicznie zwartych - typowych dla

zwiększonej zawartości molibdenu i niobu. Jest on niwelowany przez obecność niklu, a sama krzywa krystalizacji ma charakter zbliżony do prostoliniowego.

Kolejnym wprowadzonym dodatkiem do stopu był chrom (stop Co-20Ni-10Al-10Cr-5Mo-2Nb). Jego wprowadzenie powoduje niewielkie zwiększenie ilości i wielkości wydzielań eutektycznych. Wyniki badań EDX w postaci map oraz analizy liniowej wydzielań, wskazują, że kobalt, nikiel, niob ale i dodatek chromu lokują się w osnowie stopu, natomiast molibden i niob w wydzieleniach międzydendrytycznych. Bazując na wynikach analiz termodynamicznych możliwe jest w tym przypadku tworzenie się faz analogicznych jak uprzednio oraz fazy σ typu CoCr. Potwierdzają to również analizy uzyskane metoda map struktury oparte na wynikach pomiarów składu chemicznego poszczególnych wydzielań. Szczegółowe badania metodą mikroskopii transmisyjnej potwierdziły obecność faz Laves'a, typu C14 o wzorze Co_2Mo oraz typu C36 o wzorze Co_3Mo . Potwierdzono również obecności fazy o sieci typu B2 i wzorze CoMo. Nie potwierdzono obecności fazy σ , aczkolwiek nie jest to bezpośredni dowód jej braku w badanym stopie.

Wprowadzenie tytanu do stopu (stop Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb-2Ti), w dużym stopniu zmniejszyło wielkość oraz ilość wydzielań międzydendrytycznych w strukturze pierwotnej stopu. Analiza EDX w postaci map oraz analizy liniowej wydzielań wskazuje, że kobalt, nikiel i niob lokują się w osnowie austenitycznej stopu, natomiast molibden, niob oraz tytan występują w dominującej części w wydzieleniach. Według symulacji termodynamicznych metodą CALPHAD możliwy do uzyskania skład fazowy wydzielań jest bardzo podobny jak dla stopu z dodatkiem niklu ale bez dodatku tytanu. Szczegółowe analizy wydzielań wykazały obecność faz typu B2 o wzorze CoTi, fazy Laves'a C14 – Co_2Ti i C36 – Co_3Ti . Bardziej elastyczna w prognozowaniu składu fazowego tych wydzielań okazała się być mapa struktury od metody CALPHAD.

Podsumowując należy stwierdzić że, czynnikiem decydującym o tworzeniu się faz topologicznie zwartych są molibden i niob, które silnie segregują do obszarów międzydendrytycznych. Odpowiadają one za powstawanie faz typu μ - $(\text{Co})_7(\text{Mo}, \text{Nb})_6$ oraz η - $(\text{Co})_3\text{Nb}$. W mniejszym stopniu przyczyniają się one do generowania składników fazowych w postaci faz Laves'a typu Co_2Mo i Co_3Mo o sieci typu C14 i C36 oraz fazy typu B2 np. CoMo. Jak wynika z map struktury wprowadzenie do stopu

molibdenu i niobu przesuwają stan równowagi w kierunku dominującego udziału faz Laves'a. Odbywa się to kosztem prawdopodobieństwa wystąpienia fazy μ oraz fazy B2. Opracowana ścieżka krystalizacji dla tego stopu wyklucza jednak możliwość tworzenia się w trakcie krzepnięcia ciekłego metalu fazy χ o sieci typu $D0_{19}$ czyli Co_3Mo i Co_3Nb . W przypadku obecności molibdenu możliwe jest również tworzenie się wysokotemperaturowej fazy σ – $CoMo$, jednakże jak wynika ze ścieżki krystalizacji jest to również mało prawdopodobne.

Wprowadzenie znaczącej ilości niklu w stopie (stop Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb), przesuwają ścieżkę krystalizacji w prawo w stronę obszarów o mniejszej skłonności do wydzielania faz topologicznie zwartych. Znalazło to odzwierciedlenie w obrazie mikrostruktury pierwotnej stopu, w której wyraźnie zmniejszony jest udział wydzielen międzydendrytycznych. Ponadto, jak wynika z symulacji uzyskanych metodą CALPHAD, termodynamicznie nieuzasadnione jest tworzenie się fazy Laves'a typu C14, natomiast możliwe jest tworzenie się fazy μ - $(Co,Ni)_7(Mo,Nb)_6$. Krzywa charakteryzująca ścieżkę krystalizacji potwierdza te obserwacje, co wynika z faktu, iż nikiel silnie przesuwa ją w prawo.

Wprowadzenie chromu w ilości 10 % atomowych (stop Co-20Ni-10Al-10Cr-5Mo-2Nb) ponownie zmienia przebieg ścieżki krystalizacji w prawo w stronę występowania faz Laves'a i fazy σ , co znalazło odzwierciedlenie w prognozowanym termodynamicznie składzie fazowym. W tych warunkach tworzenie się fazy μ - $(Co,Ni)_7(Mo,Nb)_6$ jest termodynamicznie nieuprawnione. Zakres występowania fazy B2 jest bardzo duży (mapa struktury) w związku z czym w każdym z analizowanych przypadków jej występowanie jest uzasadnione, a również potwierdzone eksperymentalnie.

Ostatni ze stopów modyfikowany był niewielką ilością dodatku tytanu (stop Co-20Ni-10Al-5Mo-2Nb-2Ti). Tytan, zgodnie z teorią map struktury, jest skrajnie silnym czynnikiem, przemieszczającym prawdopodobieństwo występowania faz topologicznie zwartych w kierunku faz Laves'a oraz granicy występowania fazy B2. Analiza termodynamiczna nie potwierdziła możliwości tworzenia się fazy Laves'a. Potwierdziły to natomiast analizy wyników eksperymentalnych.

Nietypowym przypadkiem jest obecność w badanych stopach fazy η – $(\text{Co,Ni})_3\text{Nb}$, której obecność jest termodynamicznie dopuszczalna. Natomiast analizując mapy struktury, brak jest uzasadnienia jej obecności w procesie krystalizacji ciekłych stopów poddanych analizie. Uzasadnieniem tego faktu może być to, iż do analiz termodynamicznych użyto bazy danych dedykowanej nadstopom niklu, aczkolwiek w zakresach dopuszczalnych stężeń poszczególnych składników. Drugie wytłumaczenie bazuje na tym, że mapy struktury zostały opracowane również dla nadstopów niklu, i w chwili obecnej są weryfikowane z punktu widzenia ich użyteczności do opisu nadstopów kobaltu nowego typu.

Analizując powyższe dane można stwierdzić, że negatywne tendencje związane z tworzeniem się faz TCP w wyniku obecności molibdenu i niobu, mogą zostać zredukowane przez wprowadzenie niklu. Natomiast wprowadzenie tytanu w niewielkich ilościach zdaje się nie mieć istotnego wpływu na tworzenie się niepożądanych faz. Wprowadzenie z kolei dużej ilości chromu, nie spowodowało wydzielania się fazy σ . Istnieją zatem możliwości modyfikacji składu chemicznego nowych nadstopów kobaltu, których celem jest poprawa właściwości żarowytrzymałych np. temperatury topnienia i temperatury przemiany porządek-nieporządek, bez istotnego pogorszenia trwałości stopu w wyniku generowania faz TCP.

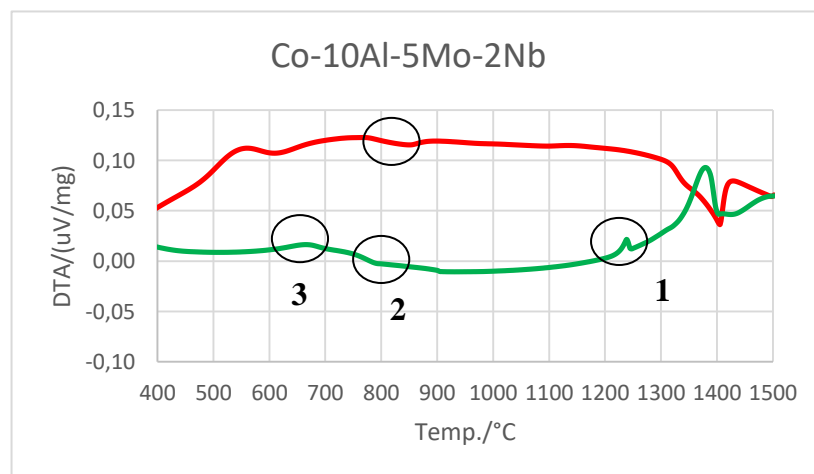
Zastosowanie map struktury, opracowanych dla nadstopów niklu, jest potencjalnie bardzo użytecznym narzędziem w identyfikowaniu typu niepożądanych faz topologicznie zwartych w stopach kobaltu, jedynie na bazie analizy składu chemicznego tych wydzielen. Ich praktyczne zastosowanie wymaga jednak dalszych badań w celu identyfikacji wydzielen w nowych stopach kobaltu i ich weryfikacji za pomocą map.

Analiza struktury pierwotnej analizowanych stopów kobaltu, a zwłaszcza ilość, morfologia i typ zidentyfikowanych faz, wskazuje jednoznacznie na ich użyteczność z punktu widzenia opracowania parametrów dalszej obróbki cieplnej tj. przesycania i starzenia.

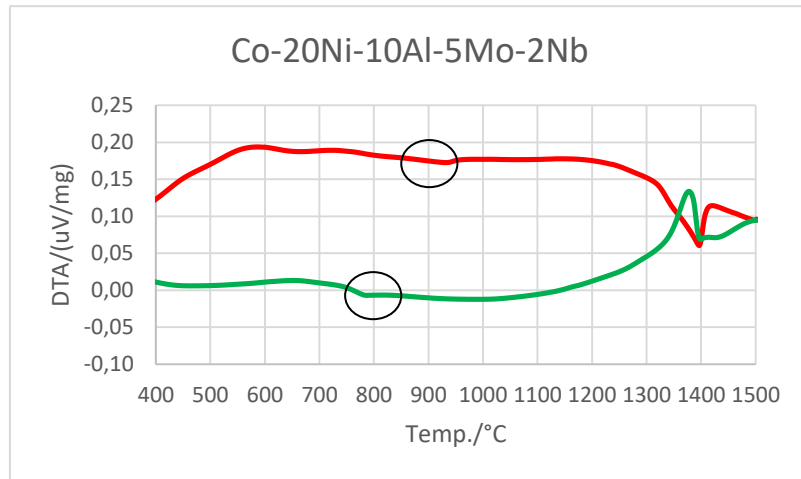
10. Opracowanie parametrów obróbki cieplnej - przesycaenia i starzenia

10.1. Proces przesycaenia

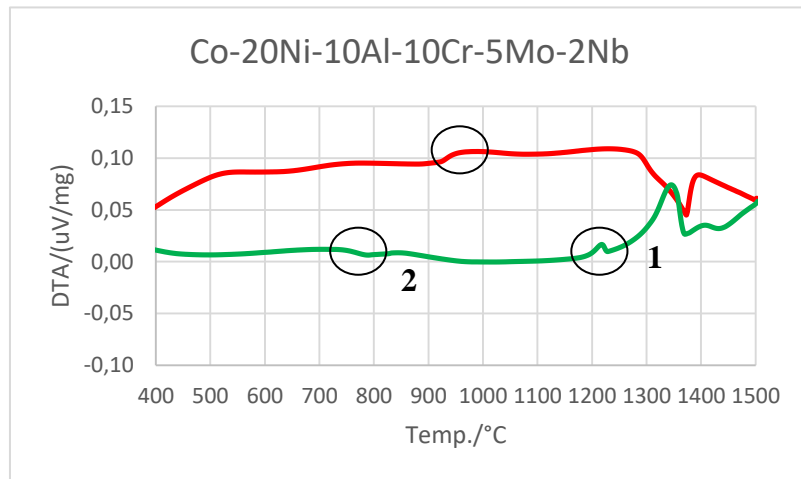
Podstawowym celem obróbki cieplnej nowoczesnych nadstopów kobaltu jest, tak jak w przypadku nadstopów niklu, uzyskanie mikrostruktury γ - γ' z jak największym udziałem fazy umacniającej. Po przeprowadzeniu wnikliwej analizy mikrostruktury pierwotnej, wykonano badania metodą różnicowej analizy termicznej (DTA). Badania te pozwoliły dla każdego z badanych stopów w dokładny sposób określić różne warianty parametrów obróbki cieplnej, na którą składa się przesycaenie oraz starzenie. Na rysunkach 75-78 przedstawiono krzywe DTA dla poszczególnych bezwolframowych nadstopów na osnowie kobaltu w stanie po odlaniu. Natomiast w tabeli 32 przedstawiono wyznaczone charakterystyczne temperatury przemian w trakcie procesu krzepnięcia wyznaczone z krzywych DTA.



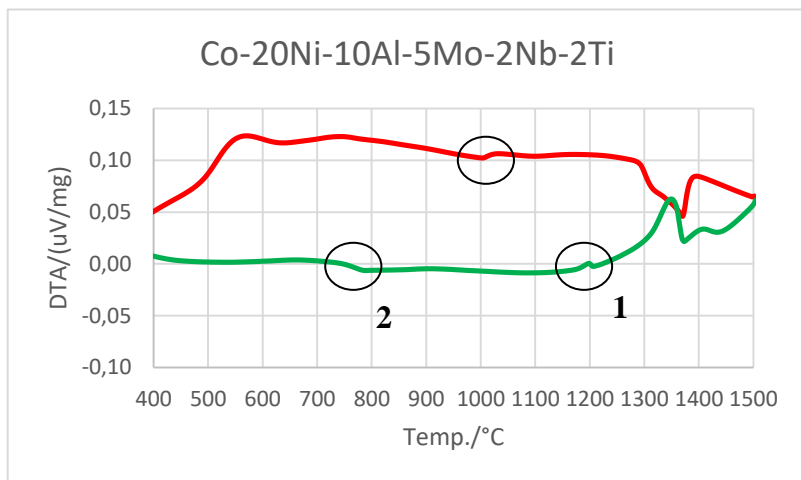
Rys. 75. Różnicowa analiza termiczna (DTA) dla stopu CoAlMoNb



Rys. 76. Różnicowa analiza termiczna (DTA) dla stopu CoNiAlMoNb



Rys. 77. Różnicowa analiza termiczna (DTA) dla stopu CoNiAlCrMoNb



Rys. 78. Różnicowa analiza termiczna (DTA) dla stopu CoNiAlMoNbTi

Tabela 32. Temperatuty przemian zachodzących w nadstopach na osnowie kobaltu w trakcie procesu krzepnięcia, wyznaczone z krzywych DTA

Stop	Temp. topnienia [°C]	Temp. solvus	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]
CoAlMoNb	1311	840	1238	790	680
CoNiAlMoNb	1300	920	-	790	-
CoNiAlCrMoNb	1290	920	1240	790	-
CoNiAlMoNbTi	1285	1000	1210	790	-

Jeden znaczny efekt endotermiczny odpowiadający temperaturze topnienia stopu CoAlMoNb jest widoczny w temperaturze 1311°C, co pokazano na rys. 75. Jednak przebieg krzywej DTA, w tym zasięg nie jest wyraźny, w związku z czym dokładne określenie temperatury topnienia może być trudne (krzywa czerwona). Na krzywej topnienia w temperaturze 840°C występuje efekt endotermiczny, który odpowiada temperaturze przemian porządek – nieporządek (temperatura *solvus*), który jest związany z wydzielaniem się fazy γ' . Więcej informacji dotyczącej zachowania termicznego stopu pokazuje krzywa chłodzenia oznaczona zielonym kolorem. Krzywa ta pozwala na obserwację trzech efektów egzotermicznych (efekty oznaczone kolejno czarnymi kółkami o nr 1-3); pierwszy który rozpoczął się w temperaturze 1238°C, drugi w temperaturze 790°C, natomiast trzeci w temperaturze 680°C. Efekty termiczne wiążą się z wytrącaniem się różnego typu faz. Natomiast dla pierwszego efektu (ozn. 1), w porównywalnej temperaturze (1237°C) zachodzi reakcja eutektyczna w układzie Co–Nb [151].

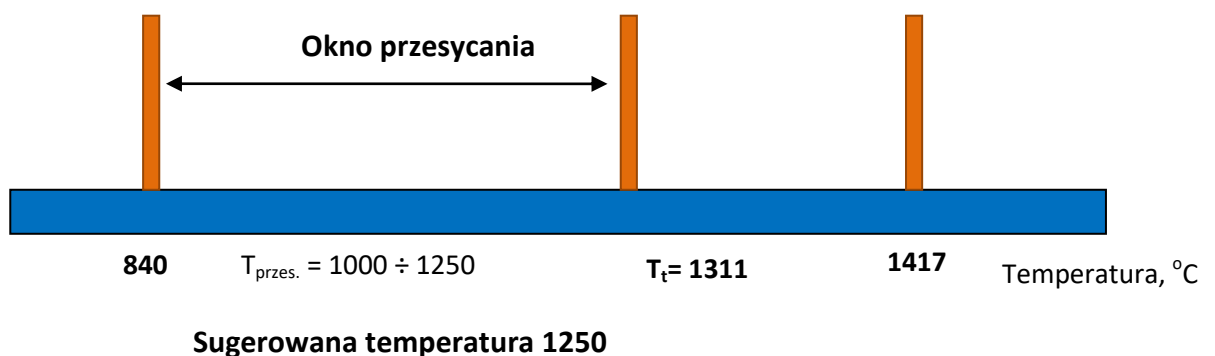
Na rysunku 76 przedstawiono krzywe DTA dla stopu wzbogaconego niklem. Efekt endotermiczny (przemiana porządek – nieporządek) pojawia się w temperaturze 920°C, co pokazuje że dodatek niklu przesuwają temperaturę *solvus* w kierunku wyższej temperatury. Natomiast na krzywej chłodzenia, można zaobserwować jeden punkt egzotermiczny, który występuje w tej samej temperaturze co punkt nr 2 w stopie CoAlMoNb – 790°C.

Rysunek 77 pokazuje jak dodatek chromu wpływa na krzywe DTA. Efekt endotermiczny występuje praktycznie w tym samym miejscu co dla stopu CoNiAlMoNb – temperatura *solvus* 920°C. To zjawisko może świadczyć, że

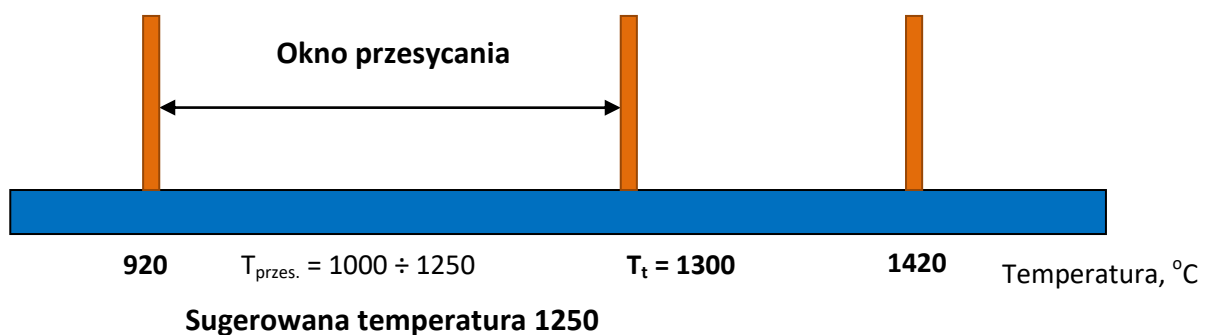
wprowadzenie chromu do stopu nie wpływa na podwyższenie temperatury przemiany porządek – nieporządek. Na krzywej chłodzenia w temperaturze ok. 1240°C, pojawia się punkt egzotermiczny. Punkt ten jest porównywalny z uzyskanym na wykresie Co–Cr, gdzie w temperaturze 1260°C zachodzi reakcja eutektyczna oraz występuje faza sigma [152]. Natomiast w temperaturze 790°C tak samo jak w poprzednich stopach występuje efekt egzotermiczny.

Na ostatnim wykresie (rys. 78), zostało przedstawione, że dodatek tytanu znacznie podwyższa temperaturę *solvus* – 1000°C. Na krzywej chłodzenia punkt egzotermiczny pojawia się w temperaturze około 1210°C (ozn. 1), co może odpowiadać reakcji eutektycznej występującej na wykresie Co-Ti w temperaturze 1210°C [153, 106]. W temperaturze 790°C, tak samo jak w poprzednich stopach, znajduje się drugi punkt egzotermiczny (ozn. 2).

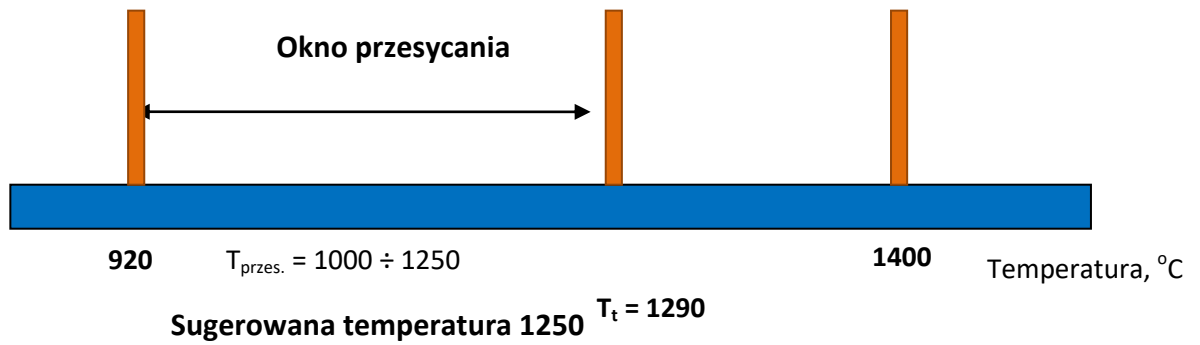
Na podstawie wyników badań DTA, oszacowano przedziały tzw. okna przesycania które umożliwiły dobór temperatury przesycania (rys. 79-82).



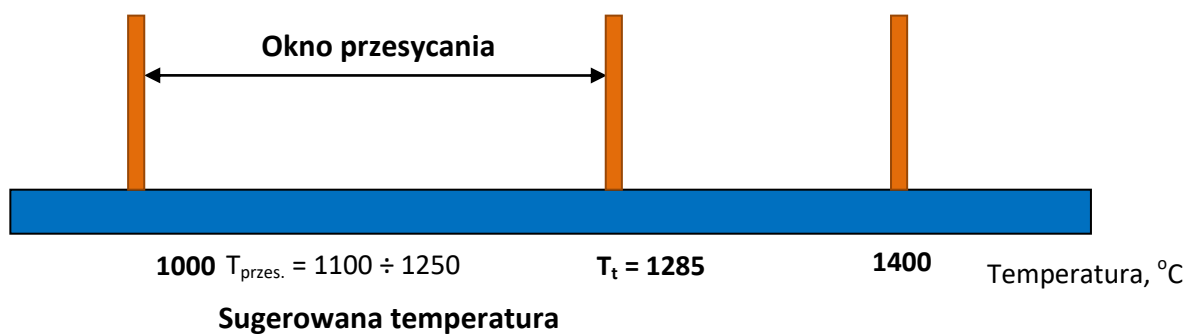
Rys. 79. Okno przesycania dla stopu CoAlMoNb



Rys. 80. Okno przesycania dla stopu CoNiAlMoNb



Rys. 81. Okno przesycania dla stopu CoNiAlCrMoNb

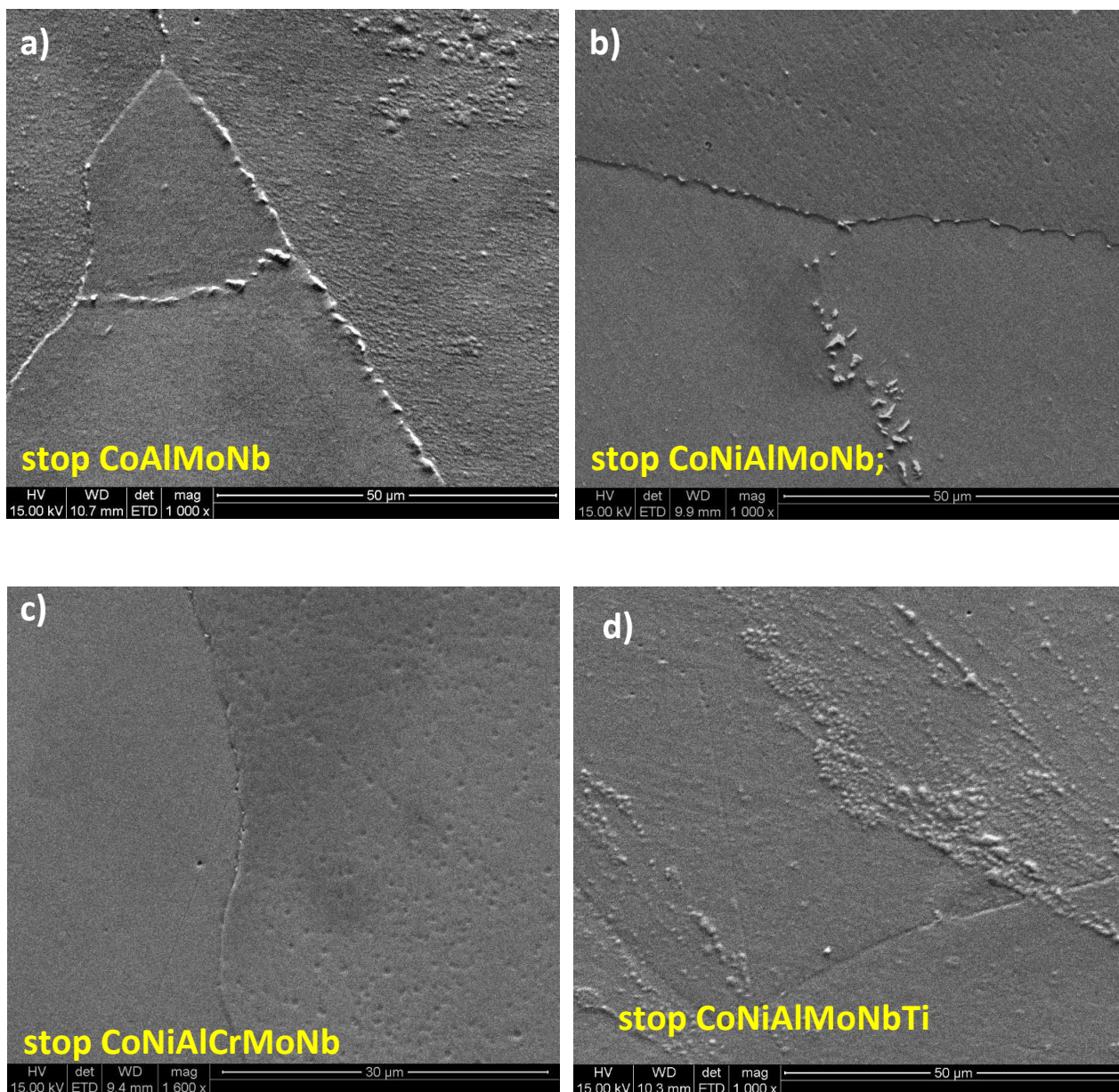


Rys. 82. Okno przesycania dla stopu CoNiAlMoNbTi

Struktura stopów po procesie przesycania

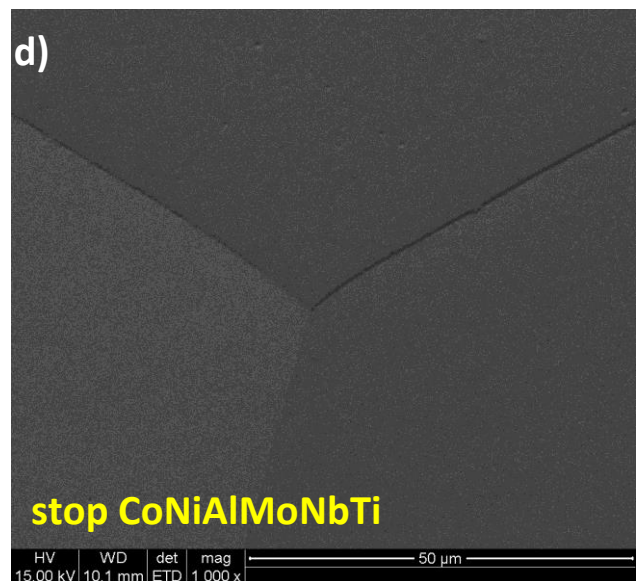
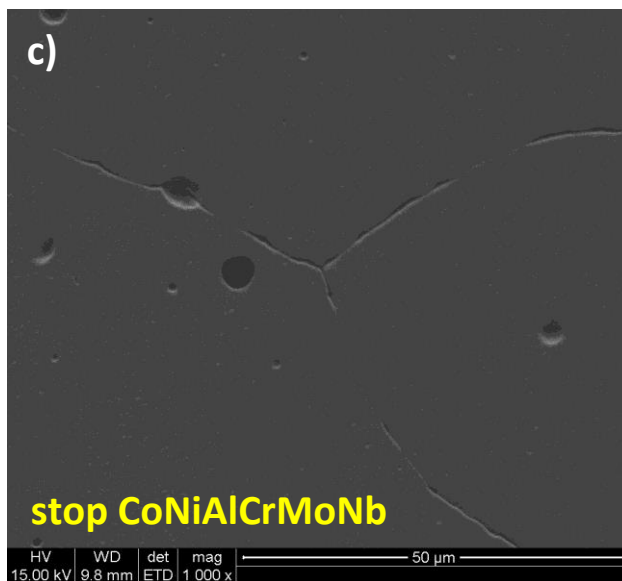
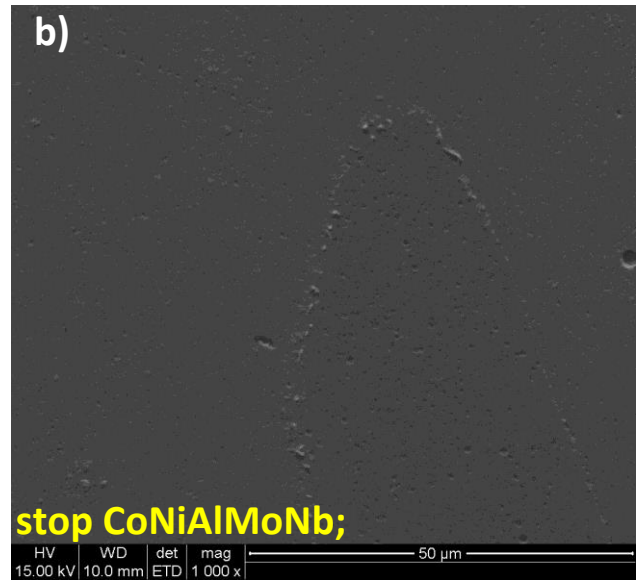
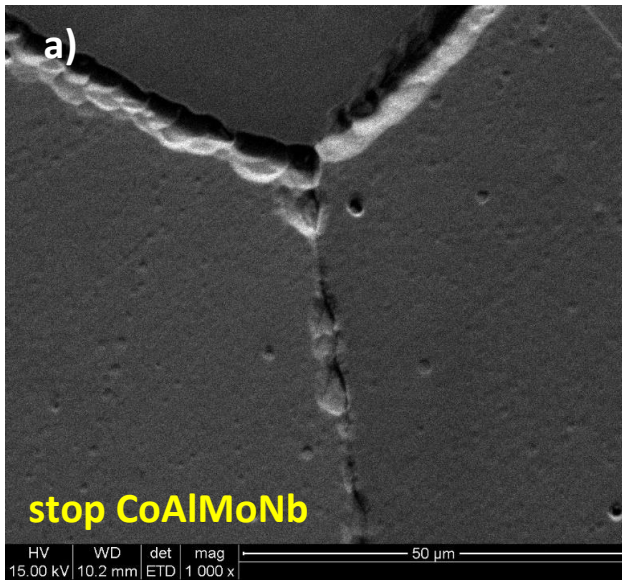
Po przeprowadzeniu badań metodą różnicowej analizy termicznej (DTA) oraz na podstawie uzyskanych wyników i ich analizy dokonano doboru parametrów przesycania. Przesycanie przeprowadzono w temperaturze 1250°C z czasem wytrzymania 5 godzin w tej temperaturze z następnym chłodzeniem w 3 różnych ośrodkach chłodzących. Chłodzenie przeprowadzono w wodzie, w spokojnym powietrzu i z piecem, celem ujawnienia różnic w strukturze w zależności od zastosowanego ośrodka chłodzącego. Proces przesycania przeprowadzono w piecu laboratoryjnym w atmosferze ochronnej argonu. Uzyskaną strukturę po przesycaniu badanych nadstopów na osnowie kobaltu pokazano na rys. 83-85. Strukturę uzyskaną po przesycaniu z chłodzeniem w wodzie pokazano na rys. 83. Na rys. 84 pokazano strukturę otrzymaną po przesycaniu z chłodzeniem w spokojnym powietrzu a na rys. 85 po przesycaniu z chłodzeniem z piecem.

przesycanie 1250°C/5h/woda



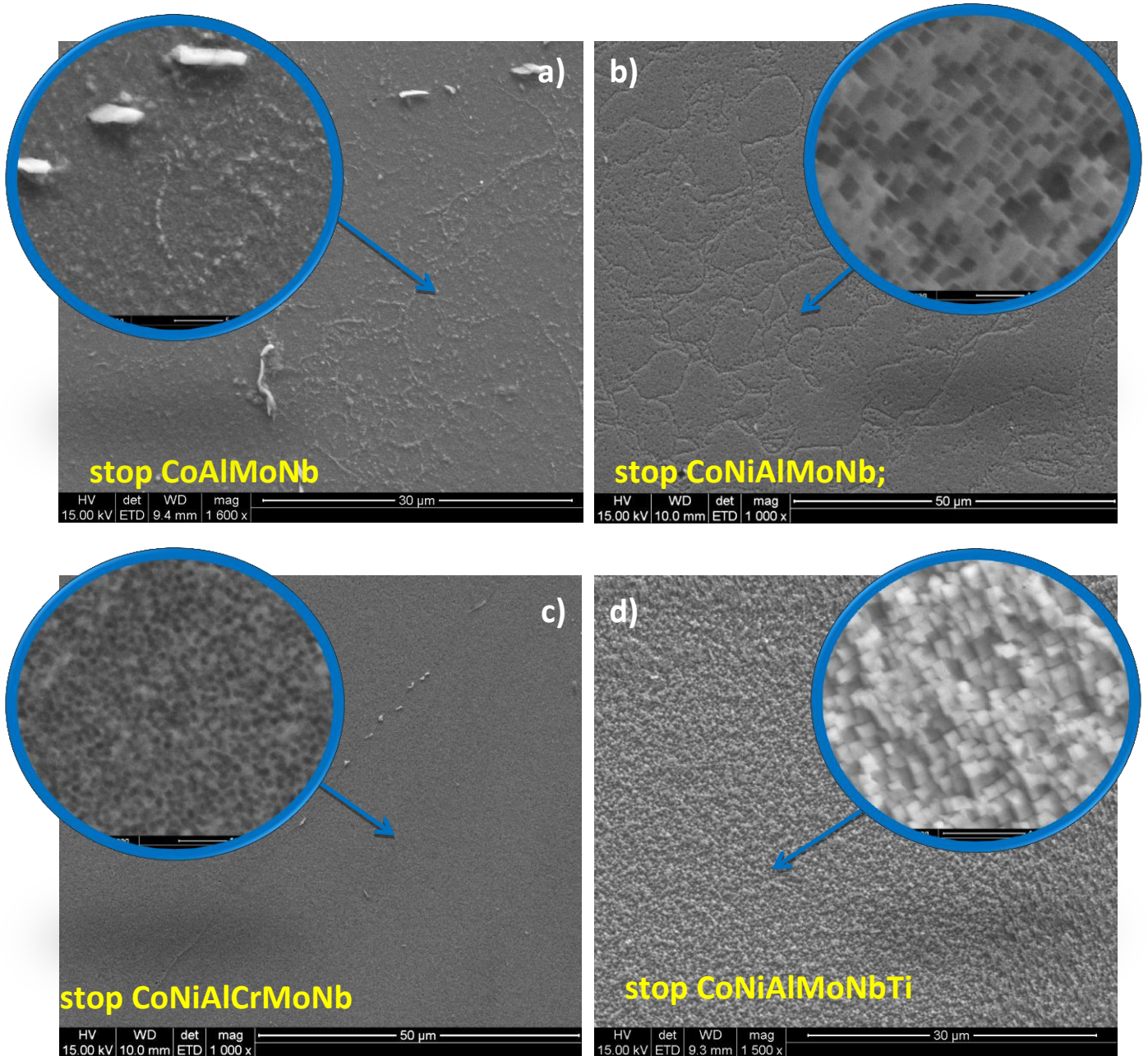
Rys. 83. Struktura po przesycaeniu w 1250°C przez 5h i chłodzeniu w wodzie nadstopów na osnowie kobaltu a) CoAlMoNb; b) CoNiAlMoNb; c) CoNiAlCrMoNb; d) CoNiAlMoNbTi, obserwacja SEM

przesycanie 1250°C/5h/powietrze



Rys.84. Struktura po przesycaniu w 1250°C przez 5h i chłodzeniu w powietrzu nadstopów na osnowie kobaltu a) CoAlMoNb; b) CoNiAlMoNb; c) CoNiAlCrMoNb; d) CoNiAlMoNbTi, obserwacja SEM

przesycanie 1250°C/5h/piec



Rys. 85. Struktura po przesycaniu w 1250°C przez 5h i chłodzeniu z piecem nadstopów na osnowie kobaltu a) CoAlMoNb; b) CoNiAlMoNb; c) CoNiAlCrMoNb; d) CoNiAlMoNbTi, obserwacja SEM

Podsumowanie

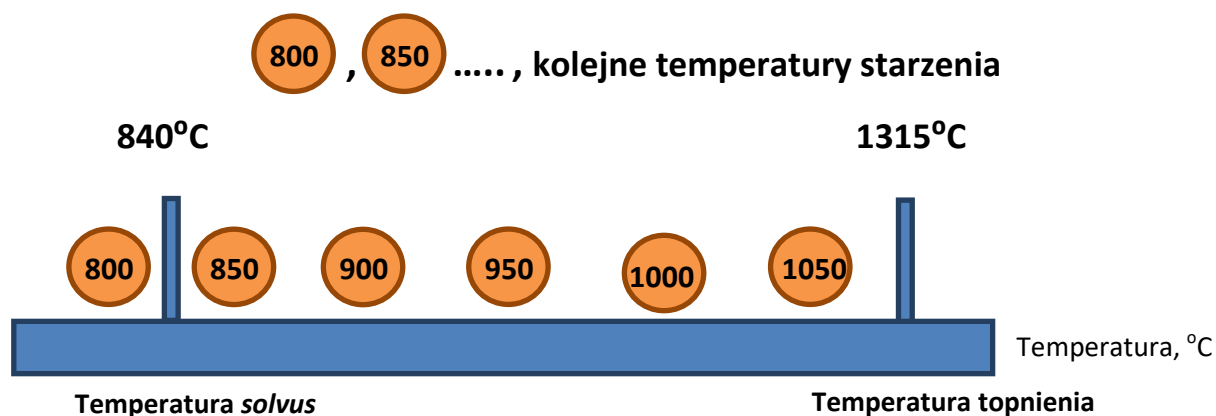
Przeprowadzone analizy DTA wykazały, że stop bazowy typu Co-10Al-5Mo-2Nb charakteryzuje się temperaturą *solvus* na najniższym poziomie, która wynosi 840°C. Wprowadzenie niklu do stopu w istotny sposób zwiększa temperaturę *solvus* do wartości 920°C, w przeciwieństwie do chromu, który praktycznie nie ma wpływu na temperaturę przemiany porządek-nieporządek. Wynika to z faktu, że chrom segreguje do austenitycznej osnowy stopu kobaltu, a nie do fazy L₁₂. Wprowadzenie natomiast niewielkiej ilości tytanu wydaje się być najskuteczniejszym sposobem zwiększenia temperatury *solvus*, która wzrasta do wartości ok. 1000°C. Z drugiej strony obserwowany jest efekt obniżenia się temperatury topnienia od wartości 1311°C dla stopu podstawowego do 1285°C dla stopu z dodatkiem tytanu. Na podstawie tych danych dokonano doboru temperatury przesycania wszystkich badanych stopów na poziomie 1250°C.

Drugim parametrem procesu przesycania jest szybkość chłodzenia, zapewniająca uzyskanie struktury jednofazowego austenitu kobaltowego z rozpuszczonymi wydzieleniami faz wtórnych, określonych we wcześniej przeprowadzonych badaniach struktury pierwotnej. Przeprowadzone analizy wykazały, że w przypadku zastosowania chłodzenia w wodzie i powietrzu, możliwe jest uzyskanie pożądanego typu mikrostruktury opartej jedynie na osnowie austenitycznej. W przypadku chłodzenia powolnego z piecem, uzyskane wyniki badań wskazują jednoznacznie, że wprowadzenia dodatków stopowych wszystkich typów tj. niklu, chromu i tytanu powoduje wydzielenie się fazy L₁₂. Morfologia tej fazy ma charakter kubiczny w przypadku dodatku niklu i tytanu, oraz sferoidalny w przypadku dodatku chromu, co nie jest zjawiskiem pożądanym. W przypadku stopu bazowego, możliwe jest występowanie bardzo drobnej fazy L₁₂, jednakże jej detekcja jest poza możliwościami zastosowanych na tym etapie metod badań.

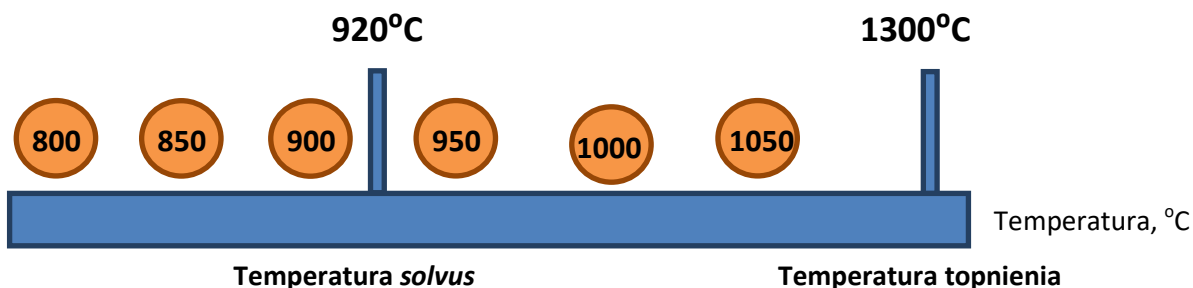
Konkluzją, wynikającą z tej części badań jest stwierdzenie, iż zastosowanie temperatury przesycania na poziomie 1250°C z chłodzeniem w wodzie lub ewentualnie w powietrzu zapewnia uzyskanie najbardziej korzystnej struktury w postaci jednofazowego układu, będącego austenitem kobaltowym, praktycznie z całkowitym rozpuszczeniem faz wtórnych.

10.2. Proces starzenia

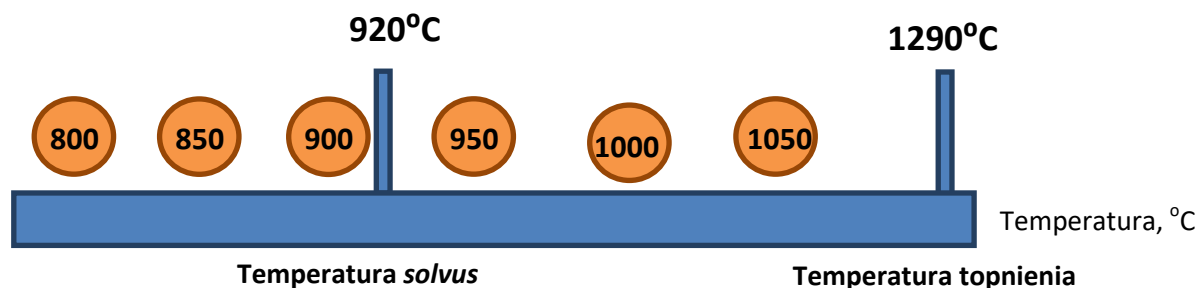
Dla pożądanego i najkorzystniejszego typu mikrostruktury opartej jedynie na osnowie austenitycznej, uzyskanej po przesycaaniu z chłodzeniem w wodzie, na podstawie ponownie wykonano badania DTA, wyznaczono zakres temperatur starzenia. Starzenie wykonano w atmosferze argonu kolejno w temperaturze: 800, 850, 900, 950, 1000 oraz 1050°C z dobranym czasem wytrzymania 3 godziny oraz z następnym chłodzeniem w wodzie.



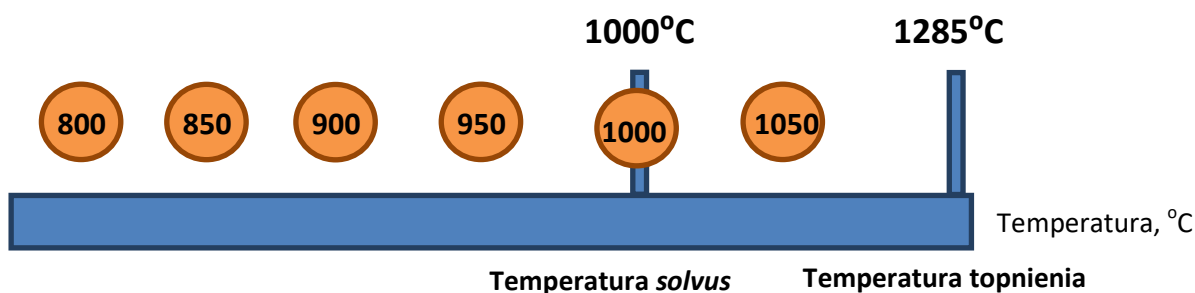
Rys 86. Wyznaczenie parametrów starzenia dla stopu CoAlMoNb



Rys.87. Wyznaczenie parametrów starzenia dla stopu CoNiAlMoNb



Rys.88. Wyznaczenie parametrów starzenia dla stopu CoNiAlCrMoNb



Rys. 89. Wyznaczenie parametrów starzenia dla stopu CoNiAlMoNTi

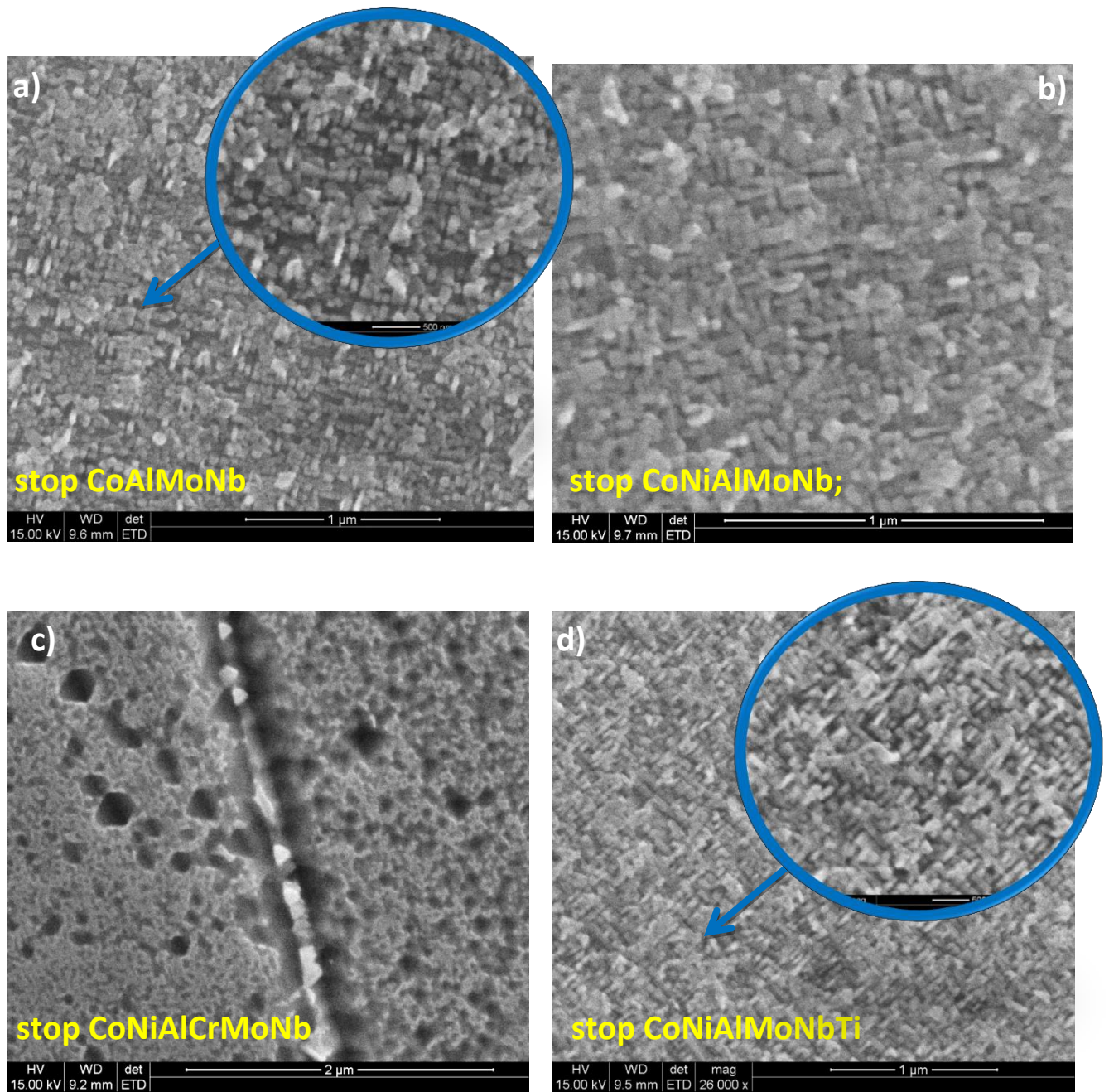
Na podstawie analizy mikrostruktury próbek poddanych różnym kombinacjom przesycania i starzenia zostały dobrane parametry obróbki cieplnej pozwalające na otrzymanie jak najkorzystniejszego udziału i postaci fazy γ' , wybierając jednocześnie parametry pozwalające na zastosowanie jej w warunkach eksploatacyjnych. Schematy wyznaczania parametrów procesu starzenia dla poszczególnych stopów, wraz z zaznaczoną temperaturą *solvus* pokazano w postaci graficznej na rys. 86-89.

Struktura stopów po starzeniu

Obrazy struktury badanych stopów kobaltu po przesycaniu z chłodzeniem w wodzie i starzeniu w temperaturze o różnym poziomie pomiędzy 800 a 1050°C również z chłodzeniem w wodzie pokazano na rys. 90-95. Wyniki badań struktury po starzeniu w temperaturze 800°C wykazały, że dla wszystkich badanych stopów kobaltu uzyskano strukturę dwufazową w postaci roztworu stałego austenitu kobaltowego oraz fazy umacniającej L_{12} . Ponadto w przypadku stopu z chromem, analogicznie jak po wolnym chłodzeniu po przesycaniu, faza umacniająca ma postać sferoidalną. W pozostałych badanych stopach faza umacniająca ma postać kubiczną. Badania strukturalne po przesycaniu w temperaturze 850°C wykazały, w stopie bazowym CoAlMoNb przekroczenie temperatury *solvus*, o czym mogą świadczyć występujące efekty rozpuszczania fazy L_{12} . Stwierdzono również rozrost wymiarowy fazy umacniającej. Całkowite rozpuszczenie fazy L_{12} w stopie bazowym CoAlMoNb stwierdzono po starzeniu w temperaturze 900°C. Natomiast częściowe rozpuszczenie fazy umacniającej po starzeniu w tej temperaturze zanotowano dla stopów modyfikowanych niklem oraz niklem i chromem. W stopach tych stwierdzono również

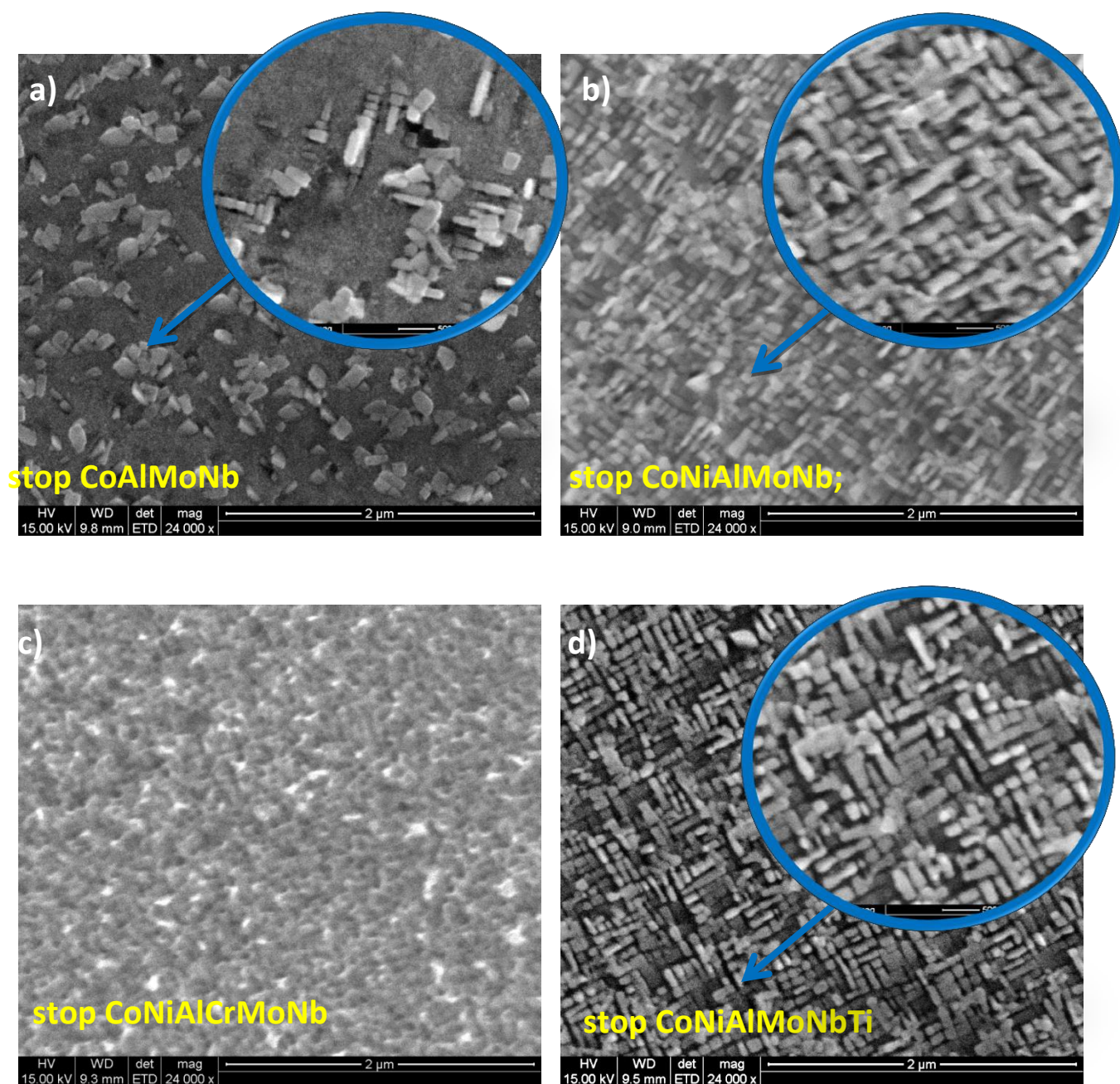
dalszy proces rozrostu fazy $L1_2$. Natomiast stop z dodatkiem tytanu po starzeniu w tej temperaturze nadal wykazuje prawidłową strukturę dwufazową, pożądaną z punktu widzenia właściwości wysokotemperaturowych. Po starzeniu w temperaturze 950°C i 1000°C stwierdzono całkowity zanik fazy $L1_2$ w stopach CoNiAlMoNb oraz CoNiCrAlMoNb oraz postępujące rozpuszczanie się tej fazy w stopie modyfikowanym tytanem. W stopie tym stwierdzono również pojawienie się fazy wtórnej $L1_2$, będącą po starzeniu w temperaturze 1050°C dominującą fazą w strukturze.

przesycanie 1250°C/5h/woda + starzenie 800°C/3h/woda



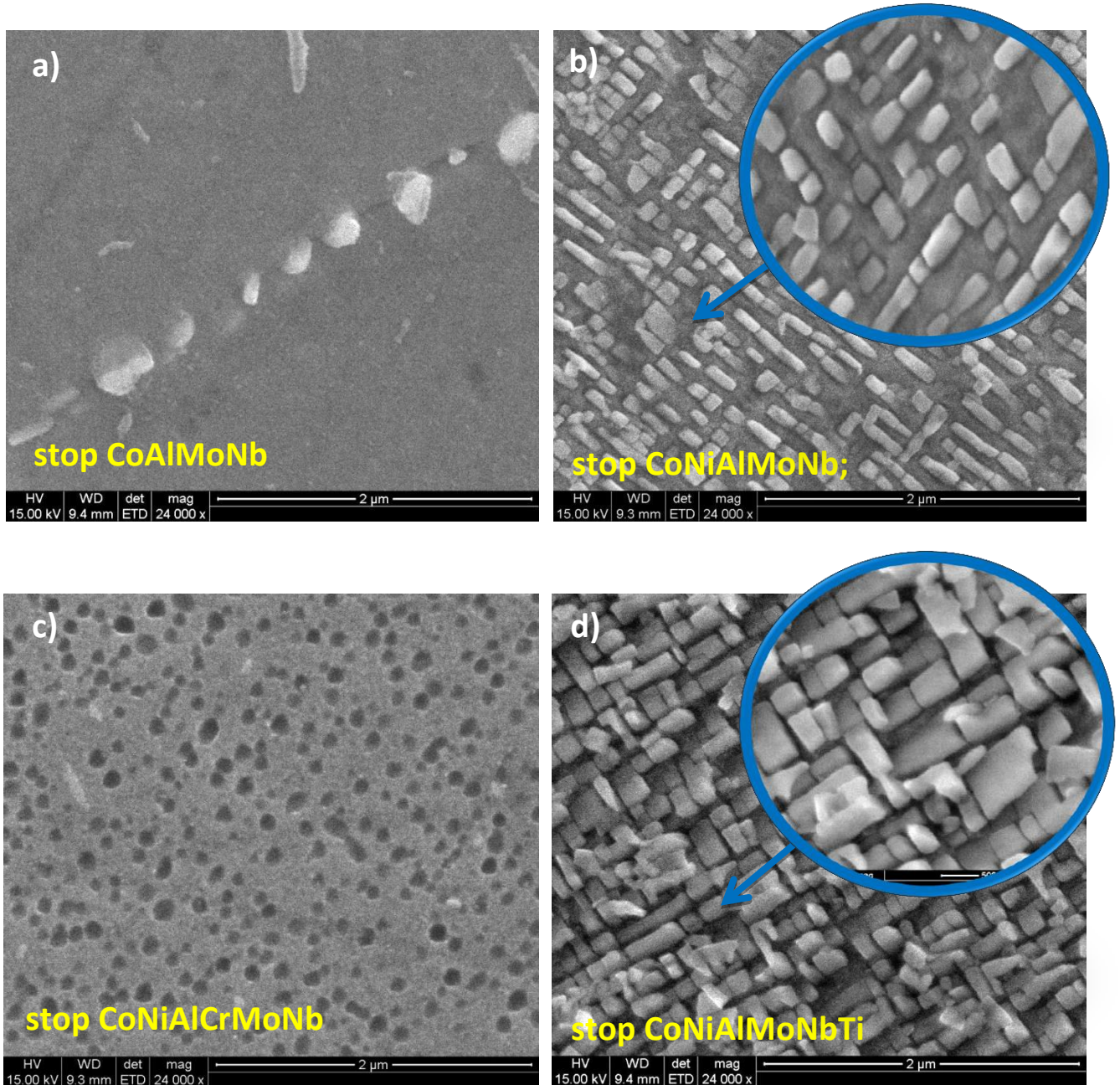
Rys. 90. Struktura po starzeniu w 800°C przez 3h nadstopów na osnowie kobaltu
a) CoAlMoNb; b) CoNiAlMoNb; c) CoNiAlCrMoNb; d) CoNiAlMoNbTi, obserwacja SEM

przesycanie 1250°C/5h/woda + starzenie 850°C/3h/woda



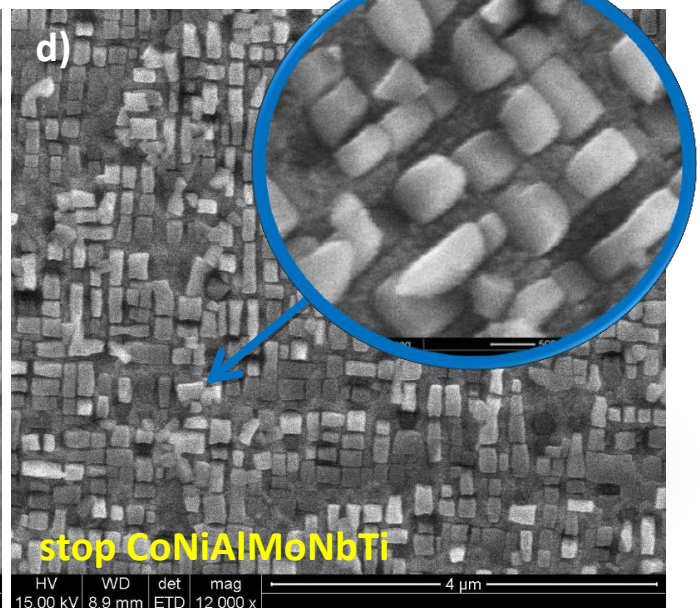
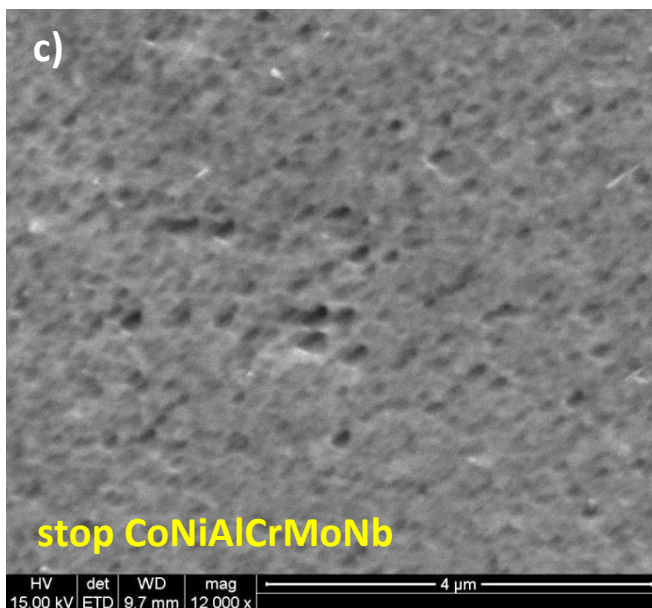
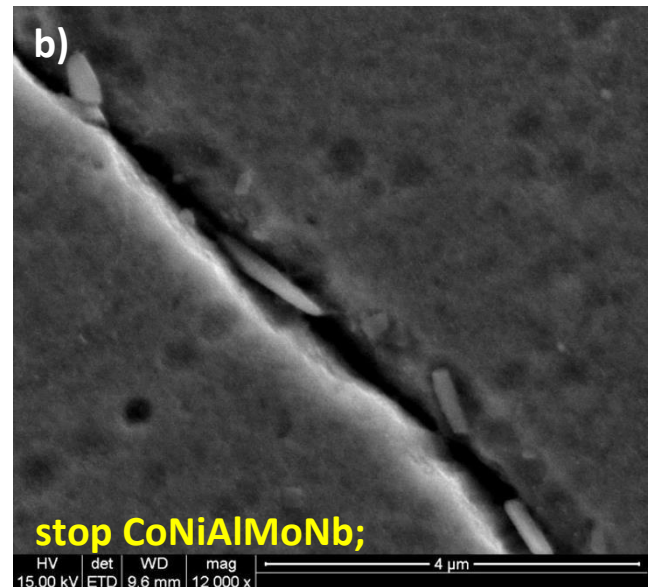
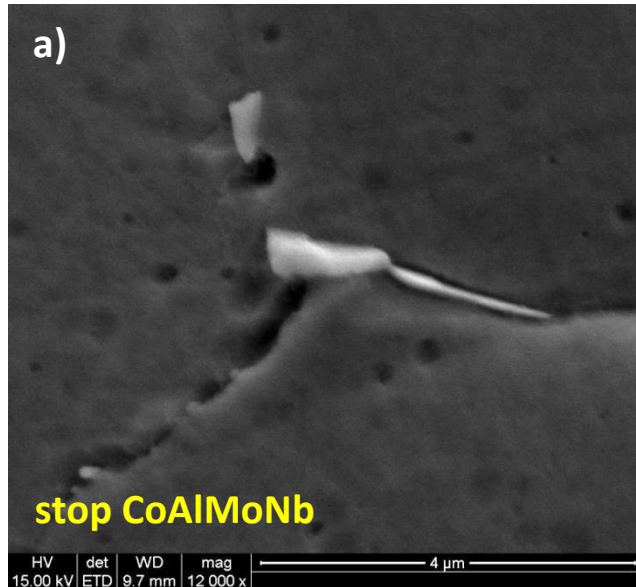
Rys. 91. Struktura po starzeniu w 850°C przez 3h nadstopów na osnowie kobaltu
a) CoAlMoNb; b) CoNiAlMoNb; c) CoNiAlCrMoNb; d) CoNiAlMoNbTi, obserwacja SEM

przesycanie 1250°C/5h/woda + starzenie 900°C/3h/woda



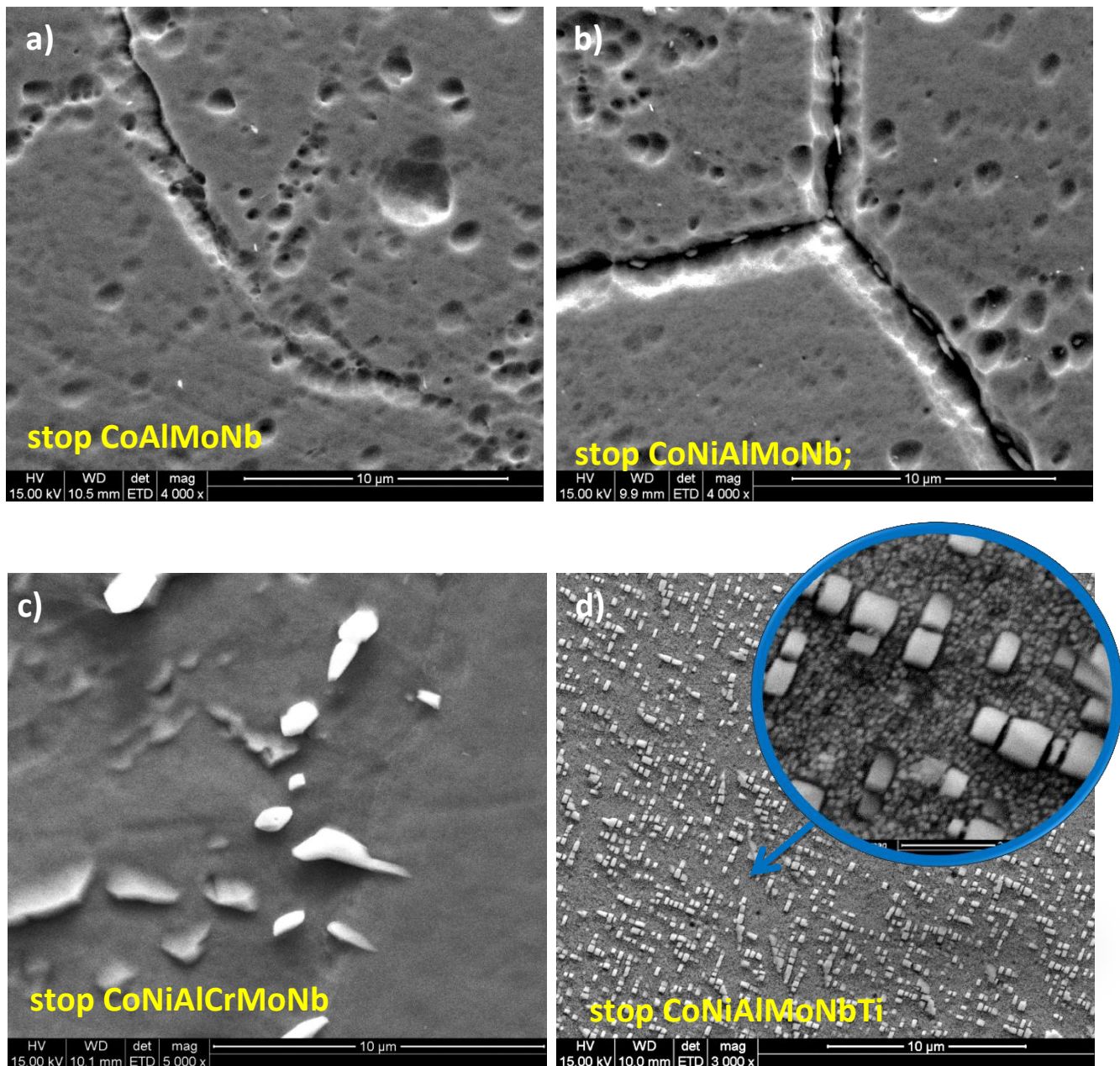
Rys. 92. Struktura po starzeniu w 900°C przez 3h nadstopów na osnowie kobaltu
a) CoAlMoNb; b) CoNiAlMoNb; c) CoNiAlCrMoNb; d) CoNiAlMoNbTi, obserwacja SEM

przesycanie 1250°C/5h/woda + starzenie 950°C/3h/woda



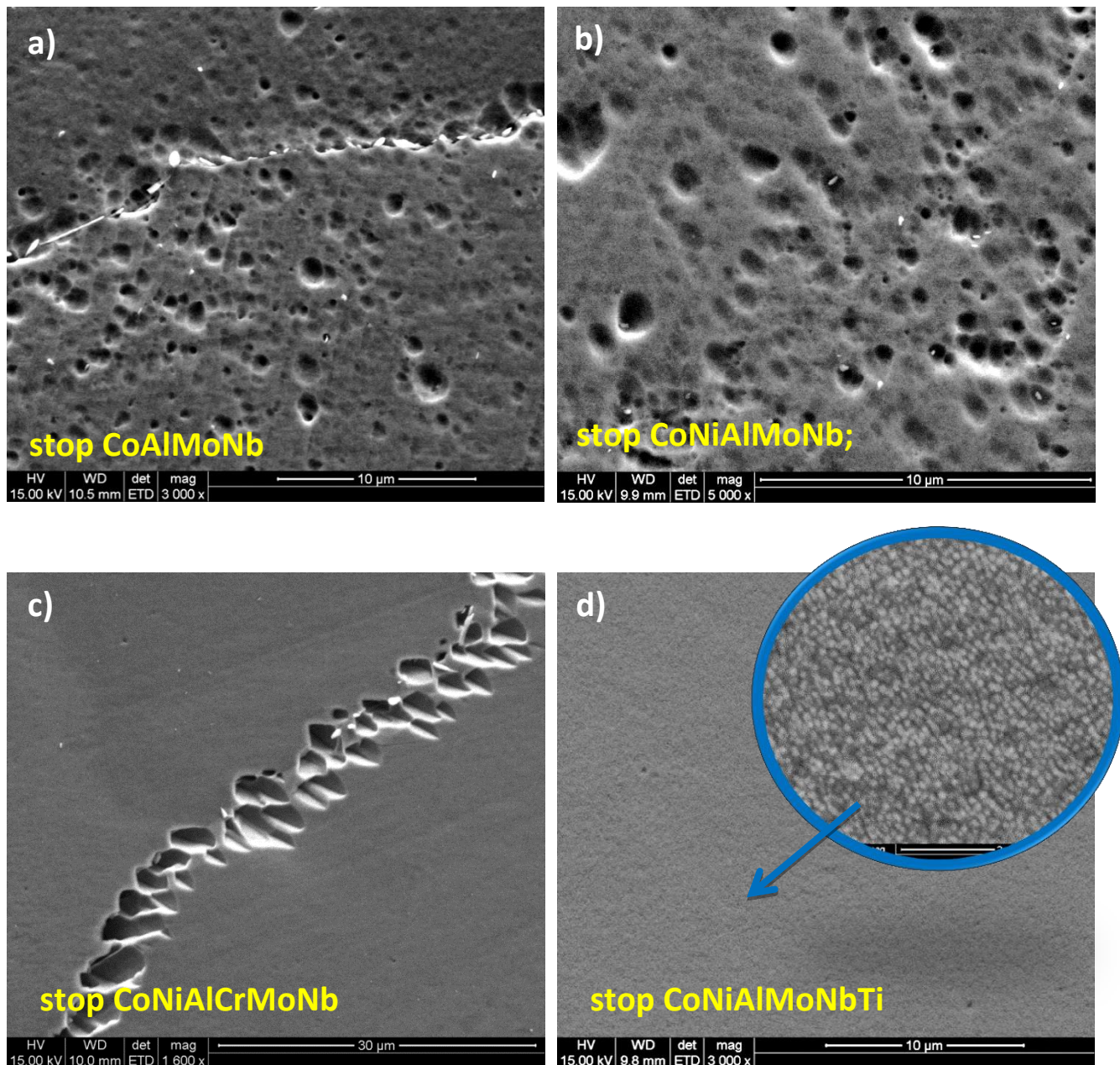
Rys.93. Struktura po starzeniu w 950°C przez 3h nadstopów na osnowie kobaltu
a) CoAlMoNb; b) CoNiAlMoNb; c) CoNiAlCrMoNb; d) CoNiAlMoNbTi, obserwacja SEM

przesykanie 1250°C/5h/woda + starzenie 1000°C/3h/woda



Rys. 94. Struktura po starzeniu w 1000°C przez 3h nadstopów na osnowie kobaltu
a) CoAlMoNb; b) CoNiAlMoNb; c) CoNiAlCrMoNb; d) CoNiAlMoNbTi, obserwacja SEM

przesycanie 1250°C/5h/woda + starzenie 1050°C/3h/woda



Rys. 95. Struktura po starzeniu w 1050°C przez 3h nadstopów na osnowie kobaltu
a) CoAlMoNb; b) CoNiAlMoNb; c) CoNiAlCrMoNb; d) CoNiAlMoNbTi, obserwacja SEM

Podsumowanie

Wyniki badań strukturalnych pokrywają się z danymi uzyskanym na podstawie badań metodą różnicowej analizy termicznej DTA, wskazującymi temperatury maksymalnej intensywności przemiany porządek-nieporządek (nie należy mylić z temperaturą początku przemiany). Obróbka cieplna polegająca na starzeniu po przesycaaniu poniżej tej temperatury charakteryzuje się efektami strukturalnymi w postaci tworzenia się bardzo drobnych wydzielań umacniającej fazy $L1_2$ o wymiarach do kilkunastu nanometrów. Wielkość fazy umacniającej rośnie wraz ze wzrostem temperatury starzenia, aż do przekroczenia temperatury maksymalnej intensywności przemiany, po przekroczeniu której następuje częściowe rozpuszczania fazy $L1_2$ i zmniejszenie jej udziału ilościowego.

Z morfologicznego punktu widzenia najbardziej korzystna jest forma kuboidalna obserwowana we wszystkich przypadkach poza stopem modyfikowanym chromem. Sferyczny kształt fazy $L1_2$ oznacza utratę koherentności i może skutkować obniżeniem się właściwości wytrzymałościowych w wysokiej temperaturze.

Wprowadzenie tytanu (stop CoNiAlMoNbTi) pozwoliło nie tylko na istotne podniesienie temperatury *solvus*, ale również spowodowało silną tendencję stopu do wtórnego wydzielenia się fazy umacniającej w temperaturze powyżej krytycznej. Materiał o takiej strukturze może zapewnić właściwości wytrzymałościowych w wysokiej temperaturze na zadowalającym poziomie, nawet w temperaturze pracy przekraczającej krótkotrwale temperaturę przemiany porządek-nieporządek.

Reasumując przeprowadzone analizy, można stwierdzić, że wprowadzenie niklu i tytanu w istotny sposób wpływa na podwyższenie temperatury *solvus* i uzyskanie pożądanego mikrostruktury dwufazowej o kubicznej morfologii fazy $L1_2$, w tym ze skłonnością do wydzielenia jej w postaci wtórnej.

Wprowadzenie chromu wpływa niekorzystnie na morfologię fazy umacniającej, nie wpływając na zmianę temperatury *solvus*. Dodatek chromu jest jednak istotny z punktu widzenia zapewnienia odpowiedniej odporności na utlenianie i korozję.

11. Badania twardości stopów

Pomiar twardości wykonano metodą Vickersa HV10 dla wszystkich próbek tj. stopów CoAlMoNb, CoNiAlMoNb, CoNiAlCrMoNb, CoNiAlMoNbTi, w stanie wyjściowym, po procesie przesycań (1250°C przez 5 godzin) – chłodzonych w powietrzu, w wodzie i z piecem oraz po procesie starzenia (800, 850, 900, 950, 1000, 1050°C przez 3 godziny z chłodzeniem w wodzie). Zestawienie wszystkich wyników pomiarów twardości przedstawiono w tabelach 33 i 34.

Rysunek 96 przedstawia wyniki pomiaru twardości dla struktury pierwotnej badanych stopów. Natomiast na rysunkach 97-100 przedstawiono wpływ przesycań i starzenia na twardość badanych stopów w odniesieniu do struktury pierwotnej. Zestawienie wszystkich wyników twardości, z przedstawionymi zdjęciami znajdują się w tabelach 35 i 36.

Tabela 33. Wyniki pomiaru twardości HV10 dla CoAlMoNb, CoNiAlMoNb, CoNiAlCrMoNb, CoNiAlMoNbTi w stanie wyjściowym oraz po przesycań z chłodzeniem w różnych ośrodkach chłodzących

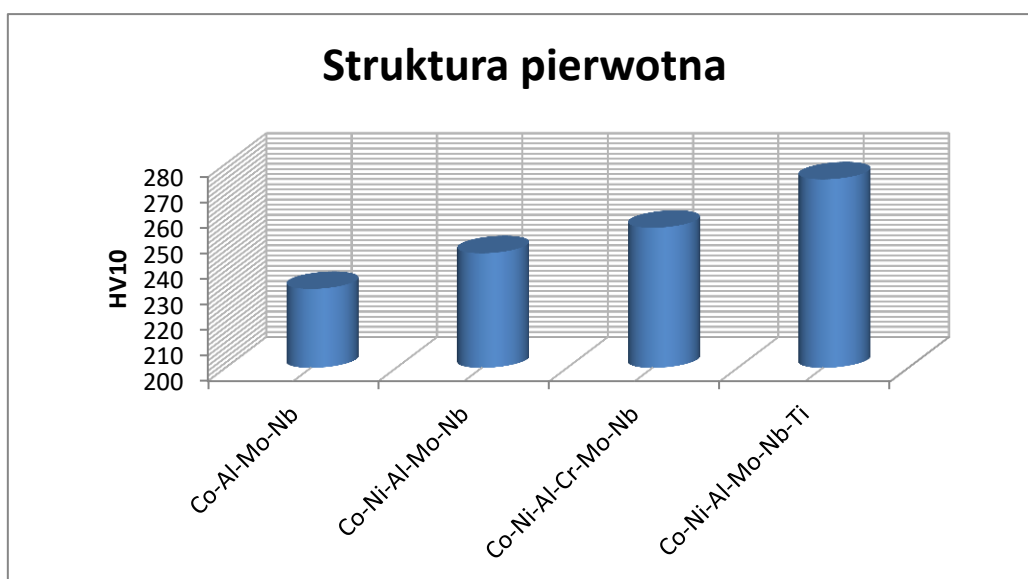
Pomiar twardości HV10								
Materiał do badań	Struktura pierwotna (stan wyjściowy)		Przesycań 1250°C przez 5h					
			woda		powietrze		piec	
	HV10	σ	HV10	σ	HV10	σ	HV10	σ
CoAlMoNb	231	2,2	217	6,1	220	2,9	308	10,2
CoNiAlMoNb	245	9,0	244	5,4	248	4,2	319	6,5
CoNiAlCrMoNb	255	3,4	234	5,4	248	4,5	274	6,2
CoNiAlMoNbTi	274	10,0	263	6,2	283	1,2	311	4,6

Uwaga: ¹⁾ σ – odchylenie standardowe

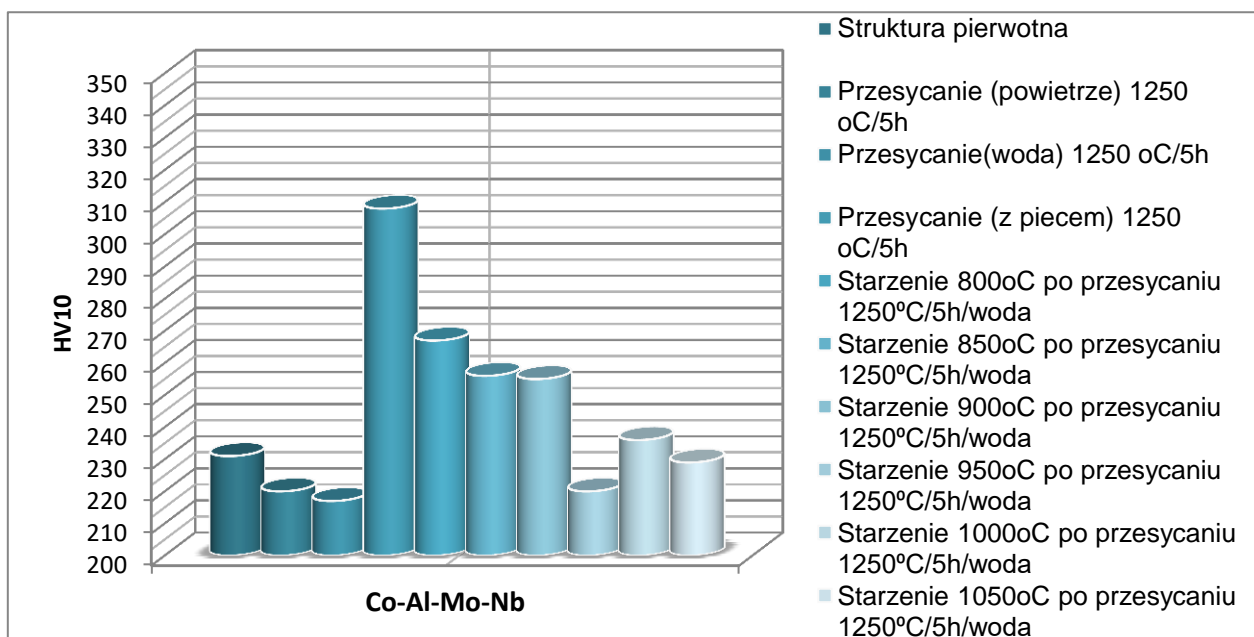
Tabela 34. Wyniki pomiaru twardości HV10 dla stopów CoAlMoNb, CoNiAlMoNb, CoNiAlCrMoNb, CoNiAlMoNbTi po przesycaaniu i starzeniu przy różnych poziomach temperatury

Pomiar twardości HV10												
Materiał do badań	Starzenie przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250°C/5h z chłodzeniem w wodzie											
	800°C		850°C		900°C		950°C		1000°C		1050°C	
	HV10	σ	HV10	σ	HV10	σ	HV10	σ	HV10	σ	HV10	σ
CoAlMoNb	267	12,8	256	7,6	255	9,6	220	3,7	236	8,2	229	9,0
CoNiAlMoNb	285	15,8	257	3,8	248	11,0	257	8,6	267	0,9	253	9,5
CoNiAlCrMoNb	270	12,9	258	0,9	274	11,6	254	2,9	263	2,5	252	2,9
CoNiAlMoNbTi	285	8,6	270	4,9	273	0,9	272	2,5	261	3,4	279	6,1

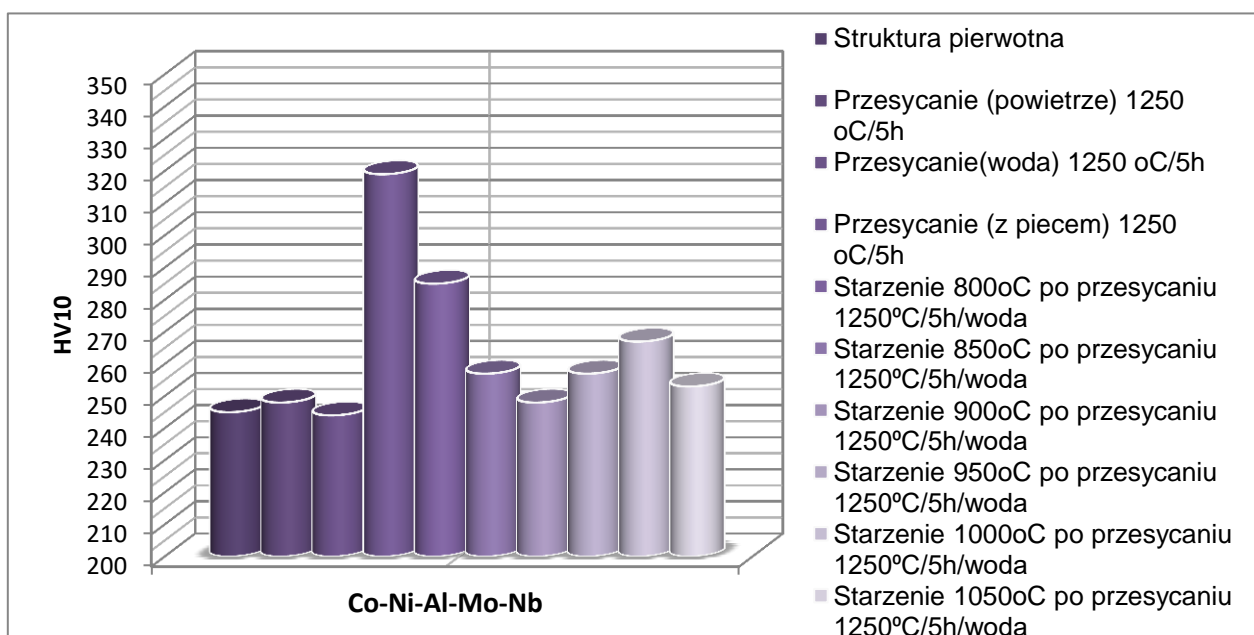
Uwaga: ¹⁾ σ – odchylenie standardowe



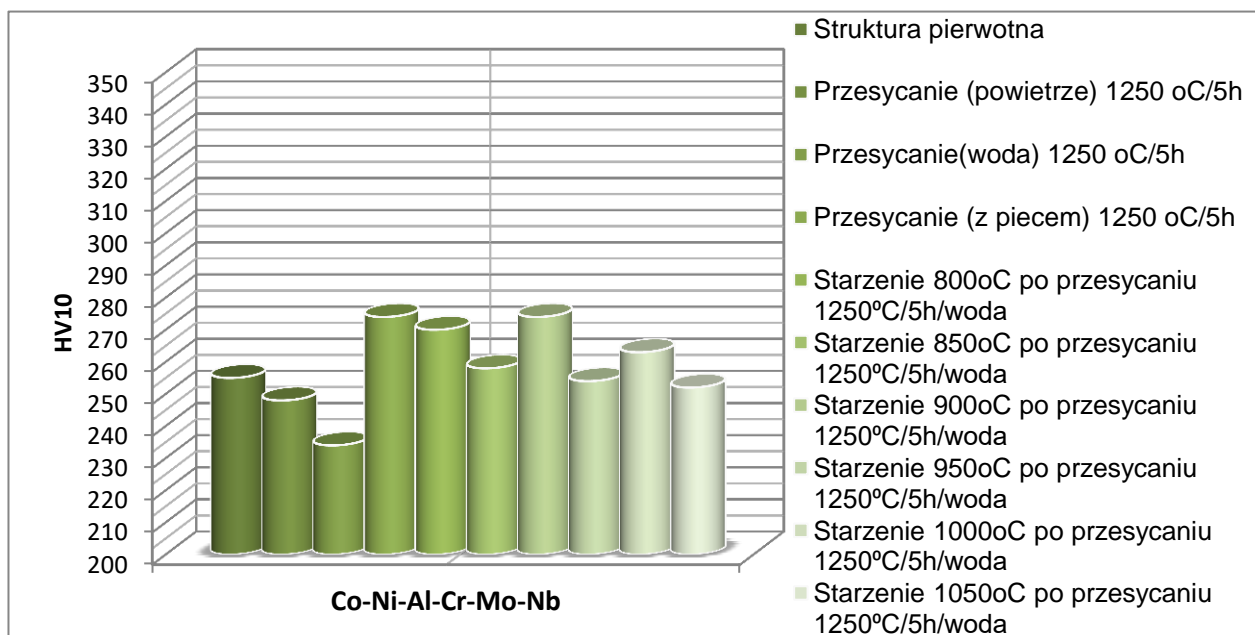
Rys. 96. Wyniki pomiaru twardości HV10 stopów CoAlMoNb, CoNiAlMoNb, CoNiAlCrMoNb, CoNiAlMoNbTi o strukturze pierwotnej



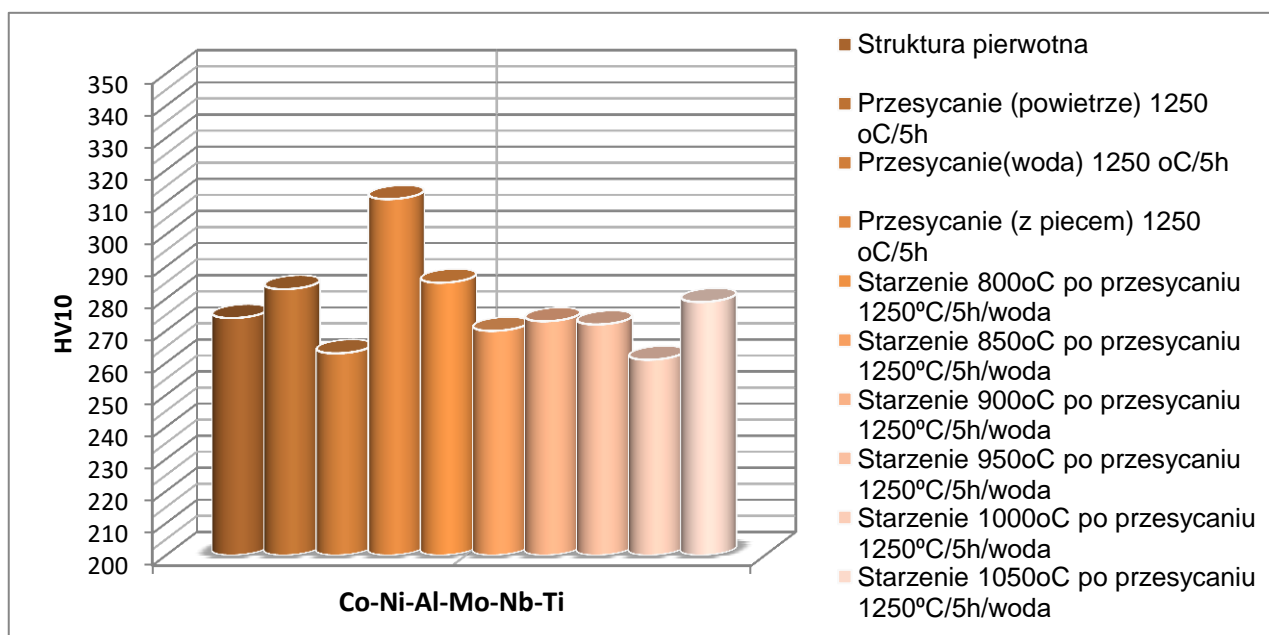
Rys. 97. Wpływ warunków przesycania i starzenia na twardość stopu CoAlMoNb



Rys.98. Wpływ warunków przesycania i starzenia na twardość stopu CoNiAlMoNb



Rys. 99. Wpływ warunków przesycania i starzenia na twardość stopu CoNiAlCrMoNb



Rys. 100. Wpływ warunków przesycania i starzenia na twardość stopu CoNiAlMoNbTi

Tabela 35. Zestawienie wyników pomiaru twardości HV10 oraz obraz mikrostruktury w SEM dla stopów CoAlMoNb i CoNiAlMoNb

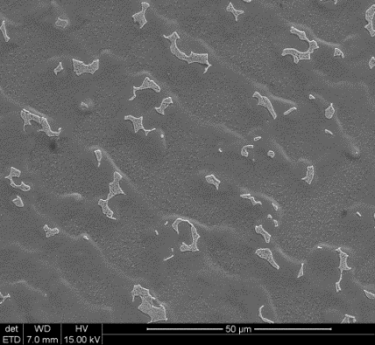
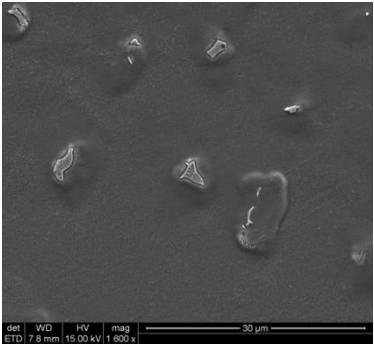
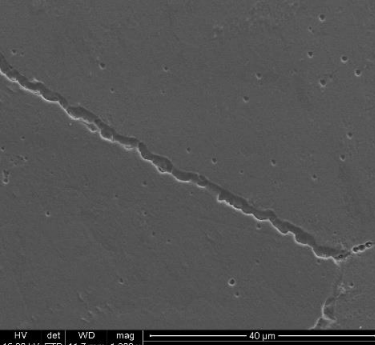
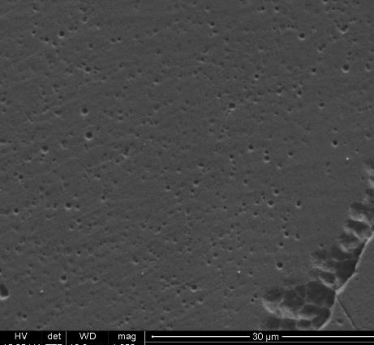
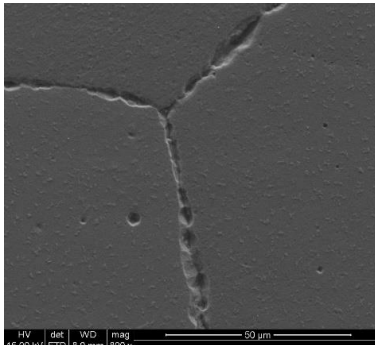
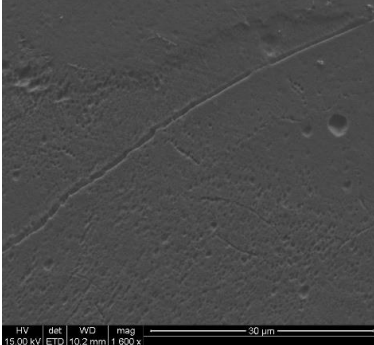
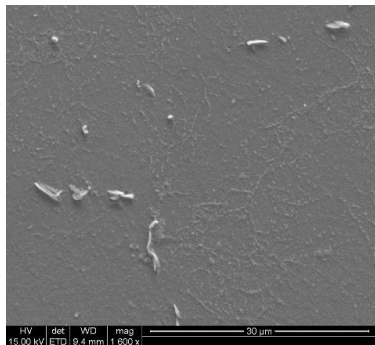
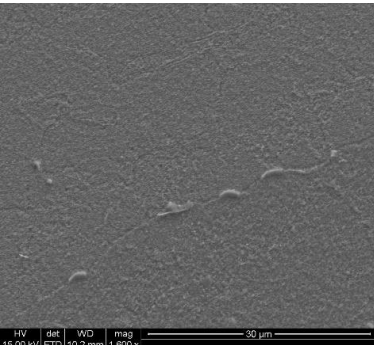
CoAlMoNb		CoNiAlMoNb	
	Struktura pierwotna		Struktura pierwotna
	231 HV10		245 HV10
	Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	217 HV10		244 HV10
	Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie w powietrzu		Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie w powietrzu
	220 HV10		248 HV10
	Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie z piecem		Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie z piecem
	308 HV10		319 HV10

Tabela 35 .c.d. Zestawienie wyników pomiaru twardości HV10 oraz obraz mikrostruktury w SEM dla stopów CoAlMoNb i CoNiAlMoNb

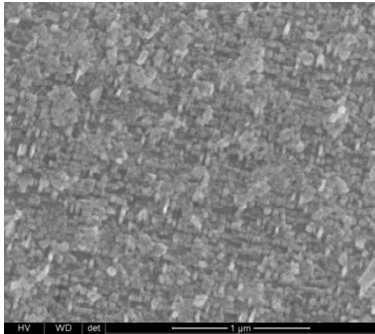
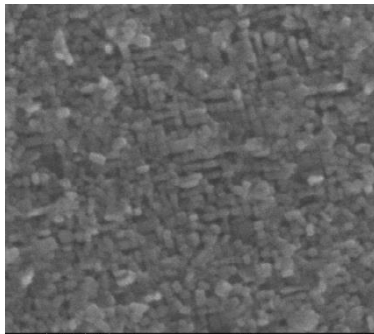
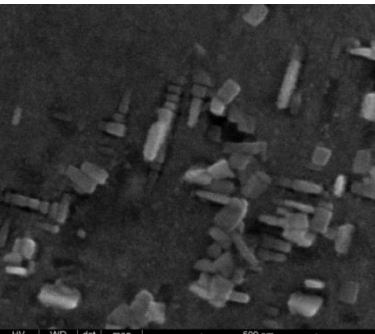
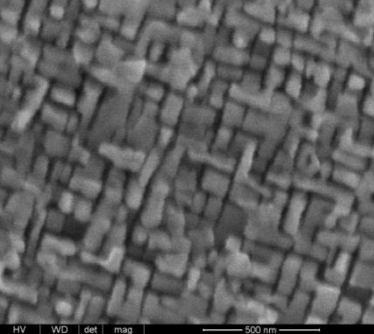

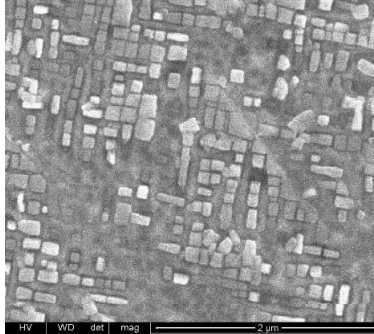
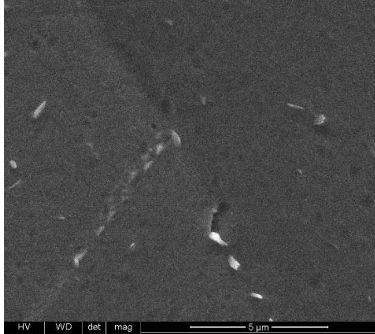

CoAlMoNb		CoNiAlMoNb	
	Starzenie 800°C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Starzenie 800 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	267 HV10		285 HV10
	Starzenie 850 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Starzenie 850 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	256 HV10		257 HV10
	Starzenie 900 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Starzenie 900 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	255 HV10		248 HV10
	Starzenie 950 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Starzenie 950 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	220 HV10		257 HV10

Tabela 35 .c.d. Zestawienie wyników pomiaru twardości HV10 oraz obraz mikrostruktury w SEM dla stopów CoAlMoNb i CoNiAlMoNb

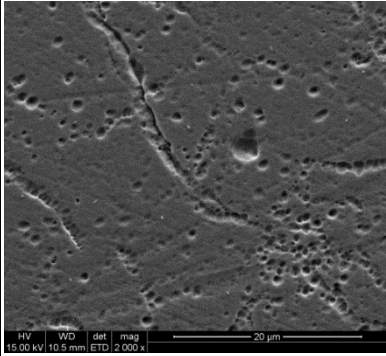
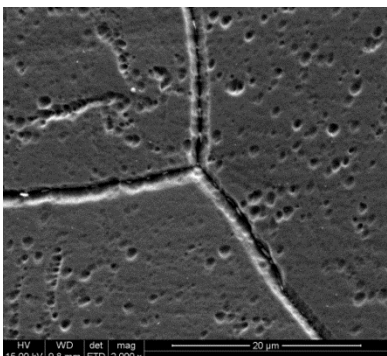
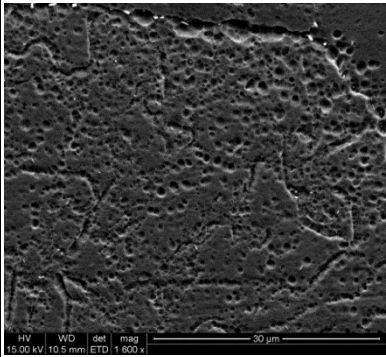
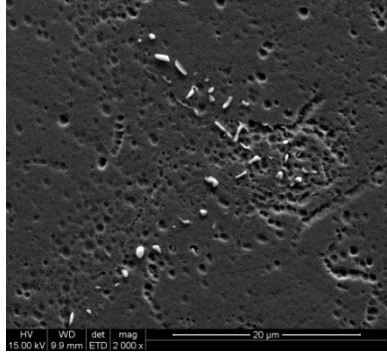
CoAlMoNb		CoNiAlMoNb	
	<p>Starzenie 1000 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie</p>		<p>Starzenie 1000 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie</p>
	236 HV10		267 HV10
	<p>Starzenie 1050 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie</p>		<p>Starzenie 1050 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie</p>
	229 HV10		253 HV10

Tabela 36. Zestawienie wyników pomiaru twardości HV10 oraz obraz mikrostruktury w SEM dla stopów CoNiAlCrMoNb i CoNiAlMoNbTi

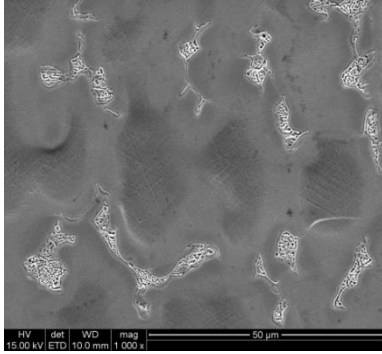
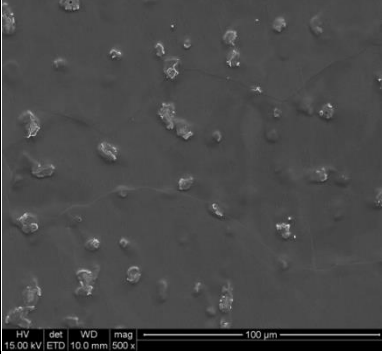
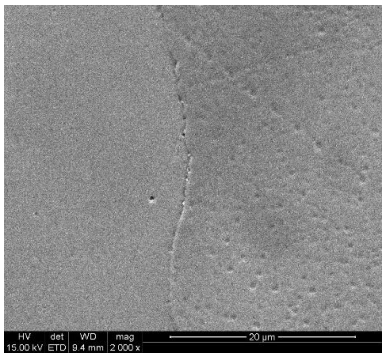
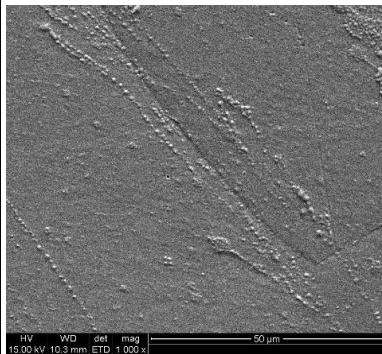
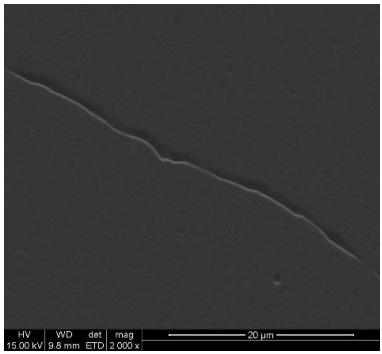
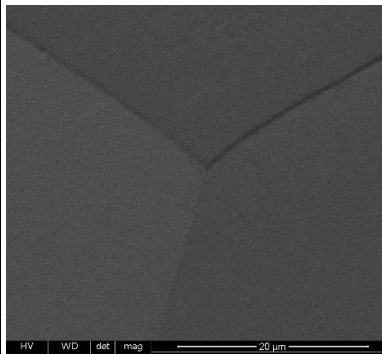
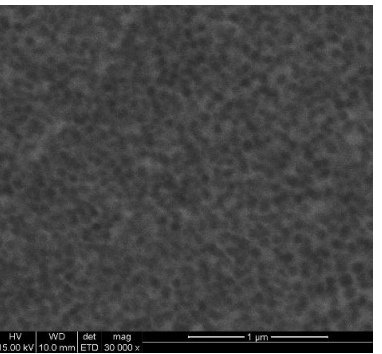
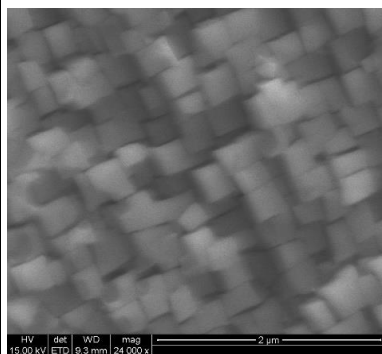
CoNiAlCrMoNb		CoNiAlMoNbTi	
	Struktura pierwotna		Struktura pierwotna
	255 HV10		275 HV10
	Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	234 HV10		263 HV10
	Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie w powietrzu		Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie w powietrzu
	248 HV10		283 HV10
	Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie z piecem		Przesycanie 1250 °C przez 5h / chłodzenie z piecem
	277 HV10		311 HV10

Tabela 36 .c.d. Zestawienie wyników pomiaru twardości HV10 oraz obraz mikrostruktury w SEM dla stopów CoNiAlCrMoNb i CoNiAlMoNbTi

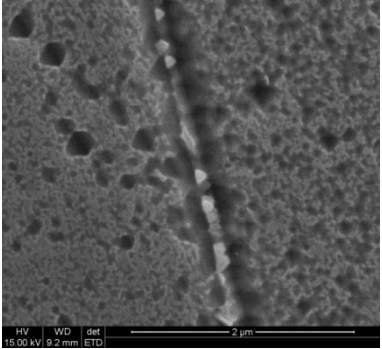
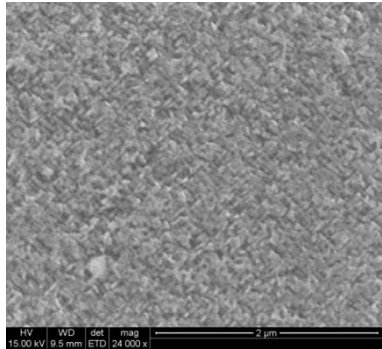
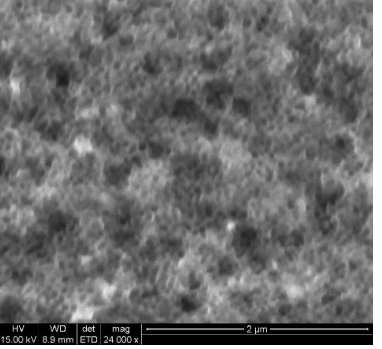
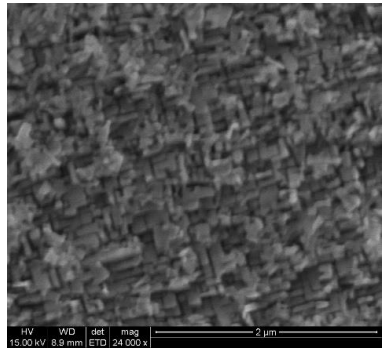
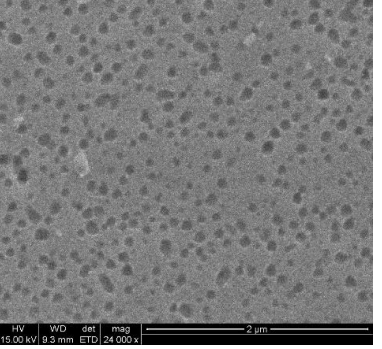
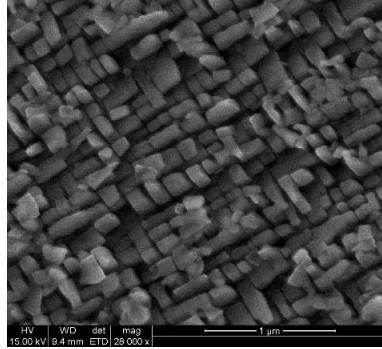
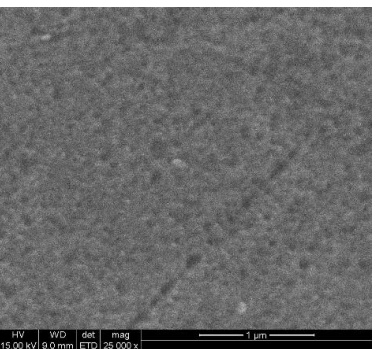
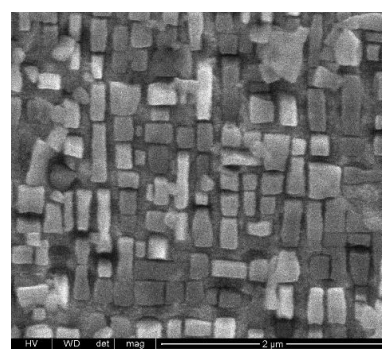
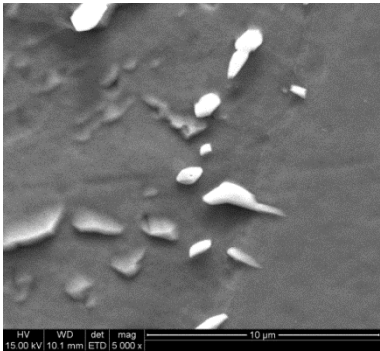
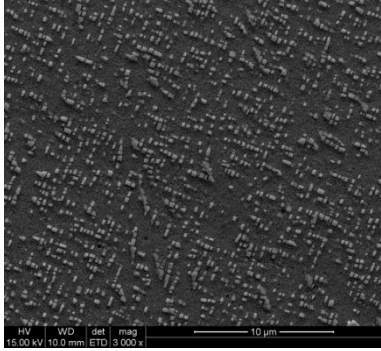
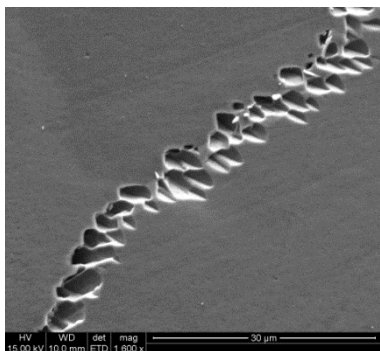
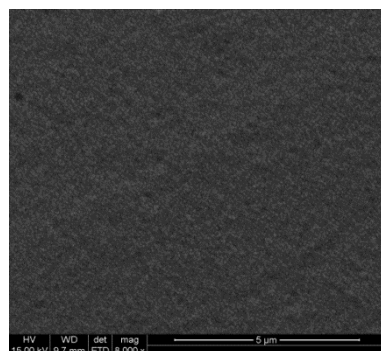
CoNiAlCrMoNb		CoNiAlMoNbTi	
	Starzenie 800 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Starzenie 800 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	270 HV10		285 HV10
	Starzenie 850 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Starzenie 850 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	258 HV10		270 HV10
	Starzenie 900 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Starzenie 900 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	274 HV10		273 HV10
	Starzenie 950 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Starzenie 950 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	254 HV10		272 HV10

Tabela 36.c.d. Zestawienie wyników pomiaru twardości HV10 oraz obraz mikrostruktury w SEM dla stopów CoNiAlCrMoNb i CoNiAlMoNbTi

CoNiAlCrMoNb		CoNiAlMoNbTi	
	Starzenie 1000 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Starzenie 1000 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	263 HV10		261 HV10
	Starzenie 1050 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie		Starzenie 1050 °C przez 3h z chłodzeniem w wodzie po przesycaaniu 1250 °C przez 5h / chłodzenie w wodzie
	252 HV10		279 HV10

Podsumowanie

Pomiary twardości pozwalają skorelować obserwowane efekty mikrostrukturalne z parametrami określającymi wytrzymałość badanych materiałów.

W przypadku struktury pierwotnej wyraźnie widoczny jest pozytywny efekt wprowadzania dodatków stopowych na wzrost twardości badanych stopów. Uwzględniając mikrostrukturę pierwotną stopów można przyjąć, iż wzrost ten wynika raczej z umocnienia roztworowego, niż umocnienia w wyniku wydzielania faz wtórnych topologicznie zwartych. Udział wydzieleni faz wtórnych maleje bowiem wraz z wprowadzaniem dodatków stopowych.

Proces przesycaania, z oczywistych powodów, powoduje obniżenie twardości w wyniku rozpuszczenia wydzieleni pierwotnych. Najsilniej jest to widoczne

w przypadku stopu bazowego, gdzie udział wydzielen pierwotnych był największy. Dotyczy to przesycania z chłodzeniem w wodzie. W przypadku chłodzenia w powietrzu wyniki jest podobny, jednak dla pozostałych stopów ledwie widoczny, z wyjątkiem stopu z dodatkiem tytanu, gdzie twardość rośnie. Sugeruje to wydzielanie się fazy L_{12} podczas chłodzenia. Ewidentny wzrost twardości obserwuje się po przesycaniu ze studzeniem w piecu. Najsilniej występuje on w stopie bazowym i stopie z dodatkiem niklu i tytanu. W przypadku stopu modyfikowanego chromem, jest on również widoczny, ale zdecydowanie najmniej efektywny.

Rozpatrując wpływ procesu starzenia stopu bazowego na twardość, można zauważyć, że po przesycaniu w temperaturze 800°C twardość stopu istotnie rośnie, a wraz ze wzrostem temperatury starzenia stopniowo i łagodnie obniża się. Efekt ten wynika ze stopniowego rozpuszczania się w osnowie fazy umacniającej i jej prawdopodobnego wtórnego wydzielania w temperaturze 1000°C . W przypadku stopu z dodatkiem niklu, po uzyskaniu najwyższej twardości po przesycaniu w 800°C , następuje stabilizacja twardości w wyniku kompensujących się procesów rozpuszczania fazy L_{12} i jej wtórnego wydzielania w postaci bardzo drobnych wydzielen. Analogiczne efekty zaobserwować można w przypadku stopu modyfikowanego chromem. W tym przypadku maksymalna twardość uzyskiwana jest w wyższej temperaturze starzenia, co wynika najprawdopodobniej z rozpuszczania się fazy L_{12} o postaci sferoidalnej i jej wtórnym wydzielaniu się w temperaturze 900°C . Wprowadzenie tytanu powoduje, że twardość utrzymuje się na wysokim poziomie w całym zakresie temperatury starzenia. Maksymalna wartość po starzeniu w 800°C związana jest z tworzeniem się bardzo drobnych nanokrystalicznych wydzielen fazy L_{12} . Ich wzrost po starzeniu w temperaturze 950°C , powoduje stabilizację twardości na nieco niższym poziomie. Natomiast częściowe rozpuszczenie się tej fazy w osnowie obniża ją twardość o ok. 25 HV w stosunku do uzyskanej po starzeniu w 800°C . Mimo to twardość jest nadal wysoka co wynika z obecności wtórnie wydzielonej fazy L_{12} . Za wzrost twardości po starzeniu w 1050°C do wartości ok. 280 HV odpowiada umocnienie w wyniku całkowitego zaniku pierwotnej fazy L_{12} i wytworzeniu się mikrostruktury umacnianej całkowicie wydzieleniami wtórnym o nanowymiarowym rozmiarze.

Wyniki tych badań wskazują na szerokie możliwości kreowania właściwości użytkowych stopów kobaltu nowego typu tzn. bez dodatku wolframu. Stosując odpowiednie dodatki stopowe, w tym zwłaszcza tytan, można w sposób istotny podnieść temperaturę pracy stopów, a zastosowanie odpowiedniej obróbki cieplnej umożliwi wytworzenie struktury charakteryzującej się dużą twardością, co koresponduje z wysokimi właściwościami użytkowymi w wysokiej temperaturze.

12. Wnioski końcowe

1. Wprowadzenie odpowiednich dodatków stopowych do nowych nadstopów kobaltu zapewnia szerokie możliwości kreowania ich mikrostruktury i właściwości użytkowych.

W nadstopie Co-Al-Mo-Nb, molibden i niob z jednej strony warunkują tworzenie się pożądanej, umacniającej fazy o sieci $L1_2$ - $Co_3(Al,Mo,Nb)$, ale z drugiej strony odpowiedzialne są za tworzenie się niekorzystnych faz topologicznie zwartych (TCP).

Zapobiega temu wprowadzenie do nadstopów kobaltu dodatku niklu. W nadstopie Co-Ni-Al-Mo-Nb, nikiel istotnie wpływa na zmniejszenie ilości wydzieleni faz TCP w strukturze pierwotnej oraz znacząco podnosi temperaturę solvus wydzielenia się fazy $L1_2$.

W nadstopie Co-Ni-Al-Mo-Nb-Ti dodatek niewielkiej ilości tytanu wywołuje podobny efekt, jednak tytan w większych ilościach sprzyjać może tworzeniu się faz TCP, w tym szczególnie niekorzystnych faz Laves'a

Chrom nie ma istotnego wpływu na zmianę temperatury solvus, ponieważ segreguje on do roztworu stałego austenitu kobaltowego. Sprzyja on jednak tworzeniu się sferoidalnych wydzieleni fazy $L1_2$, co wiąże się z utratą koherentności. Wprowadzenie chromu do nadstopów kobaltu jest jednak korzystne z punktu widzenia żaroodporności nadstopu, ale wymagana jest optymalizacja jego zawartości.

2. Dobór odpowiednich parametrów obróbki cieplnej tj. przesycania i starzenia, pozwala na kreowanie korzystnej mikrostruktury nadstopów, z odpowiednią wielkością, morfologią i udziałem fazy $L1_2$, a także efektem wtórnego wydzielenia się nanokrystalicznej fazy $L1_2$. Najbardziej korzystnym pod kątem obróbki cieplnej wariantem kompozycji składu chemicznego badanych nadstopów jest nadstop z dodatkiem niklu i tytanu, zapewniający najwyższą temperaturę solvus. Optymalizacji w tym przypadku wymaga zawartość tytanu, który powoduje znaczący wzrost temperatury przemiany, ale również sprzyja tworzeniu się faz topologicznie zwartych.

3. Z punktu widzenia metodologii prowadzenia badań mikrostrukturalnych w obszarze nowych nadstopów kobaltu, niezwykle użytecznym narzędziem predykcji typu wydzielających się faz, w tym faz TCP, są mapy struktury bazujące na dwóch

parametrach: średnim stężeniu elektronów walencyjnych oraz dystorsji geometrycznej wynikającej z różnic w średnicach kationów tworzących fazy TCP.

Literatura

1. Sims C.T., and Hagel W, (ed.), The Superalloys, Wiley Interscience, New York, 1972
2. Mikołowski B.: „Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe- nadstopy”, Wydawnictwo AGH, Kraków 1997
3. Skrzypek S.J., Przybyłowicz K.: Inżynieria metali i ich stopów, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2012
4. Stoloff N.S.: Wrought and Powder Metallurgy (P/M) Superalloys, w Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys, Vol. 1, 10 th ed., Metals Handbook, ASM INTERNATIONAL, 2005, pp.1478-1527
5. Adamczyk J.: Inżynieria wyrobów stalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000. (str. 283-288 / p. 6.4.3. Stopy żarowytrzymałe na osnowie kobaltu)
6. Geddes B., Leon H., Huang X., Superalloys: Alloying and Performance, ASM International, Materials Park, Ohio, USA (2010)
7. Freche J. C., Ashbrook R. L, and Klima S. J, *Cobalt*, 20, 114 (1963)
8. Hernas A.: Żarowytrzymałe stopy metali Wrocław: Zakład Narodowy im. Ossolińskich, 1989.
9. Sims Ch.T., Stoloff N.S., Hagel W.C.: SUPERALLOYS II (1987) A.M. Beltran: 5: Cobalt Base Alloys / s. 135-163
10. Pugliese L. A. and Stroup J. P, *Cobalt*, 43, 80 (June 1963)
11. Donachie M.J, Donachie S.J, Superalloys: A Technical Guide, Second Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, USA (2002)
12. Lee CS. 1971. Precipitation-hardening characteristics of ternary cobalt-aluminum-X alloys. PhD thesis, Univ. Ariz., Tucson, AZ 2. S
13. Sato J., Omori T., Oikawa K., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Cobalt-base high- temperature alloys, *Science* 312 (2006) 90–91, doi: 10.1126/science.1121738
14. Klastrom D., Crook P., Wu J.: Metallography and Microstructures of Cobalt and Cobalt Alloys. 2003, s. 726-774
15. Reed R., The superalloys: fundamentals and applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
16. Mukhopadhyay S., Pandey P., Baler N., Biswas K., Makineni S.K, Chattopadhyay K, The role of Ti addition on the evolution and stability of γ/γ' microstructure in a Co-30Ni-10Al-5Mo-2Ta alloy, *Acta Mater.* (2021) 116736, doi: 10.1016/j.actamat.2021.116736
17. Messmer R.P. and Briant C.L. The role of chemical bonding in grain boundary embrittlement. *Acta Metallurgica*, 30:457–467, 1982

18. Zenk C.H., Neumeier S., Stone H.J., Goken M.: Mechanical properties and lattice misfit of γ - γ' strengthened Co-base superalloys in the Co-W-Al-Ti quaternary system, *Intermetallics*, 2014, t. 55, s. 28÷39
19. Makineni S.K., Nithin B., Chattopadhyay K., Synthesis of a new tungsten-free γ/γ' cobalt-based superalloy by tuning alloying additions, *Acta Mater.* 85 (2015) 85–94
20. Makineni S.K., Nithin B., Chattopadhyay K, A new tungsten-free γ/γ' Co-Al-Mo-Nb-based superalloy, *Scr Mater.* 98 (2015) 36-39
21. Nishizawa T., Ishida K. The Co (cobalt) system, *Bull. AlloyPhaseDiagrams* 4 (1983) 387–390
22. Dragsdorf R.D., Foreing W.D., The intermetallic phases in the cobalt–tantalum system, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 531–536
23. He X., Kong L.T., Liu B.X., Stability of the metastable phases in the Co-Ta system studied by ab initio and thermodynamic calculations together with ion-beammixing experiment, *J. Phys. Soc. Jpn.* 74 (2005) 2501–2505
24. Fultz B., Anthony L., Nagel L.J, Nicklow R.M., Spooner S., Phonon densities of states and vibrational entropies of ordered and disordered Ni₃Al, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 52 (1995) 3315
25. Chen M., Wang C.Y. First-principle investigation of 3d transition metal elements in -Co₃(Al, W), *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 093705
26. Xu W.W., Han J.J., Wang Y., Wang C.P, Liu X.J., Liu Z.K, First-principles investigation of electronic, mechanical and thermodynamic properties of L12 ordered Co₃(M, W) (M=Al, Ge, Ga) phases, *Acta Mater.* 61 (2013) 5437–5448
27. Min Jin, Naihua Miao, Wenyue Zhao, Jian Zhou, Qiang Du, Zhimei Sun, Structural stability and mechanical properties of Co₃(Al, M) (M = Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) compounds *Computational Materials Science* Volume 148, 1 June 2018, Pages 27-37
28. Pollock T. M. and Tin S., “Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties,” *J. Propuls. Power*, vol. 22, no. 2, pp. 361–374, 2006
29. Makineni S.K, Nithin B., Palanisamy D., Chattopadhyay K. Phase evolution and crystallography of precipitates during decomposition of new “tungsten- free” Co(Ni)-Mo-Al-Nb γ/γ' superalloys at elevated temperatures, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 7843-7860
30. Nithin B, Samanta A, Makineni SK, Alam T, Pandey P, Abhishek K, Banerjee R, Chattopadhyay K. Effect of Cr addition on γ - γ' cobalt-based Co–Mo–Al–Ta class of superalloys: a combined experimental and computational study. *J MaterSci.* 2017;52:11036–47

31. Pandey P., Makineni S.K., Samanta A., Sharm A., Das S.M., Nithin B., Srivastava C., Singh A.K., Raabe D., Gault B., Chattopadhyay K., Elemental site occupancy in the L12 A3B ordered intermetallic phase in Co-based superalloys and its influence on the microstructure' *Acta Mater.* 163 (2019) 140-153
32. Pandey P., Sawant A.K., Nithin B., Peng Z., Makineni S.K., Gault B., Chattopadhyay K. On the effect of Re addition on microstructural evolution of a CoNi-based superalloy, *Acta Mater.* 168 (2019) 37–51, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.046>
33. Saurabh Mohan Dasa, Mahander Pratap Singhb , Kamanio Chattopadhyay, 'Effect of Cr addition on the evolution of protective alumina scales and the oxidation properties of a Ta stabilized γ' -strengthened Co-Ni-Al-Mo-Ta-Ti alloy' *Corros. Sci.* 172 (2020)
34. Nithin Baler, PrafullPandeya, DhanalakshmiPalanisamy, Surendra Kumar Makineni, GandhamPhanikumar, KamanioChattopadhyaya 'On the effect of w addition on microstructural evolution and γ' precipitate coarsening in a Co–30Ni–10Al–5Mo–2Ta–2Ti alloy' *Acta Mater.* 10 (2020)
35. Migas D., Moskal G., Mikuskiewicz M., Maciąg T., Thermogravimetric investigations of new γ - γ' cobalt-based superalloys' *J. Therm. Anal. Calorim.* 134, 119-125 (2018)
36. Migas D., G. Moskal G., Niemiec D., *J. Mater. Eng.* 27, 447-456 (2018)
37. Migas D., G. Moskal G., Mikuskiewicz M., Maciąg T., *J. Therm. Anal. Calorim.* 134, 119-125 (2018)
38. Migas D., Kierat M., Moskal G., 'The oxide scales formed on different co-ni based superalloys during isothermal oxidation at 800 and 900 °C' *Arch. Metall. Mater.* 66(2021), 1, 5-14
39. Tomaszewska A., Moskal G., Mikuszewski T., Junak G., Płachta A., *Arch. Foundry Eng.* 19, 78-73 (2019)
40. Tomaszewska A., Mikuszewski T., Moskal G., Migas D., 'Primary microstructure, microsegregation and precipitates characterization of an as-cast new type γ - γ' Co-Al-Mo-Nb cobaltbased superalloy' *Acta Physica Polonica Ano. 2 vol. 138 (129-132) 2020*
41. Migas D., Moskal G., Maciąg T., Thermal analysis of W-free Co-(Ni)-Al-Mo-Nb superalloys, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, in press (DOI: 10.1007/s10973-020-09375-7)
42. Liu Q., Coakley J., Seidman D.N., Dunand D.C., Precipitate evolution and creep behavior of a W-free Co-based superalloy, *Metall. Mater. Trans.* 47 (2016)

43. Fernando L. Reyes Tirado, Spencer Taylor, David C. Dunand ‘Effect of Al, Ti and Cr additions on the γ - γ' microstructure of W-free Co-Ta-V-Based superalloys’ *Acta Materialia* 172 (2019) 44-54
44. Ng D., Chung D., Toinin J.P., Seidman. D., Dunand D., Lass E., Effect of Cr additions on a γ - γ' microstructure and creep behavior of a Co-based superalloy with low W content. *Materials Science and Engineering: A Volume 778*, 19 March 2020, 139108
45. Fernando L. Reyes Tirado, Spencer V. Taylor, David C. Dunand ‘‘Low-density, W-free Co–Nb–V–Al-based superalloys with γ/γ' microstructure’ *Mater. Sci. A796* (2020) 139977
46. Yuechao Chen, Cuiping Wang, Jingjing Ruan, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma, Kiyohito Ishida, Xingjun Liu ‘High-strength CoAlV-base superalloys strengthened by γ' -Co₃(Al,V) with high solvus temperature’ *Acta Materialia* 170 (2019) 62-74
47. Yuechao Chena, CuipingWanga,b, Jingjing Ruana, Shuiyuan Yanga, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainumac, KiyohitoIshidac, Jiajia Hana, Yong Lua, Xingjun Liu,’ ‘Development of low-density γ - γ' Co-Al-Ta-based superalloys with high solvus temperature’ *Acta Materialia* 188 (2020) 652-664
48. Mughrabi H. 2014. The importance of sign and magnitude of γ/γ' lattice misfit in superalloys—with special reference to the new γ -hardened cobalt-base superalloys. *Acta Mater.* 81:21–29
49. Kobayashi S, Tsukamoto Y, Takasugi T, Chinen H, Omori T, et al. 2009. Determination of phase equilibria in the Co-rich Co–Al–W ternary system with a diffusion-couple technique. *Intermetallics* 17(12):1085– 89
50. Feng G, Li H, Li SS, Sha JB. 2012. Effect of Mo additions on microstructure and tensile behavior of a Co–Al–W–Ta–B alloy at room temperature. *Scr. Mater.* 67(5):499–502
51. Chen M, Wang C-Y. 2009. First-principles investigation of the site preference and alloying effect of Mo, Ta and platinum group metals in γ -Co₃(Al, W). *Scr. Mater.* 60(8):659–62
52. Yan H-Y, Vorontsov VA, Dye D. 2014. Alloying effects in polycrystalline γ strengthened Co–Al–W base alloys. *Intermetallics* 48:44–53
53. Yan H-Y, Coakley J, Vorontsov VA, Jones NG, Stone HJ, Dye D. 2014. Alloying and the micromechanics of Co–Al–W–X quaternary alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 613:201–8
54. Bauer A, Neumeier S, Pyczak F, Göken M. 2010. Microstructure and creep strength of different γ/γ' - strengthened Co-base superalloy variants. *Scr. Mater.* 63(12):1197–200

55. Knop M, Mulvey P, Ismail F, Radecka A, Rahman KM, et al. 2014. A new polycrystalline Co-Ni superalloy. *JOM* 66(12):2495–501
56. Neumeier S, Freund LP, Göken M. 2015. Novel wrought γ/γ' cobalt base superalloys with high strength and improved oxidation resistance. *Scr. Mater.* 109:104–7
57. Shi L, Yu JJ, Cui CY, Sun XF. 2015. Microstructural stability and tensile properties of a Ti-containing single-crystal Co–Ni–Al–W–base alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 646:45–51
58. Bocchini PJ, Sudbrack CK, Noebe RD, Dunand DC, Seidman DN. 2017. Microstructural and creep properties of boron- and zirconium-containing cobalt-based superalloys. *Mater. Sci. Eng. A* 682:260–69
59. Makineni SK, Samanta A, Rojhirunsakool T, Alam T, Nithin B, et al. 2015. A new class of high strength high temperature Cobalt based $\gamma-\gamma'$ Co–Mo–Al alloys stabilized with Ta addition. *Acta Mater.* 97:29–40
60. Makineni SK, Nithin B, Palanisamy D, Chattopadhyay K. 2016. Phase evolution and crystallography of precipitates during decomposition of new “tungsten-free” Co(Ni) –Mo–Al–Nb $\gamma-\gamma'$ superalloys at elevated temperatures. *J. Mater. Sci.* 51(17):7843–60
61. Shinagawa K, et al. Phase equilibria and microstructure on γ 0 phase in Co-Ni-Al-W system. *Materials Transactions* 2008;49:1474
62. Ishida K. Intermetallic compounds in Co-base alloys – Phase stability and application to superalloys. In: *MRS Proceedings. Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 1128, 357–368
63. Yao Q, Shang S-L, Hu Y-J, Wang Y, Wang Y, et al. 2016. First-principles investigation of phase stability, elastic and thermodynamic properties in L12 Co₃(Al,Mo,Nb) phase. *Intermetallics* 78:1–7
64. Shinagawa K, Omori T, Sato J, Oikawa K, Ohnuma I, et al. 2008. Phase equilibria and microstructure on γ phase in Co-Ni-Al-W system. *Mater. Trans.* 49(6):1474–79
65. Ruan J, Xu W, Yang T, Yu J, Yang S, et al. 2020. Accelerated design of novel W-free high-strength Cobase superalloys with extremely wide γ/γ' region by machine learning and CALPHAD methods. *Acta Mater.* 186:425–33
66. Chen Y, Wang C, Ruan J, Yang S, Omori T, et al. 2020. Development of low-density γ/γ' Co–Al–Ta-based superalloys with high solvus temperature. *Acta Mater.* 188:652–64
67. Thornton K, Akaiwa N, Voorhees PW. *Acta Mater* 2004;52(5):1353
68. Maheshwari A, Ardell AJ. *Phys Rev Lett* 1993;70(15):2305
69. Schneider JM, Schonfeld B, Deme B, Kostorz G. *J Appl Cryst* 2000;33(3):465

70. Mukherji D, Gilles R, Strunz P, Lieske S, Wiedenmann A, Wahi RP. *Scripta Mater* 1999;41:31–8
71. McElhaney KW, Voorhees PW. *Metall Trans A* 2000;31(5):1333
72. Nathal MV. *Metall Trans A* 1987;18(11):1961
73. Booth-Morrison C, Noebe RD, Seidman DN. In: Reed RC, Green KA, Caron P, Gabb TP, Faßhmann MG, Huron ES, editors. *Superalloys 2008*. Warrendale, PA: TMS; 2008. p. 73
74. Caron P, Khan T. *Mat Sci Eng A* 1983;61(2):173.
75. Babu SS, David SA, Vitek JM, Miller MK. *J Phys IV* 1996;6(C5):253
76. Giamei AF, Anton DL. *Metall Trans A* 1985;16(11):1997
77. Pollock TM, Argon AS. *Acta Metall Mater* 1994;42(6):1859
78. Pollock TM, Tin S. *J Propul Power* 2006;22(2):361
79. Reed RC. *The superalloys: fundamentals and applications*. Cambridge: Cambridge University Press; 2006
80. Porter DA, Easterling KA. *Phase transformations in metals and alloys*. 2nd ed. Cheltenham: Stanley ThornesLtd; 1992
81. Pandey P., Makineni S.K., Samanta A., Sharma A, Das S.M., Nithin B., Srivastava C., Singh A.K, Raabe D., Gault B., Chattopadhyay K.. Elemental site occupancy in the L12 A3B ordered intermetallic phase in Co-based superalloys and its influence on the microstructure. *Acta Mater.* 163: 140-153,15 January 2019
82. Jiang M., Saren G., Yang S., Li H., Hao S., Phase equilibria in Co-rich region of Co-Ti-Ta system, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 21 (2011) 2391–2395. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61025-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61025-X).
83. Wee D.M., Noguchi O., Oya Y., Suzuki T., New L12 ordered alloys having the positive temperature dependence of strength, *Trans. Jpn. Inst. Metals.* 21 (1980) 237–247
84. Makineni S.K., Samanta A., Rojhirunsakool T., Alam T., Nithin B., Singh A.K., Banerjee R., Chattopadhyay K., A new class of high strength high temperature Cobalt based γ - γ' Co–Mo–Al alloys stabilized with Ta addition, *Acta Mater.* 97 (2015) 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.034>
85. Ooshima M., Tanaka K., Okamoto N.L., Kishida K., Inui H., Effects of quaternary alloying elements on the γ' solvus temperature of Co–Al–W based alloys with fcc/L12 two-phase microstructures, *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.050>

86. Bauer A., Neumeier S., Pyczak F., Singer R.F., Göken M., Creep properties of different γ' - strengthened Co-base superalloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 550 (2012) 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.083>
87. Bauer A., Neumeier S., Pyczak F., Göken M., Microstructure and creep strength of different γ - γ' -strengthened Co-base superalloy variants, *Scr. Mater.* 63 (2010) 1197–1200. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.036>
88. Mukhopadhyay S., Pandey P., Baler N., Biswas K., Makineni S.K., Chattopadhyay K., The role of Ti addition on the evolution and stability of γ - γ' microstructure in a Co-30Ni-10Al5Mo-2Ta alloy, *Acta Mater.* (2021) 116736. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116736>
89. Zenk C.H., Neumeier S., Stone H.J., Göken M., Mechanical properties and lattice misfit of γ - γ' strengthened Co-base superalloys in the Co–W–Al–Ti quaternary system, *Intermetallics.* 55 (2014) 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.07.006>
90. Makineni S.K., Nithin B, Chattopadhyay K., Synthesis of a new tungsten-free γ - γ' cobaltbased superalloy by tuning alloying additions, *Acta Mater.* 85 (2015) 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.016>
91. Prafull Pandey , Anshu Raj , Nithin Baler , Kamanio Chattopadhyay, On the effect of Ti addition on microstructural evolution, precipitate coarsening kinetics and mechanical properties in a Co-30Ni-10Al-5Mo-2Nb alloy, *Materialia*, Volume 16, May 2021, 101072. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101072>
92. Booth-Morrison C., Noebe R.D., Seidman D.N., Effects of tantalum on the temporal evolution of a model Ni–Al–Cr superalloy during phase decomposition, *Acta Mater.* 57 (2009) 909–920, doi: 10.1016/j.actamat.2008.10.029
93. Booth-Morrison C., Weninger J., Sudbrack C.K, Mao Z., Noebe R.D., Seidman D.N., Effects of solute concentrations on kinetic pathways in Ni–Al–Cr alloys, *Acta Mater.* 56 (2008) 3422–3438, doi: 10.1016/j.actamat.2008.03.016
94. Mao Z., Booth-Morrison C., Sudbrack C.K., Martin G., Seidman D.N., Kinetic pathways for phase separation: an atomic-scale study in Ni–Al–Cr alloys, *Acta Mater.* 60 (2012) 1871–1888, doi: 10.1016/j.actamat.2011.10.046
95. Meher S., Nag S., Tiley J., Goel A., Banerjee R., Coarsening kinetics of γ' precipitates in cobalt-base alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 4266–4276, doi: 10.1016/j.actamat.2013.03.052
96. Yan H.-Y., Vorontsov V.A., Dye D., Effect of alloying on the oxidation behaviour of Co–Al–W superalloys, *Corrosion Sci.* 83 (2014) 382–395, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.002>
97. Smith J.F., The Co-V (Cobalt-Vanadium) system, *JPE* 12 (1991) 324–331, <https://doi.org/10.1007/BF02649921>

98. Ruan J.J., Liu X.J., Yang S.Y., Xu W.W., Omori T., Yang T., Deng B., Jiang H.X., Wang C. P., Kainuma R, Ishida K., Novel Co-Ti-V-base superalloys reinforced by L12- ordered γ' phase, *Intermetallics* 92 (2018) 126–132, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.09.015>
99. Chen Y., Wang C., Ruan J., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Liu X., High-strength Co–Al–V-base superalloys strengthened by γ' -Co₃(Al,V) with high solvus temperature, *Acta Mater.* 170 (2019) 62–74, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.03.013>
100. Reyes Tirado F.L., Perrin Toinin J, Dunand D.C, γ/γ' microstructures in the CoTa-V and Co-Nb-V ternary systems, *Acta Mater.* 151 (2018) 137–148, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.03.057>
101. Mahander Pratap Singh, Surendra Kumar Makineni, Kamanio Chattopadhyay, Achieving lower mass density with high strength in Nb stabilised γ/γ' Co–Al–Mo–Nb base superalloy by the replacement of Mo with V *Materials Science and Engineering: A* Volume 794, 9 September 2020, 139826 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139826>
102. Priputen P., Kusý M., Drienovský M., Janičkovič D., Čiřka R., Cernickova I., Janovec J., Experimental reinvestigation of Al–Co phase diagram in vicinity of Al₁₃Co₄ family of phases, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 486–497, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.248>
103. Stein F., He C., Dupin N., Melting behaviour and homogeneity range of B2 CoAl and updated thermodynamic description of the Al–Co system, *Intermetallics* 39 (2013) 58–68, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.011>
104. Dupin N., Ansara I. Évaluationthermodynamique du système Al–Co Thermodynamic assesment of the system Al–Co *Rev Metall*, 95 (1998), pp. 1121-1129
105. Pargeter J.K. and Hume Rothery W.: *J. Less Common Metals*, 1967, 12, pp. 366–74. (PhaseEquilibria,)
106. Massalski T., Murray J., Bennett L. H., Baker H.: *Binary alloy phase diagrams*, 1986, Materials Science
107. Davydov A. and Kattner U.R., Thermodynamic Assessment of the Co-Mo System, *J. Phase Equilib.*, 1999, 20(1), p 5-16
108. Davydov A. and Kattner U.R., Revised Thermodynamic Description for the Co-Mo System, *J. Phase Equilib.*, 2003, 24(3), p 209-211
109. Allibert G., Bernard C., Valignat N., and Dombre M., Experimental Redetermination of the Phase Diagram and Comparison with the Diagram Calculated from the Thermodynamic Data, *J. Less Common Met.*, Vol 8 (No. 3), 1978, p 216-220 (Evaluation)

110. Gupta K.P., Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys, The Indian Institute of Metals, 1990 (Review)
111. Inden, Physica G., Vol 103B, 1981, p 82-100 (Magnetism and Phase Equilibria)
112. Inden G., Scr. Metall., Vol 15, 1981, p 669-671 (Magnetism and Phase Equilibria)
113. Inden G., Bull. Alloy Phase Diag., Vol 2, 1982, p 412- 422 (Magnetism and Phase Equilibria)
114. Miodownik A.P., Bull. Alloy Phase Diag., Vol 2, 1982, p 406-412 (Magnetism and Phase Equilibria)
115. Grigorev A.T., Yu E. Pu, and Sokolovskaya E.M, Solid State Transformations in the Co-rich Region of the ChromiumCobalt System, Russ. J. Inorg. Chem., Vol 6, 1961, p 827-830 (PhaseEquilibria,)
116. Sinha A.K., Close Packed Ordered AB₃ Structures in Binary Transition Metal Alloys, Trans. AIME, Vol 245, 1969, p 237-240 (Experimental, Structure)
117. Frank Stein, MaisamMerali, Philipp Watermeyer, The Co–Ti system revisited: About the cubic-to-hexagonal Laves phase transformation and other controversial features of the phase diagram, Calphad, Volume 67, 2019, 101681, ISSN 0364-5916, <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101681>
118. Ishikawa K., Himuro Y., Ohnuma I., Kainuma R., Aoki K., and Ishida K. Phase Equilibria in the Co-Ti Portion of the Co-Al-Ti Ternary System Basic and Applied Research: Section I
119. K6ster W. and Wagner E, Z. MetaUkd., 29, 230-232 (1937)
120. Rostoker W. and Yamamoto A., Trans. An~ Sor Met., 46, 1136- 1167(1954)
121. Pietrokowsky P. and Duwez P., Trans. AIME, 188, 1283-1284 (1950)
122. Pearson W.B., Christian J.W. and Hume-Rothery W., Nature, 167, 110 (1951)
123. Sully A.H.,/. Inst. Met., 80, 173-179 (1951-1952)
124. Pearson W.B and Christian J.W, Acta CrystaUogr., 5, 157-162 (1952)
125. Greenfield P. and Beck P.A., Trans. AIME, 200, 253-257 (1954)
126. Greenfield P. and Beck P.A., Trans. AIME, 200, 758 (1954) work by J. Darby
127. Duwez P., Trans.AIME, 199, 191 (1951)
128. K6ster W. K. and Schmid H., Z. MetaUkd., 46,195-197 (1955)
129. Smith J.F., Carlson O.N. and Nash P.G., Bull. AlloyPhaseDiagrams 3(3), 342-348 (1982)
130. Donachie M., J., Donachie S., J. Superalloys – A technical guide, 2nd ed. ASM International, USA, 2002

131. Wlodek ST. *Trans ASM* 1964;57:110–9
132. Sully AH, Heal TJ. *Research* 1948;1:288
133. Hume-Rothery W. *The metallic state – electrical properties and theories.* Oxford: Oxford University Press; 1931
134. Rideout SP, Manly WD, Kamen EL, Lement BS, Beck PA. *Trans AIME* 1951;191(10):872–6
135. Das DK, Rideout SP, Beck PA. *Trans AIME* 1952;194:1071–5
136. Rideout SP, Beck PA. NACA TN 2683 Report 1122; 1952. p. 301–38
137. Pauling L. *PhysRev* 1938;54:899–904
138. Laves F. *z AnorgAllg Chem* 1942;250:110–20
139. Duwez P, Bean SR. *Proc ASTM* 1950;50:48–60
140. Boesch WJ, Slaney JS. *Met Prog* 1964;86:109–11
141. Woodyatt LR, Sims CT, Bettie HJ. *TMS-AIME* 1966;236–4:519–27
142. Sims CT. *Superalloys*, vol. 2. New York: John Wiley; 1987. chapter 8, p. 217–37
143. Caron P. In: Kissinger RD, Deye DJ, Anton DL, Nathal MV, Pollock TM, Woodford DA, editors. *Superalloys 2000.* Warrendale, PA: The Minerals, Metals & Materials Society (TMS); 2000. p. 737–46
144. Rae CMF. *Mater Sci Technol* 2009;25:479–87
145. Watson RE, Bennett LH. *Acta Metall* 1984;32(4):477–89
146. Machlin ES, Loh B. *Phys Rev Lett* 1980;45(20):1642–4
147. Pettifor DG. *Solid State Commun* 1984;51(1):31–4
148. Pettifor DG. *Mater Sci Technol Ser* 1988;4–8:675–91
149. Villars P, Girgis K. *z Metallkd* 1982;73–7:455–62
150. Ohta Y, Pettifor DG. *J Phys Condens Matter* 1990;2:8189–94
151. Hari Kumar KC, Ansara I, Wollants P, Delaey L. Thermodynamic optimisation of the Co–Nb system. *J Alloys Compd.* 1998;267:105–12.
152. Allibert G, Bernard C., Valignat N., and Dombre M., Experimental Redetermination of the Phase Diagram and Comparison with the Diagram Calculated from the Thermodynamic Data, *J. Less Common Met.*, Vol 8 (No. 3), 1978, p 216-220 (Evaluation);
153. Gupta K.P., *Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys*, The Indian Institute of Metals, 1990 (Review)

Streszczenie

Praca przedstawia nową generację nadstopów typu γ - γ' na osnowie kobaltu oraz aktualny stan wiedzy dotyczący tej grupy stopów żarowytrzymałych. Wiele zespołów badawczych z całego świata rozpoczęło badania nad grupą materiałów nowej klasy nadstopów na osnowie kobaltu umocnionych wydzieleniowo koherentną fazą γ' o sieci typu $L1_2$. Badania nad tą grupą materiałów zostały zapoczątkowane w 2006 r. i są odpowiedzią na istniejące ograniczenia nadstopów na bazie niklu, które nie pozwalają na utrzymanie dotychczasowego tempa rozwoju silników lotniczych. W dzisiejszych czasach nadstopy niklu umacniane fazą γ' są wciąż bezkonkurencyjne w zastosowaniach lotniczych, natomiast mogą w przyszłości zostać wyparte przez ich odpowiedniki na osnowie kobaltu, ze względu na ich potencjalne lepsze właściwości w podwyższonej temperaturze. Niemniej jednak do osiągnięcia tego stanu wymagany jest dalszy proces badawczy warunkujący rozwój nowej generacji nadstopów. W pracy przedstawiono dotychczasowe dokonania dotyczące nowych nadstopów typu γ - γ' na osnowie kobaltu w aspekcie ich wytwarzania, mikrostruktury oraz obróbki cieplnej.

Pierwszym etapem badań własnych było zaprojektowanie składu chemicznego materiału do badań, wykonanie wytopów i przygotowanie zestawu próbek do badań mikroskopowych. Materiał do badań stanowiły nadstopy na osnowie kobaltu: Co-Al-Mo-Nb, Co-Ni-Al-Mo-Nb, Co-Ni-Al-Cr-Mo-Nb, Co-Ni-Al-Mo-Nb-Ti, wytopione w próżniowym piecu indukcyjnym VSG 02 Balzery w tyglach Al_2O_3 osadzonych w cewce przy użyciu ręcznie zagęszczonego piasku formierskiego Konmix MAPI. Zgodnie ze zdefiniowanym celem poznawczym przewidziano dokładne badania mikrostruktury pierwotnej wybranych stopów. Badania te miały na celu scharakteryzowanie ogólnego i szczegółowego obrazu struktury dendrytycznej, identyfikację typów wydzieleni, miejsc występowania poszczególnych typów wydzieleni oraz pomiary twardości. Badania w tym zakresie realizowano w oparciu o symulacje procesu krystalizacji metodą CALPHAD oraz całkowicie nową metodą map struktury. Wyniki te zostały zweryfikowane szczegółową oceną składu fazowego metodą S/TEM. Kolejny etap badań własnych obejmował opracowanie parametrów obróbki cieplnej z wykorzystaniem termicznej analizy różnicowej (DTA) oraz przeprowadzenie wielowariantowej obróbki cieplnej próbek tj. przesycania i starzenia. Proces

przesycania został przeprowadzony w temperaturze 1250 °C przez 5 godzin w atmosferze azotu i wodoru, a następnie poszczególne próbki schłodzono do temperatury otoczenia w różnych warunkach: w wodzie, w spokojnym powietrzu oraz z piecem. Kolejnym etapem obróbki cieplnej był proces starzenia. Próbki po procesie przesycania i chłodzenia w wodzie, zostały poddane procesowi starzenia w temperaturze odpowiednio 800, 850, 900, 950, 1000 i 1050°C przez 3 godzin.

Po wykonaniu obróbki cieplnej zostały wykonane badania mikrostrukturalne poszczególnych stopów na osnowie kobaltu oraz ocena wpływu poszczególnych pierwiastków stopowych na temperaturę przemiany porządek - nieporządek, morfologię fazy γ' . Ostatni etap pracy stanowią podsumowanie końcowe wyników oraz wnioski.

Abstract

The work presents a new generation of γ - γ' superalloys based on cobalt and the current state of knowledge regarding this group of heat-resistant alloys. Many research teams from around the world have started research on a group of materials of a new class of cobalt-based superalloys strengthened with a precipitation-coherent γ' phase with an $L1_2$ -type lattice. Research on this group of materials was initiated in 2006 and is a response to the existing limitations of nickel-based superalloys, which do not allow the current pace of development of aircraft engines to be maintained. At established times, γ' phase supplemented nickel superalloys are still unrivaled in any application, while they may be supplanted by their cobalt-based equivalents in the future due to their potential to improve growth properties. However, to achieve this state is a continuation of the research process of developing a new generation of superalloys. The doctoral dissertation presents a study on new γ - γ' type superalloys based on cobalt in terms of their material, microstructure and thermal structure.

The first stage of own research was designing the chemical composition of the material for testing, making melts and preparing a set of samples for microscopic examination. The material for the tests were cobalt-based superalloys: Co-Al-Mo-Nb, Co-Ni-Al-Mo-Nb, Co-Ni-Al-Cr-Mo-Nb, Co-Ni-Al-Mo-Nb-Ti, melted in a VSG 02 Balzery vacuum induction furnace in Al_2O_3 crucibles embedded in a coil using manually compacted Konmix MAPI molding sand. In accordance with the defined cognitive objective, a thorough study of the primary microstructure of selected alloys was provided. These studies were aimed at characterizing the general and detailed picture of the dendritic structure, identifying the types of precipitates, places of occurrence of individual types of precipitates and hardness measurements. Research in this area was carried out based on simulations of the crystallization process using the CALPHAD method and a completely new method of structure maps. These results were verified by a detailed assessment of the phase composition using the S/TEM method. The next stage of own research included the development of heat treatment parameters using thermal differential analysis (DTA) and the performance of multi-variant heat treatment of samples, i.e. solutioning and aging. The solutioning was carried out at a temperature of 1250 °C for 5 hrs in an atmosphere of nitrogen and hydrogen, and then

individual samples were quenching into ambient temperature in various conditions: in water, in the calm air and in an annealing furnace. The next stage of heat treatment was the aging process. After the solutioning and quenching into cold water, the samples were aged at 800, 850, 900, 950, 1000 and 1050°C for 3 hrs, respectively.

After the heat treatment, the changes that occurred in the microstructure of individual alloys on the cobalt matrix were tested and the assessment of how the influence of individual alloying elements affects the order-disorder transformation temperature, the share and morphology of the γ' . The last stage of the work is the final summary of the results and conclusions.