



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**NIKLOVÉ SUPERSLITINY V LETECTVÍ A
KOSMONAUTICE**

NICKEL ALLOYS IN AEROSPACE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Šprincl

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Karel Němec, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: Jan Šprincl
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: Ing. Karel Němec, Ph.D.
Akademický rok: 2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Niklové superslitiny v letectví a kosmonautice

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Náplní práce bude shrnutí poznatků o superslitinách na bázi niklu používaných v letectví a kosmonautice a zhodnocení jejich výhod a nevýhod pro jednotlivé aplikace. V závěru práce by měl být formulován předpoklad vývoje použití těchto materiálů v leteckém a kosmickém průmyslu.

Cíle bakalářské práce:

- shrnutí poznatků o superslitinách na bázi niklu,
- popis struktury a vlastností niklových superslitin,
- zhodnocení výhod a nevýhod těchto materiálů,
- predikce vývoje těchto materiálů.

Seznam doporučené literatury:

DONACHIE, M. J. Superalloys. A technical guide. 2nd ed. Materials Park, ASM International. 2002. 437 s. ISBN 0-87170-749-7.

DURAND-CHARRE, M. The Microstructure of Superalloys. Amsterdam, Gordon and Breach Science Publ. 1997. 124 s. ISBN 90-5699-097-7.

JONŠTA, Z. Žárupevné oceli a slitiny. 1. vyd. Žilina, ZUSI, 2002. 389 s. ISBN 80-968605-6-9.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Letecký a kosmický průmysl je v dnešní době jedním z nejrychleji se vyvíjejících průmyslových odvětví. Zvyšující se nároky na efektivitu a spotřebu paliva proudových motorů lze uspokojit mimo jiné za použití kvalitnějších materiálů, mezi které jednoznačně patří superslitiny na bázi niklu, jež tyto požadavky dokáží splnit. Tato práce podává přehled právě o těchto materiálech: a to jak o stavebním kameni celé struktury – niklu, superslitinách obecně, tak především těch na niklové bázi. Pojednává o složení mikrostruktury tvořené austenitickou maticí (γ fází) nejčastěji vytvrzovanou karbidickými nebo substitučními precipitáty, jedinečných mechanických vlastnostech, ale také vlivu vysokých teplot a creepu na degradaci těchto vlastností. Práce také obsahuje srovnání vybraných superslitin z různých hledisek, a to především podle typu částic, jež vytvrzují matici, nebo vlivu zatížení na superslitinu v přítomnosti tepelně-oxidačního prostředí. Dle oblasti použití jsou tyto materiály předurčeny pro další budoucí vývoj a zdokonalování, protože jejich unikátní vlastnosti v oblastech s extrémními podmínkami jsou prozatím nenahraditelné.

Klíčová slova

Superslitiny, superslitiny na bázi niklu, nikl, vlastnosti a mikrostruktura superslitin na bázi niklu, vliv vysokých teplot na mechanické vlastnosti superslitin, vlastnosti žárupevné a žáruvzdorné

ABSTRACT

The aerospace industry is one of the fastest growing industries today. Increasing demands on the efficiency and fuel consumption of jet engines can be met, among other things, by using higher quality materials, which clearly include nickel-based superalloys, which can meet these demands. This work provides an overview of these materials: both the building block of the whole structure - nickel, superalloys in general, and especially those nickel-based. It deals with the composition of the microstructure formed by the austenitic matrix (γ phases) most often cured by carbide or substitution precipitates, unique mechanical properties, but also the influence of high temperatures and creep on the degradation of these properties. The work also includes a comparison of selected superalloys from different perspectives, especially according to the type of particles that cure the matrix or the effect of loading on the superalloy in the presence of thermal oxidation environment. Depending on the area of application, these materials are predestined for further future development and improvement, because their unique properties in areas with extreme conditions are irreplaceable for the time being.

Key words

Superalloys, nickel-based superalloys, properties and microstructure of nickel-based superalloys, influence of high temperatures on superalloys properties, heat-resisting and creep-resisting properties

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ŠPRINCL, Jan. *Niklové superslitiny v letectví a kosmonautice* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/137210>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Karel Němec.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci na téma Niklové superslitiny v letectví a kosmonautice vypracoval samostatně a s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu literatury na konci práce.

.....
V Brně 1. května 2022

Jan Šprincl

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Karlu Němcovi, Ph.D. za jeho cenné připomínky, rady a odbornou pomoc, kterou mi při vypracování mé závěrečné práce poskytl.

OBSAH

1.	Úvod	11
2.	Nikl	12
2.1	Historie výskytu a použití	12
2.2	Výskyt a výroba	13
2.3	Struktura a vlastnosti	14
2.4	Vliv příměsí na vlastnosti niklu	15
2.5	Využití	16
3.	Superslitiny	17
3.1	Charakteristika superslitin	17
3.1.1	Rozdělení a názvosloví	18
3.2	Niklové superslitiny	19
3.2.1	Žárupevné slitiny Ni	20
3.2.2	Žáruvzdorné slitiny Ni	21
3.3	Chemické složení superslitin Ni	21
3.4	Struktura superslitin Ni	22
3.5	Vlastnosti superslitiny Ni	24
3.5.1	Vliv vysokých teplot na strukturu a vlastnosti	25
3.5.2	Creep	26
4.	Vybrané superslitiny niklu tvrzené precipitačně a karbidicky	28
5.	Vybrané superslitiny niklu odolávající oxidačnímu prostředí	30
6.	Závěr	33
7.	Seznam použitých zdrojů	34

1. Úvod

Letecký průmysl dnes dominuje osobní mezikontinentální dopravě, kdy se enormně zvyšují nároky na bezpečnost, efektivitu přepravy a spotřebu. S tím souvisí razantní vývoj leteckých proudových motorů, efektivita jejich spalování a použitých materiálů. U tak náročných podmínek, jaké panují v nejnamáhanějších částech proudového motoru, je použití superslitin na bázi niklu nepostradatelné. Právě tyto materiály jsou schopny odolávat těmto extrémním podmínkám, jako je dlouhodobému působení vysokých teplot ve spalovacích komorách, chemickému působení paliva a vzniklých spalin nebo mechanickému zatížení při plném zatížení v provozu motoru, zejména pak v oblasti lopatek turbín. Ovšem proces výroby těchto materiálů a nezbytného vytvrzování velmi zvyšuje nároky na výrobu a tím cenu materiálu jako takovou. To předurčuje využití výhradně do ekonomicky významných oblastí, jako jsou letecký a kosmický průmysl a energetika. Proto je znalost mikrostruktury a vlivu poměru jednotlivých fází, prvků a částic na výslednou strukturu, a s tím související vlastnosti a cílovou aplikaci, tak moc důležitá. Informace byly čerpány především ze zahraniční odborné literatury pojednávající o konkrétní oblasti superslitin, a to na bázi niklu a kobaltu, jejich složení a struktuře. Dále pak z vědeckých odborných článků zabývajících se výzkumem vlivu na mikrostrukturu konkrétních slitin, a v neposlední řadě z webových stránek konkrétních výrobců slitin pro aplikace v letectví, konkrétně pro proudové motory.

Předložená bakalářská práce nejprve podává základní povědomí o stavebním prvku matrice zmíněných superslitin – niklu. Poté následuje charakteristika obecných superslitin a jejich rozdělení podle prvků matrice, na což přímo navazuje charakteristika niklových superslitin podle jednotlivých hledisek. Důležité jsou vlivy vysokých teplot, přítomnost oxidačního prostředí, mikrostruktura a poměr zastoupených fází v mikrostruktuře a jejich vlivy na mechanické vlastnosti. V neposlední řadě je obsaženo srovnání vybraných superslitin podle zpevňujících částic a jejich rozdílnému vlivu na oblast použití, a to konkrétně u slitin NIMONIC Alloy 80A a Hastelloy X. A pro kritické porovnání vlivu zatížení ve vysoce oxidačním prostředí byly zvoleny slitiny Waspaloy a INCOLOY Alloy 800HT, které se liší především v použití pro součásti silově a tlakově zatížené a bez zatížení.

2 Nikl

Nikl, chemickou značkou Ni, je lesklý, stříbro-bílý, ušlechtilý a drahý kov. Disponuje feromagnetickými vlastnostmi za normálních podmínek (20 °C) s velmi dobrou korozní odolností. Další vlastností, pro kterou je tolik důležitý pro současný průmysl, je pevnost a rozměrová stálost za vysokých teplot. Ve slitinách je hojně využíván pro své specifické vlastnosti, zejména pro svou korozní odolnost. Proto je využíván převážně jako přísada do slitinových ocelí (až 60 %). Pouze část z celkové produkce (15 %) je použita na polotovary (převážně plechy, pásy, trubky, tyče a dráty), protože čistý nikl je velmi dobře svařitelný. Zbylých 25 % produkce představují slitiny na bázi Ni a superslitiny. [3] Typické produkty niklu v našem každodenním životě jsou mince a šperky, ale také produkty z korozivzdorných ocelí. [1, 2, 3]



Obr. 1: Nikl [21].

2.1 Historie výskytu a použití

První zmínky o používání sloučenin obsahujících nikl jsou z dob před několika tisíci lety z oblasti staré Číny. Podobný scénář se odehrával na území dnešní Evropy, ale nikdy nešlo o samostatně se vyskytující prvek. Vždy se jednalo o materiály, jež byly využívány převážně k výrobě mečů. Díky těmto vlastnostem byly meče velmi pevné a nepodléhaly korozi.

Svůj původní název byl tomuto prvku dán podle starého německého slova „kupfernichel“ (Nick's copper, Nickova měď) a jednalo se o sloučeninu zvanou nikelit (sloučenina niklu a arsenu, NiAs). Tento název mu byl dán horníky v dobách, kdy hledali měděné rudy a tento prvek zde byl považován jako zbytečný a nepotřebný odpad. Měď měla být majetkem zmíněného „Nicka“, což bylo v tu dobu označení pro ďábla. Ačkoliv vlastnosti tohoto prvku byly využívány po staletí, jako samostatný prvek byl objeven až v 18. století švédským chemikem a mineralogem Axelem Frederickem Cronstedtem (narozen roku 1722). Teprve až začátkem 19. století byl připraven mnohem čistší vzorek niklu Němcem J. B. Richterem. Tímto bylo umožněno přesnější zjištění vlastností. Od této doby nové znalosti o vlastnostech tohoto prvku přibývaly a lidé je začali rychle využívat ve svůj prospěch. V polovině 19. století se začali objevovat první niklové mince, začaly se otevírat ve velkém dole pro těžbu tohoto materiálu a v roce 1913 byly představeny první nerezové oceli na bázi železa, niklu a chrómu. [3, 4]

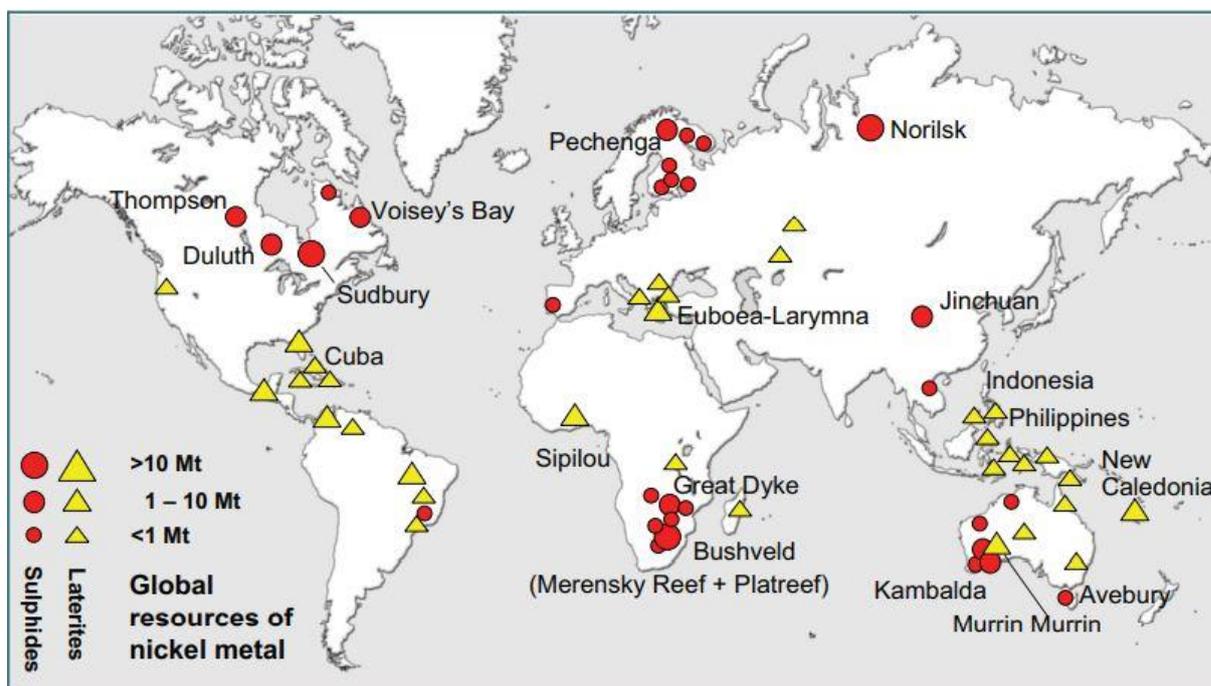
2.2 Výskyt a výroba

Volný nikl, který by byl ideální pro průmyslové využití, se ve volné přírodě prakticky nevyskytuje. Je pravda, že je tento prvek pátým nejrozšířenějším prvkem na Zemi, ovšem naprostá většina je ho koncentrována v zemském jádru. V zemské kůře je koncentrován pouze v množství 80 ppm (parts per milion, částic na jeden milion) a to zejména spolu se železem v meteoritech a kosmickém prachu, který dopadl na Zemi. [5] V rudách se téměř vždy vyskytuje spolu s kobaltem. Jeho stopové množství je obsaženo i v rostlinách, zvířatech a na mořském dně. [4, 5]

Existuje mnoho minerálů a rud obsahujících nikl, ale většina z nich je vzácných a některé se dokonce vyskytují pouze v meteoritech. Reálná využitelnost je pouze z rud ve formě sulfidů a lateritů.

Sulfidické rudy: ze sulfidických rud je nejdůležitější minerál pentlandit $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, což je komplexní chemická sloučenina tvořena železem, niklem a sírou. V nalezištích je také doprovázen výskyt pyrhotinu Fe_7S_8 a chalkopyritu CuFeS_2 , a to hlavně ve vyvřelých horninách po sopečných erupcích. Ložiska těchto sulfidických rud se nacházejí na území dnešní Kanady, jižní Afriky, západní Austrálie, Ruska a Finska.

Laterity: jsou oxidické zdroje niklu nacházející se převážně v tropických oblastech, jako je Indonésie, Kuba, střední a jižní Amerika a Filipíny. Nejdůležitějšími minerály této skupiny jsou garnierit, limonit a goethit (vše sloučeniny niklu, železa, kyslíku a vodíku). Okolo 70 % celkového množství niklu na světě je obsaženo právě v lateritech, avšak tyto horniny zastávají pouze 40 % celosvětové produkce. Je zde předpoklad, že s rostoucí poptávkou po tomto kovu, bude růst i získané množství právě z těchto nerostů. Předpoklad je ale podmíněn zlepšením technologií získávání z těchto rud a celkové účinnosti výroby. [5]



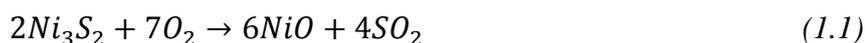
Obr. 2: Významná světová naleziště niklových rud k roku 2006 [5].

Výroba:

Těžba rudy probíhá obdobně jako dnešní způsob získávání černého a hnědého uhlí – z povrchových a hlubinných dolů, kdy z převážné většiny probíhají tyto dvě metody současně. Při přípravě hlubinných prostor tak může být v provozu již povrchová těžba a zefektivnit tak celý proces těžby. Hornina je získávána odstřelem za pomoci výbušnin, vrtáním nebo za pomoci

těžké techniky – kolesového rypadla. Následně je materiál transportován pásovým dopravníkem nebo nákladními automobily do drtiče, kde je ruda rozemleta a zbavena mechanických nečistot, hlušiny a nevhodných odpadních minerálů. Takto vzniklá ruda je připravena pro další zpracování. [5, 6]

Při výrobě ze sulfidických rud se konkrétní postupy liší v závislosti na dané rudě, ze které se prvek získává. Nicméně u všech se vychází z Orfordova procesu, který využívá vysoké afinity niklu k síře. Proces spočívá v tavení dané rudy spolu se síranem sodným a koksem, co by redukčním činidlem, za vzniku Ni_3S_2 a nečistoty přecházejí jako křemičitany do strusky. Nikl ze sulfidu následně přechází na oxid, ze kterého se poté redukuje na čistý kov pomocí koksu. Tento proces je popsán rovnicí (1.1) a (1.2).



Tímto způsobem je nikl získáván převážně z rudy garnierit, která má tuto afinitu k síře velmi významnou. Při výrobě z pyrrhotinu, který je bohatý na měď, se vychází z počátečního vypražení síry, kdy vznikne směs sulfidu niklu a mědi. Tato směs se redukuje na slitinu mědi a niklu, která je ale nevyužitelná právě díky mědi. Oxfordský způsob je způsob oddělení těchto dvou prvků ze slitiny tavením v šachtové peci, při kterém se v tavenině nikl usazuje na dně a měď se drží na povrchu. Po vychladnutí se oddělí vrchní vrstva mědi od niklu. Nikl vzniklý takovýmto způsobem má čistotu až 95 % s obsahem 1 – 2 % mědi. Takto vzniklý nikl se může elektrolyticky zpracovávat na čistý kov s až 99,99% čistotou, nebo dále zpracovávat karbonylovým způsobem. Karbonylový způsob je založen na přípravě tetrakarbonylu niklu $Ni(CO)_4$ a jeho následným rozkladem. Tento způsob je nazýván Mondův proces a vychází ze surového niklu získaného Oxfordským způsobem při teplotě 50 °C, za působení oxidu uhelnatého, který zde představuje redukční činidlo, a za atmosférického tlaku. Při pražení se surový nikl převede na oxid nikelnatý, který je redukován vodíkem až na tetrakarbonyl niklu. Ten je při teplotě 230 °C rozkládán na čistý kov a oxid uhelnatý, který cirkuluje zpět pro přípravu nového tetrakarbonyl niklu. Mondův proces je popsán rovnicemi (1.1), (1.2) a (1.3). [6]



2.3 Struktura a vlastnosti

Nikl je lesklý stříbro-bílý ušlechtilý kov, který se dá skvěle leštit. Vyskytuje se v oxidačních číslech Ni^{-1} až Ni^{+IV} , přičemž nejčastěji bývá ve sloučeninách jako dvojmocný prvek Ni^{+2} . Krystalizuje v kubické plošně centrované mřížce (FCC, face centered cubic), díky které má skvělé plastické vlastnosti s velmi dobrou tažností (až 50 %) a tvářením za studena se výrazně zpevňuje. Spolu se železem patří mezi feromagnetické kovy s dobrými magnetickými vlastnostmi. Tyto vlastnosti po dosažení Curieho teploty, která je 357 °C, ztrácí a s dále se zvyšující teplotou je již nemagnetický. [8] Výše této teploty je značně závislá na čistotě kovu, kdy pouze kobalt a železo tuto teplotu zvyšují. Ostatní příměsi jí výrazně snižují. Například již 10 hmot. % (hmotnostní procenta) chromu způsobí pokles Curieho teploty na -100 °C, což způsobí, že tato slitina za normální teploty nemá žádné magnetické vlastnosti. Obecně v oblasti Curieho teploty i ostatní vlastnosti, jako je tepelná roztažnost, tepelná vodivost, měrný odpor, měrné teplo a jiné, vykazují výrazné anomálie. Proto je znalost metalurgie a příměsí v niklu důležitá. Díky ní lze lépe určit teplotu tohoto bodu a tím i vlastnosti.

Teplota tání čistého kovu je 1453 °C a až do této teploty je bez alotropické přeměny. Má velmi dobrou korozní odolnost, odolnost proti alkalickým roztokům a vlivům atmosféry. Špatně odolává pouze v průmyslových atmosférách obsahujících sloučeniny síry, ve kterých nepatrně koroduje, to ale pouze lehkým zbarvením na jeho povrchu. [7] V prostředí silných kyselin a solí s oxidačními účinky jeho odolnost výrazně klesá. Naopak ve zředěných minerálních kyselinách se rozpouští dobře, v kyselinách koncentrovaných rozpustnost klesá a silnou kyselinou dusičnou se pasivuje. Pasivace je proces, kdy se na povrchu pasivované sloučeniny vytvoří slabá vrstva oxidů, která brání dalšímu účinku kyseliny a tím se sloučenina stává odolná vůči dalším účinkům kyseliny.

Mechanické vlastnosti jsou silně závislé na čistotě kovu, zpracování a teplotě. V nezpevněném stavu po odlití a homogenizačním žíhání dosahují hodnoty meze pevnosti 220 MPa s tažností 40 – 50 % a tvrdosti 80 HB. Na úkor tažnosti, která klesá až na 2 %, se deformačně dislokačním zpevněním při tváření za studena výrazně zvyšují mechanické vlastnosti. Mez pevnosti v tahu roste až na 1100 MPa spolu s tvrdostí, která dosahuje až 220 HB. U čistého niklu platí, že zhruba do teploty 400 °C se mechanické vlastnosti nijak nemění, ovšem při nárůstu teploty nad tuto hodnotu rychle klesá R_m . Smluvní mez kluzu $R_{p0,2}$ klesá pomaleji. Významnou vlastností je vysoká hodnota vrubové houževnatosti, která se snižující teplotou nijak nemění. Díky tomu je nikl výborný prvek při práci v kryogenních teplotách. V případě vysokých teplot má také skvělé uplatnění, zde ale především jeho slitiny, protože pevnost a tažnost čistého niklu s rostoucí teplotou rychle klesá. [7]

Technologie zpracování se silně odvíjí od oblasti použití. U technicky čistého niklu je nejčastěji voleno žíhání na 300 °C ke snížení zbytkového napětí po odlévání, nebo rekrystalizační žíhání v rozmezí teplot 525 až 800 °C pro zajištění nukleace a růstu nových zrn především po tváření za studena. [7] V případě slitin niklu je nejčastějším procesem žíhání (homogenizační, rekrystalizační, ke snížení zbytkového napětí) a vytvrzování, které je nejnáročnějším způsobem tepelného zpracování zejména u žárupevných slitin, a to v důsledku vysokých žíhacích teplot (až 1220 °C) a následného umělého stupňovitého stárnutí k úplnému vyloučení precipitátů γ' fáze. [2, 6, 7, 8, 9,]

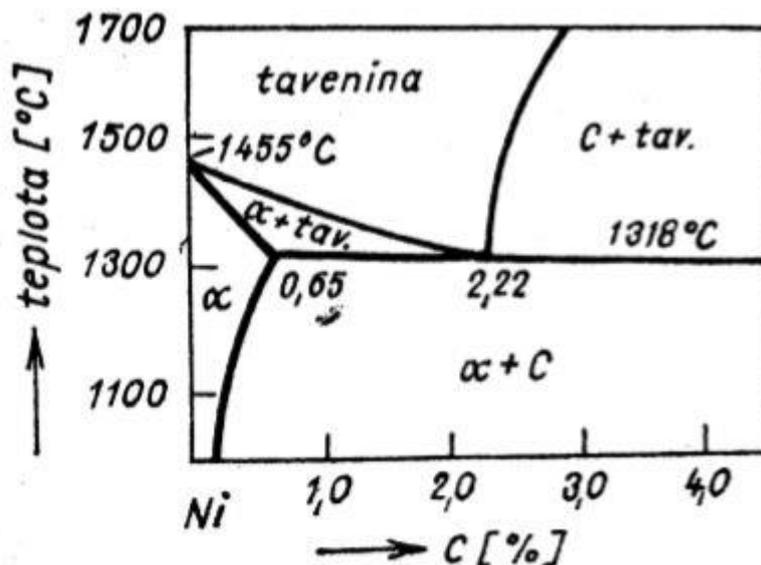
2.4 Vliv příměsí na vlastnosti niklu

Rozpustnost síry v niklu je velmi malá. Ochotně spolu vytvářejí křehké eutektikum Ni_3S_2 -Ni od teploty 645 °C, které je uloženo po hranicích zrn a výrazně tím zhoršuje tvárnost niklu za tepla, částečně i za studena. Hlavně ale způsobuje křehkost. Síra je v niklu obsažena od výroby, proto musí být její redukce již při metalurgickém tavení důsledně kontrolována. [2]

Tento nepříznivý účinek síry je možno odstranit pomocí manganu, který na sebe síru váže na MnS a zvyšuje tím tvárnost niklu za tepla a pevnost, aniž by nepříznivě ovlivňoval jeho tažnost. Slitiny s obsahem manganu (do 5 %) také zlepšují korozní odolnost, odolnost proti oxidaci a účinkům sloučenin síry za tepla. Lozinského výzkum již v 70. letech 20. století ukázal, že tuto lámavost za tepla lze prakticky stoprocentně odstranit přísadou zirkonia. Díky tomu se zvýší plastické vlastnosti niklu v širokém rozsahu teplot a vyruší se nepříznivý vliv síry. [9]

Obsah křemíku se liší v závislosti na typu slévárenské slitiny. Obecně ale zvyšuje mechanické vlastnosti niklu a zlepšuje korozní odolnost. Působí podobně jako mangan tím, že je částečně rozpustný v tavenině, kde váže kyslík a uvolňuje tak mangan, který taveninu odsiřuje. Křemík ale výrazně snižuje Curieho teplotu, takže není vhodný pro slitiny v elektro průmyslu, na termočlánky a odporové články. [9]

Uhlík je jen omezeně rozpustný v niklu, což vede k jeho segregaci na hranicích zrn, kde se vylučuje v podobě karbidu niklu Ni_3C . Ten je stabilní pouze v tavenině za vysokých teplot. Při použití ve slitinách je koncentrace uhlíku velmi důležitá, protože může reagovat s ostatními legujícími prvky za vzniku různých karbidů, které nepříznivě ovlivňují vlastnosti celé slitiny. [2]



Obr. 3: Diagram Ni-C [10].

2.5 Využití

Specifické vlastnosti niklu ho předurčují k širokému spektru aplikací, avšak na různé aplikace je třeba volit správný druh tohoto prvku, popřípadě slitiny. Díky své korozní odolnosti, dobré stálosti na vzduchu a skvělým mechanickým vlastnostem za zvýšených i kryogenních teplot je nikl mnohostranně využívaným konstrukčním materiálem v dnešní moderní průmyslové době. Primárně je využíván jako legující prvek v ostatních sloučeninách, zejména v případě korozivzdorných ocelí pro alkalická a chemicky agresivní prostředí, a to až ze 70 %. Z niklových slitin se vyrábějí součásti pro chemický průmysl, strojní součásti pracující při teplotách vyšších jak 300 °C jako součásti parních armatur a spalovacích turbín, v prostředí přehřáté vodní páry a při stavbě energetických zařízení. [2]

Při galvanickém pokovování slouží jako anoda k povrchovým úpravám. Své uplatnění také nalezne v slaboproudé i silnoproudé elektrotechnice, kde se využívá jeho tepelné a elektrické vodivosti a termodynamických vlastností při výrobě elektronek, regulačních odporů, odporových teploměrů, alkalických akumulátorů a ultrazvukových zařízení.

Spolu s chromem tvoří nikl základní prvek při tvorbě austenitické struktury pro slitiny. Slitiny jsou druhým největším odvětvím použití tohoto prvku, protože tvoří špičkové materiály při konstrukci spalovacích turbín, proudových motorů a v raketové technice. [2, 8, 9,]

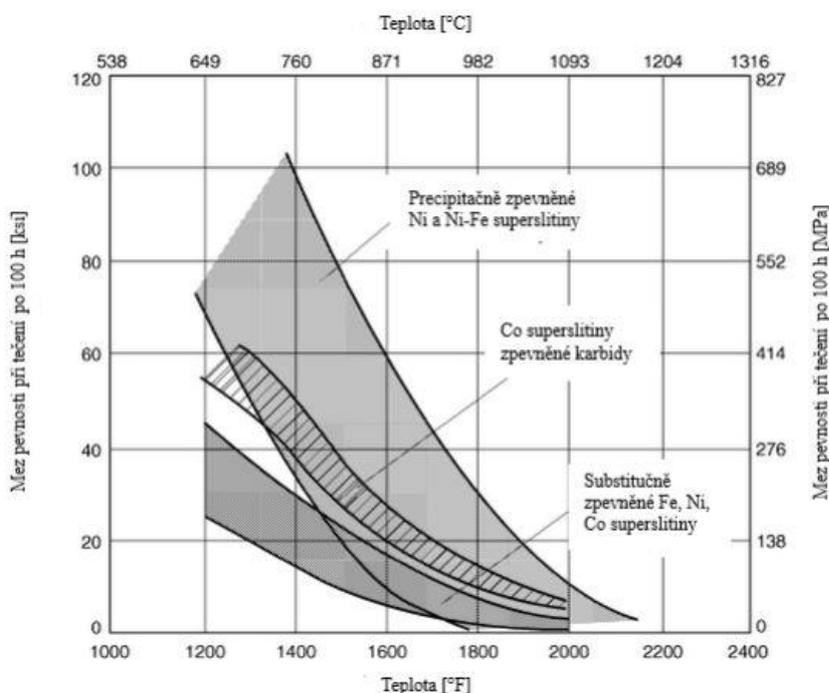
3 Superslitiny

Letecká doprava dnes dominuje především mezikontinentální, ale i regionální dopravě osob i lehkého nákladu, což klade značné nároky na výrobce i provozovatele letadel. Spolu s masivním rozvojem kosmického průmyslu, komerčních letů do vesmíru i obsazenosti oblohy co se množství satelitů a družic týče, je kladen vysoký důraz na ekonomické aspekty provozu, bezpečnost a udržitelnost tohoto průmyslového odvětví. K této skutečnosti také přispívá fakt, že lety do vesmíru dnes nejsou doménou pouze národních agentur, ale i soukromých společností, které značně přispívají k tomuto rozvoji. Politické zájmy a snaha prakticky celého světa snižovat emise skleníkových (a s tím spojených toxických) plynů vypouštěných do ovzduší naší planety klade obrovský nárok na konstruktéry energetických zařízení, jako jsou parní, plynové a paroplynové turbíny, raketové a proudové turbíny a motory, jaderné reaktory a chemické jednotky pracující za velmi vysokých teplot a tlaků v chemicky velmi agresivním prostředí. Jedná se tedy nejen o chemickou odolnost vůči různým prostředím o vysoké vlhkosti a koncentraci agresivních sloučenin nebo odolnosti vůči tepelným rázům, ale především snahu dlouhodobě zlepšovat pevnostní charakteristiky, jako je mez tečení materiálu, pevnosti při tečení, relaxační a únavové vlastnosti. Samozřejmě nesmí být opomenuta ani zaručená svařitelnost materiálu, tvárnost, obrobitelnost, ani technologie samotné výroby.

Všechny tyto aspekty si vyžádaly komplexní změnu inženýrských přístupů v návrhu, výrobě a provozu všech těchto zařízení. Příмым důsledkem je vývoj zcela nových žárupevných a žáruvzdorných materiálů spolu se zdokonalováním technologie výroby a tepelného zpracování již známých materiálů.

3.1 Charakteristika superslitin

Superslitiny jsou polykomponentní materiály vyznačující se vysokými pevnostními a únavovými vlastnostmi, odolností vůči creepu a oxidaci při vysokých teplotách (až přes 1000 °C). Podle typu slitiny je možné těmto teplotám odolávat pouze krátkodobě, a to řádově až do 1150 °C, nebo dlouhodobě, kdy je součástí provozována za teplot kolem 500 – 800 °C.



Obr. 4: Porovnání superslitin na bázi Co, Ni, Fe [17].

Společnou vlastností všech superslitin je fakt, že jsou to slitiny austenitické a nejčastěji zpevněny precipitačně (vytvrzující koherentní fázi), karbidicky, substitučně nebo kombinovaně. Základ matrice tvoří prvky: Fe, Ni, Co, Cr, W, Ti, Al, Mo, Nb. Z hlediska metalurgie jsou dnes vyráběny převážně jako monokrystalické s usměrněným tuhnutím a jemnozrnnou strukturou. Jemnozrnné struktury je dosaženo vakuovým elektrostruskovým tavením, elektronovým paprskem a tavením plazmou s následným přesným litím do skořepinových forem. Pro požadované vlastnosti je vždy po výrobě předepisováno tepelné zpracování, a to nejčastěji formou precipitačního vytvrzování, jež se skládá z několikastupňového rozpouštěcího žíhání, ochlazení (nejčastěji do vody) a umělého stárnutí. Teplota posledního stupně rozpouštěcího žíhání bývá o několik stupňů nižší, než je teplota tání příslušné slitiny. [2, 6, 9]

3.1.1 Rozdělení a názvosloví

Specifická oblast použití těchto materiálů zahrnuje mimo jiné i spalovací turbíny v leteckých motorech, kde je kladen důraz na měrnou hmotnost součástí. Ta je důležitým parametrem pro volbu materiálu. Podle měrné hmotnosti a zastoupení základního prvku v matici lze superslitiny rozdělit do tří skupin:

- **Na bázi železa a niklu**

V hlavním zastoupení: Ni 9 - 44 hmot. % a Fe 29 – 67 hmot. % s hustotou 7900 - 8300 kg/m³, které jsou zpevněny substitučně i karbidicky.

Příkladem je: Pyromet nebo Discaloy

- **Na bázi kobaltu**

V hlavním zastoupení: Co do 62 hmot. % a Ni 0 - 35 hmot. % s hustotou 8300 - 9400 kg/m³, které jsou zpevněny substitučně nebo karbidicky.

Příkladem je: Haynes, AiResist nebo MAR-M

- **Na bázi niklu**

V hlavním zastoupení: Ni 37 - 80 hmot. % s hustotou 7800 - 8900 kg/m³, které jsou zpevněny substitučně, karbidicky nebo koherentními precipitáty.

Příkladem je: Inconel, Nimonic, Hastelloy, Incoloy, Astroloy, Udimet [11]

Konkrétní složení a přesný postup výroby vždy záleží na daném výrobcí, který svůj výrobek pojmenuje dle svého uvážení. Neexistuje jednotné názvosloví platné pro všechny výrobce, nicméně výrobců zabývajících se touto problematikou není na světě mnoho, takže lze rozdělení určit do skupin. Mezi nejdůležitější zástupce patří zejména:

- **Inconel, Incoloy, Monel (R, K, H, S), Nimonic** jsou registrované obchodní značky společnosti INCO
- **Hastelloy** je registrovaná obchodní značka společnosti Haynes Intl.
- **Invar** je registrovaná obchodní značka společnosti Imphy S.A.
- dále pak například **Waspaloy, IN, Udimet, Nilo** a jiné... [2, 6]

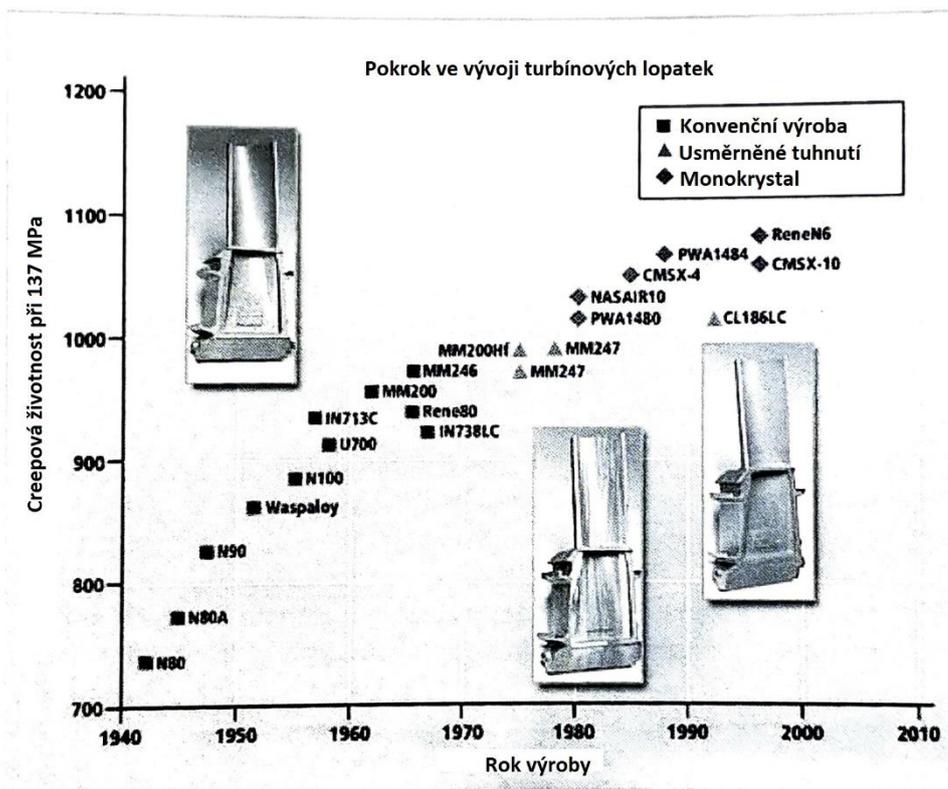
3.2 Niklové superslitiny

Jsou vysokopevnostní materiály na bázi niklu, které svými vlastnostmi vybočují nad rámec běžných slitin. Jsou používány především na lopatky turbín leteckých motorů a v energetice. Disponují vysokou pevností za teplot převyšujících 1000 °C, rozměrovou stálostí a odolností proti creepu a korozi za těchto teplot. Hlavními prvky matrice jsou nikl a chrom, případně hliník nebo ostatní příměsi. Vždy záleží na konkrétní morfologii dané slitiny. Vždy je přítomna niklová austenitická matrice – γ fáze tvořena FCC mřížkou, a sekundární fáze, kterou je nejčastěji γ' fáze tvořena precipitáty $Ni_3(Al,Ti)$ a FCC mřížkou. Mezi další sekundární fáze patří:

- γ'' fáze tvořena Ni_3Nb a BCT (body centered tetragonal, tetragonální prostorově centrovaná) mřížkou
- η fáze tvořena Ni_3Ti
- δ fáze tvořena Ni_3Nb
- σ fáze
- Lavesovy fáze

Za první superslitinu niklu lze jednoznačně považovat slitinu TD. [9] Jedná se o slitinu niklu s přísadou thoria. Thorium obsaženo ve formě velmi jemných 2% precipitátů fáze ThO_2 intenzivně zpevňuje tuhý roztok niklu. Zpevnění se projeví především na hodnotách meze tečení, které jsou výrazně vyšší než u jiných slitin niklu, zvláště pak při teplotách nad 1100 °C. Nevýhodou je relativně nízká pevnost této slitiny za normální teploty. [2, 9]

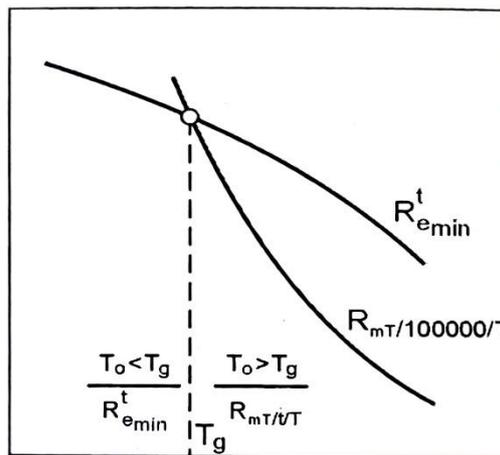
Za posledních 15 let se pracovní teplota lopatek turbín v leteckých motorech zvýšila o téměř 300 °C, z čehož polovina tohoto pokroku je způsobena zlepšením konstrukce a chlazením lopatek a geometrie. Druhá polovina připadá na zlepšení zpracování slitin včetně optimalizace poměru fází γ a γ' . [11] Obr. 5 naznačuje postupný vývoj mikrostruktury slitin niklu od roku 1940 skoro až po současnost. Z grafu vyplývá, že dnes ve výrobě naprosto dominuje monokrystalická struktura doplněná o slitiny vyráběné usměrněným tuhnutím. Přímý důsledek usměrněné krystalizace při výrobě tvoří fakt, že lze turbíny provozovat v oblasti vysokých teplot po celou dobu jejich životnosti, aniž by došlo k plastické deformaci lopatek, kritickému creepu nebo dokonce meznímu stavu a destrukci součástí.



Obr. 5: Vývoj a aplikace Ni superslitin a jejich creepové vlastnosti [6].

3.2.1 Žárupevné slitiny Ni

Žárupevnost je široký soubor mechanických vlastností a materiálových charakteristik, které jsou významné pro práci součástí za zvýšené teploty. Ty vymezuje teplotní interval provozu jak výše mezní teploty T_g , tak níže této hodnoty. Mezní teplota T_g pro daný materiál představuje průsečík dvou charakteristik: pevnostních vlastností za zvýšené teploty (minimální hodnoty meze kluzu R_e nebo $R_{p0,2}$) a časové pevnosti při tečení ($R_{mT/t}$). Při návrhu a výpočtech součástí pracujících níže teploty T_g je zpravidla používána hodnota meze kluzu, protože za těchto teplot nedochází k procesu tečení. Za hranici zvýšené teploty je považována hodnota 400 °C. [13] V současném rozvoji se pracovní teplota součástí pracujících za zvýšené teploty posunula až k hranici 650 °C. To znamená, že od této teploty konvenční oceli nejsou schopny plnit nároky na pevnost a tepelně-mechanické vlastnosti a je zde nutné místo nich používat slitiny niklu nebo jiné žárupevné materiály. [13]



Obr. 6: Stanovení mezní teploty T_g [13].

Základem matrice je fáze γ , která je tvořena tuhým roztokem Ni-Cr. Na hranicích zrn se při výrobě vylučuje precipitační intermetalická fáze $Ni_3(Al, Ti)$. Tato fáze je odznačována jako γ' a vytvrzuje celkovou strukturu. Mezi další přísadové prvky jsou řazeny především karbidotvorné prvky, a to zejména Mo, Nb, Zr a W. Žárupevné superslitiny jsou využívány převážně v průmyslu vyrábějícím plynové turbíny pro

letectví, pozemní komunikace a stacionární energetické zařízení. Celková spotřeba tohoto odvětví tvoří až 80 % celkové hmotnosti vyráběných superslitin. [12, 13, 14]

3.2.2 Žáruvzdorné slitiny Ni

Žáruvzdornost materiálu je schopnost odolávat oxidaci a vlivům horkých a agresivních plynů a spalin za vysokých teplot. Superslitiny na bázi niklu jsou substitučně a karbidicky zpevněny po hranicích zrn. Toto zpevnění je způsobeno především karbidy Mo, W a Nb, kdy míra zpevnění je výrazně ovlivněna strukturou karbidů: síťová struktura je nežádoucí, naopak jednotlivé karbidy samostatně pevnosti přispívají. Mechanické vlastnosti těchto slitin nedosahují takových hodnot, jako v případě slitin žárupevných. V důsledku toho se využívají jako materiály pro statické součástky (lopatky statorů v leteckých motorech) a v chemicky agresivním prostředí s vysokou mírou oxidace (reaktory a plynové a paroplynové turbíny). Chrom zde tvoří hlavní přísadu zvyšující korozivzdornost. Jeho zastoupení bývá v rozmezí 10 - 30 %. [15, 16]

3.3 Chemické složení superslitin Ni

Zastoupení jednotlivých prvků v dané fázi a poměr konkrétních fází ve slitině je zásadní. Odvíjí se od toho následně vlastnosti materiálu jako celku a případně postup tepelného zpracování nebo technologických procesů zajišťujících požadované parametry materiálu. Základ slitin je tvořen niklem, a to v zastoupení 37 - 80 hmot. %. Další majoritní prvky tvoří až do 30 % chrom, 0,2 - 5 % titan, 0,15 - 6 % hliník a 5 - 20 % kobalt. [20] Mezi další prvky působící pozitivně na vlastnosti jsou řazeny: Mo, Nb, W, V a C. Ve struktuře se také objevují stopová množství mnoha dalších prvků, které jsou pozůstatkem po těžbě a následného získávání z rudy nebo technologii výroby. Mezi ně patří: Mn, Si, Cu, Zr, La a B. Jsou zastoupeny v různém množství, kdy záleží na koncentraci každého prvku. Například bór je zastoupen v řádu jednotek tisícín hmotnostních procent, takže i malá odchylka od stanovené koncentrace tohoto prvku velmi negativně ovlivní povahu celé slitiny. Obsaženy jsou také prvky nežádoucí – nečistoty:

- Zbytkové plyny – O, N, H, Ar, He
- Nemetické nečistoty – P, S
- Kovové nečistoty – Pb, Bi, Sb, Se, Ag, Te [2, 6, 15, 17, 18, 19]

V tabulce 1 jsou zobrazeny vlivy jednotlivých přísadových prvků zastoupených ve struktuře. [20]

Hliník zpevňuje slitinu substitučně v γ fázi, protože má podobnou velikost atomu jako nikl, konkrétně o 14,4 % větší, takže splňuje podmínku pro substituci za jiný atom. Toto zpevnění zvyšuje mechanické vlastnosti, a to až do teploty tavení. Precipitáty hliníku jsou stabilní do přibližně 1000 °C. [6] Nad touto teplotou se již začínají rozpouštět v γ fázi a vlastnosti rychle degradují. Stabilita této fáze a rozpouštěcí teplota silně závisí na poměru γ a γ' fáze, který lze značnou měrou ovlivnit technologií výroby a následným tepelným zpracováním. Spolu s titanem vytváří hliník s niklem intermetalické fáze γ' typu Ni₃(Al, Ti). [6, 17, 18]

B a Zr stabilizují hodnoty meze pevnosti za vysokých teplot, protože zpevňují hranice zrn, kde obsazují vakance. Bór navíc brzdí pohyby dislokací při deformaci, čímž zvyšuje součinitel difuze niklu. [6]

Tab. 1: Vliv legujících prvků na superslitiny niklu [20].

Struktura	Prvky	
Substituční zpevnění matrice	Co, Cr, Mo, Fe, W, Ta	
Tvorba koherentních precipitátů	Al, Ti, Nb	
Tvorba karbidů	MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb
	M ₂₃ C ₆	Cr, Mo, W
	M ₇ C ₃	Cr
	M ₆ C	Mo, W
Tvorba karbonitridů M(CN)	Ti, Zr, Hf, Nb	
Tvorba TCP fází	Cr, Mo, W, Fe, Nb, Ni, Co	
Vlastnosti	Prvky	
Korozní odolnost	Al, Ta, Cr	
Vysokoteplotní korozní odolnost	La, Th	
Zpevnění hranic zrn	B, Zr, Hf, C	
Odolnost proti sulfidům	Cr	

Cr a Al poskytují korozní a oxidační odolnost. Do určité míry zpevňují matrici, záleží na koncentraci jednotlivých prvků. Avšak hliník přednostně zpevňuje γ' fázi (spolu s titanem). Výsledné zvýšení hustoty slitiny je však přítěží pro letecké aplikace.

Mo a W jsou řazeny mezi prvky s neefektivnějším zpevněním matrice. Avšak spolu s **Ta a Nb** nesouvisí s tvorbou γ' fáze ani se jí nijak neúčastní. Nadměrné množství Mo, Cr a W způsobuje tvorbu TCP fází (close-packed phases, topologicky uzavřené fáze), mezi které jsou řazeny fáze δ , μ , Lavesovy a jiné. [17] Tyto fáze se často vyskytují v případě křehké morfologie. S rostoucím podílem γ' fáze musí ve struktuře klesat obsah legur Cr, Mo a W. Tyto prvky jsou přednostně rozdělovány do základní matrice a tím tvoří významné činitele ovlivňující vlastnosti celého materiálu.

Co byl v počátcích výroby superslitin hojně používán jako substituce za nikl v důsledku podobně velikosti atomů. Avšak s rostoucí cenou tohoto prvku počátkem 70. let a detailnějšího prozkoumání z hlediska vlastností byl předložen závěr, že kobalt nemá přímý vliv na vlastnosti superslitin. Proto bylo jeho množství redukováno a používal se pouze v ekonomicky přínosném rozsahu. Kobalt upravuje rozpustnost γ' fáze a zvyšuje teplotu solidu. Jeho zastoupení v monokrystalických slitinách je typicky okolo 5 %. [2, 6, 15, 17, 18, 19]

3.4 Struktura superslitin Ni

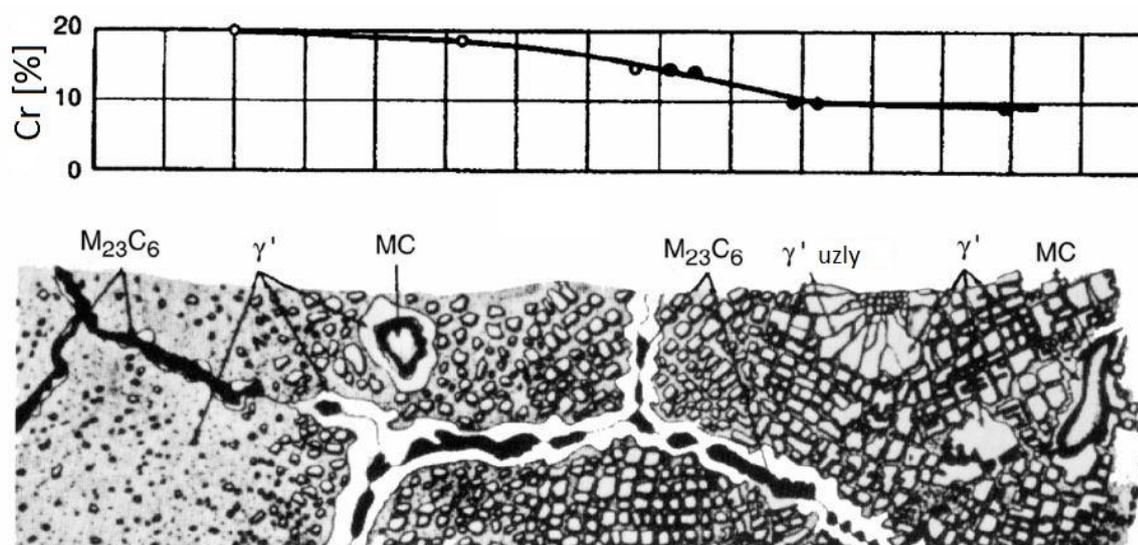
Základní struktura je tvořena austenitickou maticí Ni-Cr nebo Ni-Al s FCC mřížkou. Matrice je zpevněna precipitací částic (karbidicky, substitučně nebo kombinovaně) na hranicích zrn. Pro slitiny s titanem a hliníkem je zpevňující fází γ' . Mezi takovéto slitiny jsou typicky řazeny zástupci tvářených slitin a to: Waspaloy, Astroloy, U-700 nebo U-720. Mezi lité spadají například Rene 80, Mar-M-247 a IN-713. Základním mechanismem zpevňování je disperzní precipitace fáze γ' - Ni₃(Al, Ti). Při nedodržení přesného složení proces precipitace pokračuje přes δ , μ a Lavesovy fáze způsobující křehnutí materiálu při vysokých teplotách. [17] Nad cca 45 % γ' fáze již není tepelné zpracování efektivní (v případě výroby práškovou metalurgií je tato hranice až 60 %) a součást musí být zhotovena litím. Nejmodernější materiály obsahují až 80 % γ' fáze. Toto množství je již limitní, protože další nárůst této fáze by znamenal razantní pokles mechanických vlastností, především pevnosti. [15, 17, 18]

Tab. 2: Fáze vyskytující se v superlistinách [17].

Fáze	Mřížka	Vzorec	Popis
γ	FCC		Matrice, substituční tuhý roztok
γ'	FCC	Ni_3Al ; $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$	Hlavní zpevňující fáze. Kristalická mřížka se mírně liší velikostí od austenitické matrice (do 0,5 %). Tvar se mění od kulového ke kubickému.
γ''	BCT	Ni_3Nb	Metastabilní fáze, ve které tvoří precipitáty tvar koherentní diskovité částice. Hlavní zpevňující fáze ve slitině Inconel 718.
η	HCP	Ni_3Ti (bez rozpustnosti jiných prvků)	Nachází se také ve slitinách na bázi Fe-Ni a Fe-Co. Struktura se tvoří v buněčné formě jako jehlicovité destičky ve Windmannstattenově struktuře.
Ni_3Nb (δ)	Orthorombická	Ni_3Nb	Jehličkovitý tvar tvořící se mezi teplotami 815 až 980 °C. Vzniká při nízkých teplotách umělého stárnutí.
MC	Kubická	TiC; NbC; HfC	Složení je variabilní. Tvoří kulovité nepravidelné částice.
M_{23}C_6	FCC	Cr_{23}C_6 (Cr, Fe, W, Mo) $_{23}\text{C}_6$	Forma precipitace je důležitá: může se vysrážet jako film, globule, destičky, lamely a buňky. Obvykle se tvoří na hranicích zrn.
M_6C	FCC	$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$ $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{C}$ $\text{Ta}_3\text{Co}_3\text{C}$	Náhodně distribuovaný karbid. Existuje určitá rozpustnost pro Cr, Nb, Ta a Co.
M_7C_3	Hexagonální	Cr_7C_3	Nejčastěji tvoří deskovité částice na hranicích zrn. Vyskytuje se pouze ve slitinách typu Nimonic 80A po vystavení teplot nad 1000 °C.
M_3B_2	Tetragonální	Ta_2B_2 ; V_3B_2 ; Nb_3B_{24} (Mo, Ti, Cr, Ni, Fe) $_3\text{B}_2$ Mo_2FeB_2	Pozorována u slitin s příměsí asi 0,03 % B nebo více. Boridy se podobají karbidům, ale jsou odolné proti leptání karbidovým leptadlem při spektroskopii.
MN	Kubická	TiN; (Ti, Nb, Zr)N; NbN (Ti, Nb, Zr)(C, N); ZrN	Nitridy jsou pozorovány ve slitinách obsahujících Ti, Nb nebo Zr. Při teplotách pod bodem tání jsou nerozpustné a mají kruhové nebo obdelníkové tvary.

μ	Romboedrická	Co_2W_6 ; $(\text{Fe}, \text{Co})_7(\text{Mo}, \text{W})_6$	Obecně pozorována u slitin s vysokým obsahem Mo nebo W. Tvoří se při vysokých teplotách ve formě hrubých a pravidelných destiček Windmannstattenovi struktury.
δ	Tetragonální	FeCr ; FeCrMo ; CrFeMoNi CrCo ; CrNiMo	Globule nepravidelného tvaru, často protáhlé. Tvoří se po delší expozici mezi 540 a 9820 °C.
Lavesovy	Hexagonální	Fe_2Nb ; Fe_2Ti ; Fe_2Mo ; Co_2Ta ; Co_2Ti ;	Globule nepravidelného tvaru, často protáhlé, nebo jako destičky po delším vystavení vysokým teplotám.

V tab. 2 je přehled jednotlivých fází vyskytujících se v superslitinách, jejich popis a jaké částice obsahují. Strukturu jednotlivých částic chromu lze pozorovat na obr. 7, který dává do souvislosti vývoj tvaru těchto částic a zastoupení fází v závislosti na procentuálním zastoupení chromu v materiálu.



Obr. 7: Strukturální fáze superslitin Ni podle obsahu chromu [17].

3.5 Vlastnosti superslitiny Ni

Hlavní přednosti těchto materiálů tvoří především:

- Vysokoteplotní pevnost se strukturální stabilitou (někdy až do teploty tavení slitiny)
- Možné zpevnění matrice procesem vytvrzování a stabilizací vzniklé γ' fáze
- Precipitační zpevnění karbidických fází podél hranice i uvnitř zrn
- Skvělé creepové a únavové vlastnosti [2]

Na trhu se objevují superslitiny lité, tvářené nebo vyráběné práškovou metalurgií, přičemž každá skupina má svá konkrétní specifika. Volba zpracování závisí na cílové aplikaci. Tvářené slitiny jsou obecně považovány za tažnější než lité. Z toho také plyne geometrie součásti, kdy v této formě převažují tvary trubek, tyčí a výkovků. Tvářené polotovary mají

obecně jemnější zrno a rovnoměrnější strukturu a s tím spojené lepší tahové a únavové vlastnosti. Na druhou stranu slitiny lité mají díky hrubšímu zrnu lepší creepové vlastnosti. Polotovary vyrobené práškovou metalurgií jsou určeny k přímému obrábění bez dalšího tepelného zpracování. Tato forma výroby je ale spíše vzácná, protože nedosahuje takových kvalit jako předchozí dvě. [2, 17] A u superslitin vzhledem k jejich uplatnění je třeba primárně spíše kvalita materiálu než jeho cena.

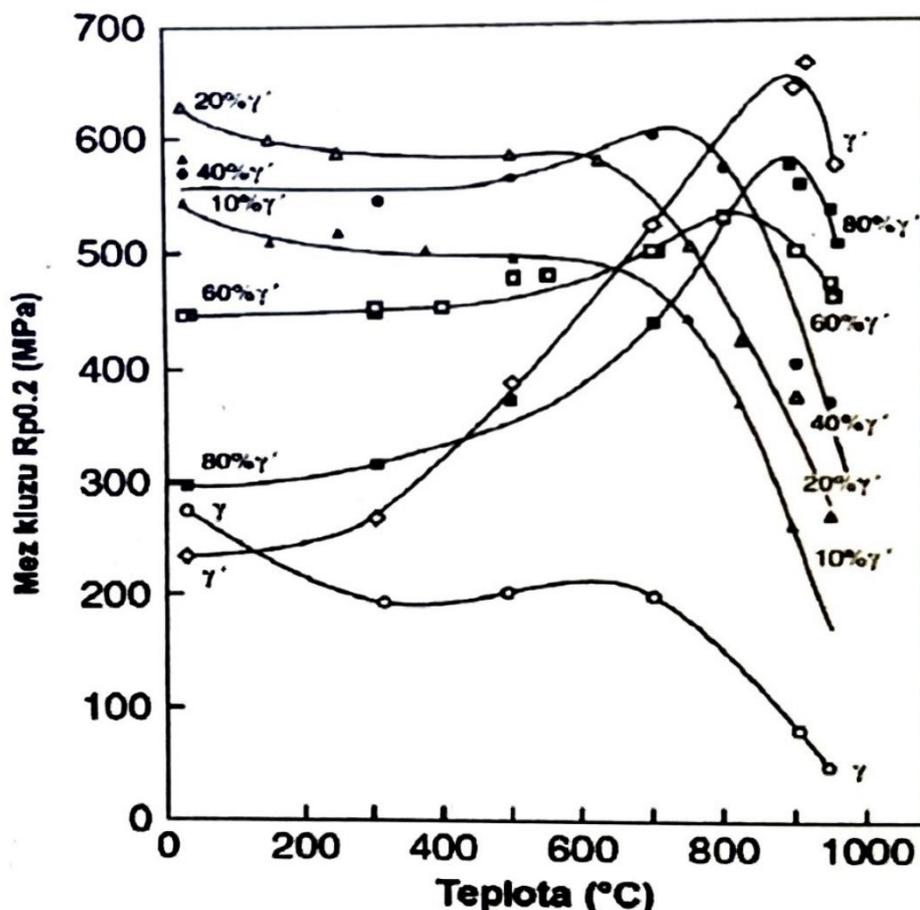
3.5.1 Vliv vysokých teplot na strukturu a vlastnosti

Odolnost proti oxidačnímu prostředí při vysokých teplotách je primárním požadavkem na superslitiny, a to ať jsou používány s povlakem nebo bez povlaku. Prvotně tuto vlastnost získává materiál při výrobě a následném tepelném zpracování, kdy vždy záleží na teplotě a době setrvávání na ní. Při tuhnutí roztoku dochází k segregaci, která má negativní dopady na vlastnosti. Segregace vede k nerovnoměrnému heterogennímu rozložení precipitátů, což při následném tepelném zpracování vede ke konečné heterogenní struktuře. Různé velikosti zrn mají za následek nestejnorodou difuzi atomů těžkých prvků a různou rychlost šíření dislokací. Právě na rozhraní odlišné struktury (velikosti zrn) mohou vznikat poruchy, které způsobí oslabení materiálu a mohou být iniciátory trhliny, případně i způsobit destrukci materiálu při pokračujícím působení napětí. [15]

Další problém nastává při samotném provozu součástí. Některé slitiny jsou vystaveny extrémně vysokým teplotám v pecích a petrochemických aplikacích, ale zatížení není vysoké. Avšak slitiny pro aplikace plynových turbín a součástí leteckých motorů jsou obecně vystaveny nejnáročnější kombinaci vysoké teploty a zatížení. Mikrostrukturní změny se snadno vyskytují při teplotním zatížení (řádově v rozsahu od 730 °C do 1090 °C) již v relativně krátkém čase. Působícím napětím a zatížením může být tento proces urychlen. Mezi hlavní změny mikrostruktury patří:

- Rozklad primárních a tvorba sekundárních karbidů
- Shlukování primárních geometricky uzavřených posilujících fází, jako je γ' fáze
- Tvorba TCP fází, jako jsou δ , Lavesovy a μ [17]

První dva zmíněné procesy jsou jen rozšířením normálních procesů zpevňování a jsou zohledněny již při návrhu součástí. Jejich vlivy na pevnost slitiny jsou v řádu středních časů tepelného zatížení. Na obrázku 8 je zobrazena závislost hodnoty meze kluzu na teplotě. Z jednotlivých křivek vyplývá, že nejvyšší hodnoty meze kluzu je dosaženo u slitin s nejvyšším obsahem γ' fáze (až do 100 %) a to při teplotě 900 °C. Dále je z obrázku patrný důsledek precipitace γ' fáze za vysokých teplot (900 °C). Naopak znatelný je pokles meze kluzu u slitiny neobsahující intermetalickou fázi γ' , tzn. pouze γ fáze bez Al a Ti.

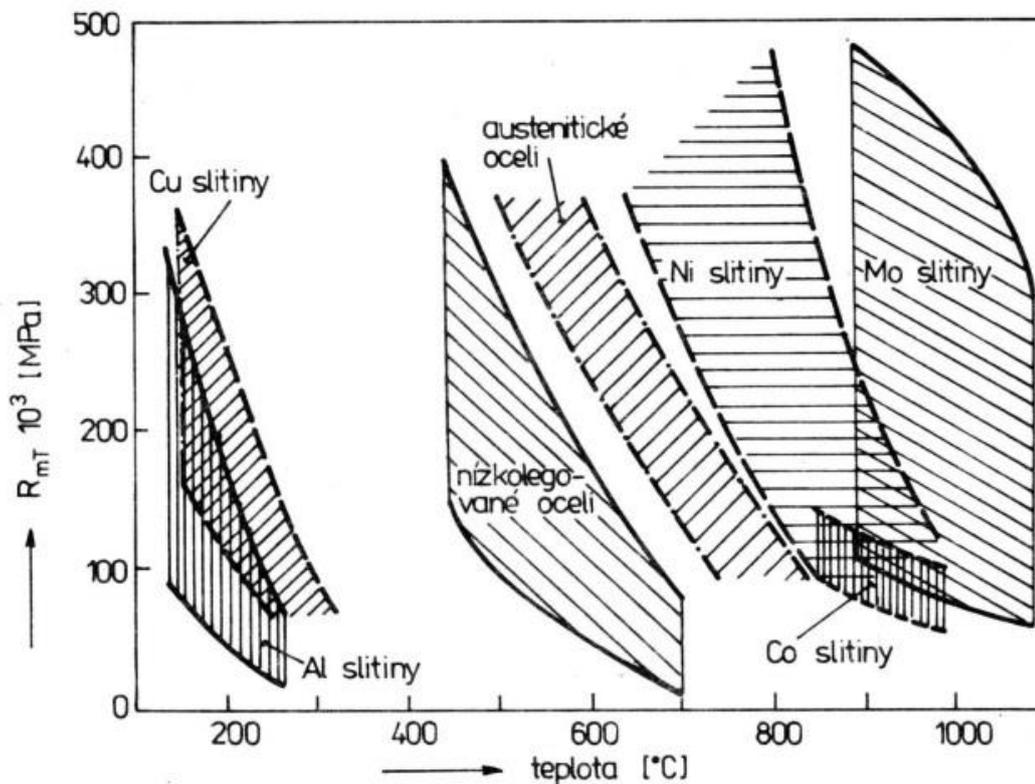


Obr. 8: Závislost teploty na množství fáze γ' v závislosti na hodnotě meze kluzu [2].

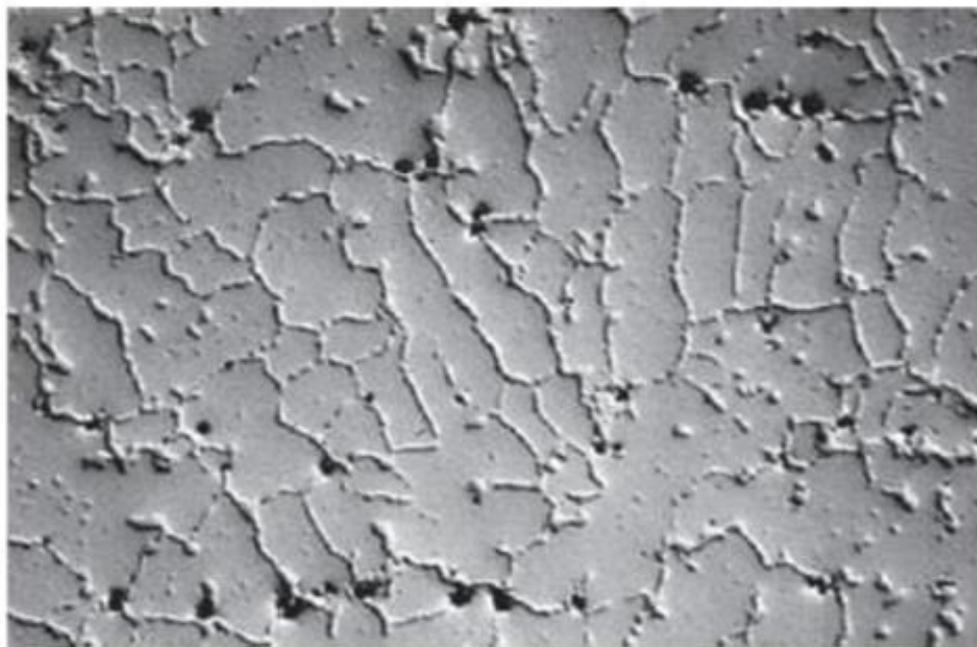
3.5.2 Creep

Creep (česky tečení materiálu) je časově závislá trvalá deformace materiálu. Dochází k ní za vysokých teplot ($T > 0,6 T_m$, kde T_m je teplota tavení daného materiálu) při konstantním zatížení nebo konstantním napětí nižším než mez kluzu. Creepová deformace je pomalá a spojitá. Je funkcí napětí, teploty a času. Hlavní důsledek této deformace je výrazné snížení únavové životnosti. [23] Důležitý je fakt, že pevnost při creepu a pevnost v tahu nelze zvyšovat souběžně. Vždy se bude jedna hodnota zvyšovat a druhá snižovat. [17]

Závislost meze pevnosti při tečení materiálu na teplotě pro vybrané skupiny kovových materiálů je na obrázku 9. Z obrázku je patrné, že v oblasti vysokých teplot jsou použitelné pouze materiály Ni, Mo a Co, případně austenitické oceli a jejich slitiny. Přesně na těchto poznicích jsou založeny dnešní superslitiny, které jsou tvořeny kombinací těchto prvků: austenitickou Ni maticí a legujícími prvky Mo, Co a Cr.



Obr. 9: Závislost meze pevnosti při tečení na teplotě [23].



Obr. 10: Dutiny v důsledku creepu na hranicích zrn [23].

Mikroskopický snímek slitiny Cr-Ni je na obrázku 10. Jasně znatelné jsou kavity na hranicích zrn, které vznikly v důsledku pracovního cyklu součásti v oblasti vysokých teplot a současně při působení vnějšího zatížení. Tyto dutiny působí jako iniciátory trhlin, které se šíří po hranicích zrn rychlostí zvuku v daném materiálu a mohou způsobit až deformaci součásti.

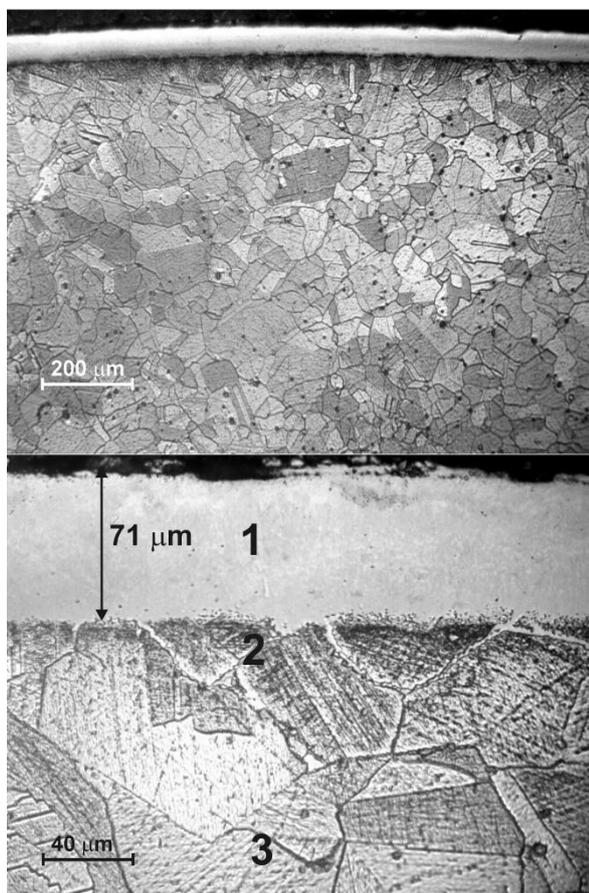
4 Vybrané superslitiny niklu tvrzené precipitačně a karbidicky

V dřívější kapitole bylo zmíněno, že superslitiny se sestávají ze základní matrice, která je tvořena substitučním tuhým roztokem niklu (γ fáze) a většinou precipitačně zpevněna γ' fází tvořenou $Ni_3(Al, Ti)$ po hranicích zrn. Toto platí pro chrom-titano-hliníkové slitiny, mezi které je řazena vysokopevnostní niklová slitina **NIMONIC Alloy 80A**, jejíž nezpochybnitelnou předností je vysoká mez pevnosti při tečení. Její chemická struktura obsahuje 76 % Ni, 19,5 % Cr, 2,4 % Ti a 1,4 % Al. Spolu s obsahem řádově desetin procenta Cu, C a Mn, do jedné setiny procenta B a do jedné desetiny procenta Zr. [2, 24]

Na obrázku 11 je zobrazena mikrostruktura, i včetně boridové vrchní vrstvy značené oblastí 1. Nižší hloubka vrstvy je způsobena vyšším obsahem chromu oproti ostatním slitinám. Leptací činidlo, které bylo použito při přípravě vzorku na měření mikrostruktury, naleptalo pouze strukturu základního materiálu (zóna 2 a 3) a nenaleptalo tedy zónu 1. Protože se v zóně 1 vyskytovala směs boridů niklu a chromu. [26]

Precipitační vytvrzení se s výhodou uplatňuje u slitin, které neobsahují (nebo pouze ve velmi malém množství) karbidotvorné prvky jako W, Mo, C a Mn. Díky absenci karbidů lze z tepelného zpracování provádět pouze rozpouštěcí žhání s následným vytvrzením za teploty 650 °C ke stabilizaci fáze Ni_3TiAl . Tato nízká teplota nezpůsobuje nežádoucí hrubnutí zrna a rozpouštění γ' fáze v základním tuhém roztoku. Navíc tepelné zpracování na této teplotě není nijak ekonomicky náročné.

Výsledkem je velmi vysoká pevnost v tahu a mez pevnosti při tečení dosahuje až do 815 °C. Tato teplota je hraniční hodnotou použitelnosti slitiny NIMONIC Alloy 80A. Z tabulky 3 je názorně vidět, jak od teploty 705 °C významně klesá pevnost, a nad teplotu 815 °C, respektive při teplotě 982 °C, je již materiál silně degradován, co se vlastností týče. Takže není ekonomické a ani bezpečné tento materiál provozovat nad teplotu 815 °C, protože by nebyly zaručeny vlastnosti předepsané výrobcem. Žárovzdornost je zaručena do teploty 1100 °C a až do teploty 900 °C slitina disponuje odolností proti oxidaci. [2, 24]



Obr. 11: Mikrostruktura slitiny NIMONIC Alloy 80A [26].

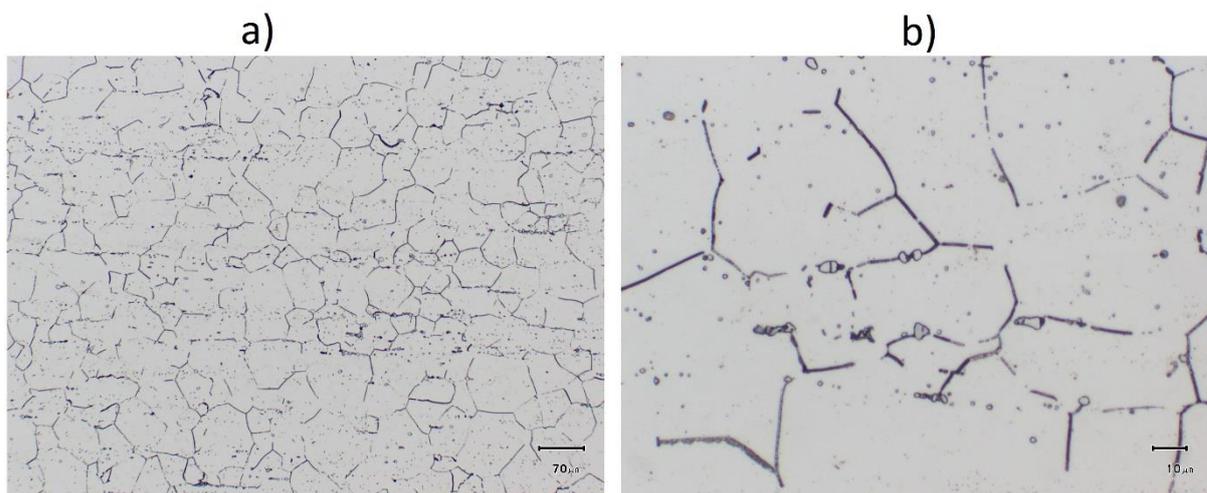
Tab. 3: Mechanické vlastnosti slitiny NIMONIC Alloy 80A [24].

Maximální pevnost v tahu /MPa ,+	1186	1058	996	926	767	625	94
0,2% mez kluzu /MPa +	751	741	725	667	600	464	59

Tato slitina je využívána na výrobu leteckých nebo lodních rotorů turbín, na výfukové ventily spalovacích motorů, spalovacích komor a na vysokopevnostní spojovací prvky.

Slitiny obsahující karbidotvorné prvky vytvářejí ve struktuře karbidy, které jsou koncentrovány po hranicích zrn, čímž brání pohybu dislokací a zpevňují celou strukturu. Mezi takovoto slitiny jednoznačně patří **Hastelloy X**. Jedná se o tvářenou polykrystalickou superslitinu na bázi Ni, která je převážně zpevněna karbidicky (díky obsahu Mo, W, Cr, C a Mn) a substitučně. Na rozdíl od Alloy 80A obsahuje výrazně méně niklu (47 %) a výrazně více železa (18 %), molybdenu (9 %) a wolframu (0,6 %). Tyto prvky jsou příčinou segregace tvrdých a nerozpustných karbidů po hranicích zrn. [2, 18, 25]

Pro maximalizaci mechanických vlastností se po odlití zařazuje homogenizační žíhání s následným vytvrzením. Ovšem na rozdíl od slitiny Alloy 80A se žíhání provádí za teplot 1050 - 1175 °C. [25] Při takto vysoké teplotě již značně hrubne zrno a například γ fáze by se již začala rozpouštět v základním tuhém roztoku. Doba výdrže na této teplotě není dlouhá, ale vždy musí následovat rychlé ochlazení do vody kvůli rozpouštění karbidů. Takto vysoké teploty žíhání jsou logicky dražší na provoz, avšak akceptovatelné na úkor zvýšení kvality slitiny. Homogenizační žíhání se musí provádět za teplot blízkých teplotám provozním. Jedině tak lze zaručit požadované pevnostní a creepové charakteristiky a zabránit meznímu stavu součásti při provozu. To by mohlo mít případně až katastrofální následky vzhledem k aplikaci slitiny v letectví a raketoplánech.



Obr. 12: Mikrostruktura slitiny Hastelloy X. Vlevo a) stav po rozpouštěcím žíhání na teplotě 1065 °C, vpravo b) stav vytvrzování po 100 h při teplotě 760 °C. [25].

Obrázek 12 ukazuje strukturu slitiny Hastelloy X. Rozpouštěcím žíháním (obr. a) je docíleno toho, že se karbidy rozpustí v tuhém roztoku a ve struktuře se již samostatně nevyskytují. Důsledkem provozních podmínek nebo cíleného vytvrzování (obr. b) je opětovné vyloučení karbidů na hranicích zrn. Avšak typ karbidů, jejich množství, tvar, velikost a rozmístění má významný vliv na mechanické vlastnosti materiálu. Především creepové a únavové vlastnosti jsou poníženy v důsledku zhrubších karbidů, anebo jinak nepříznivě orientovaných tvarů či velikostí. [25]

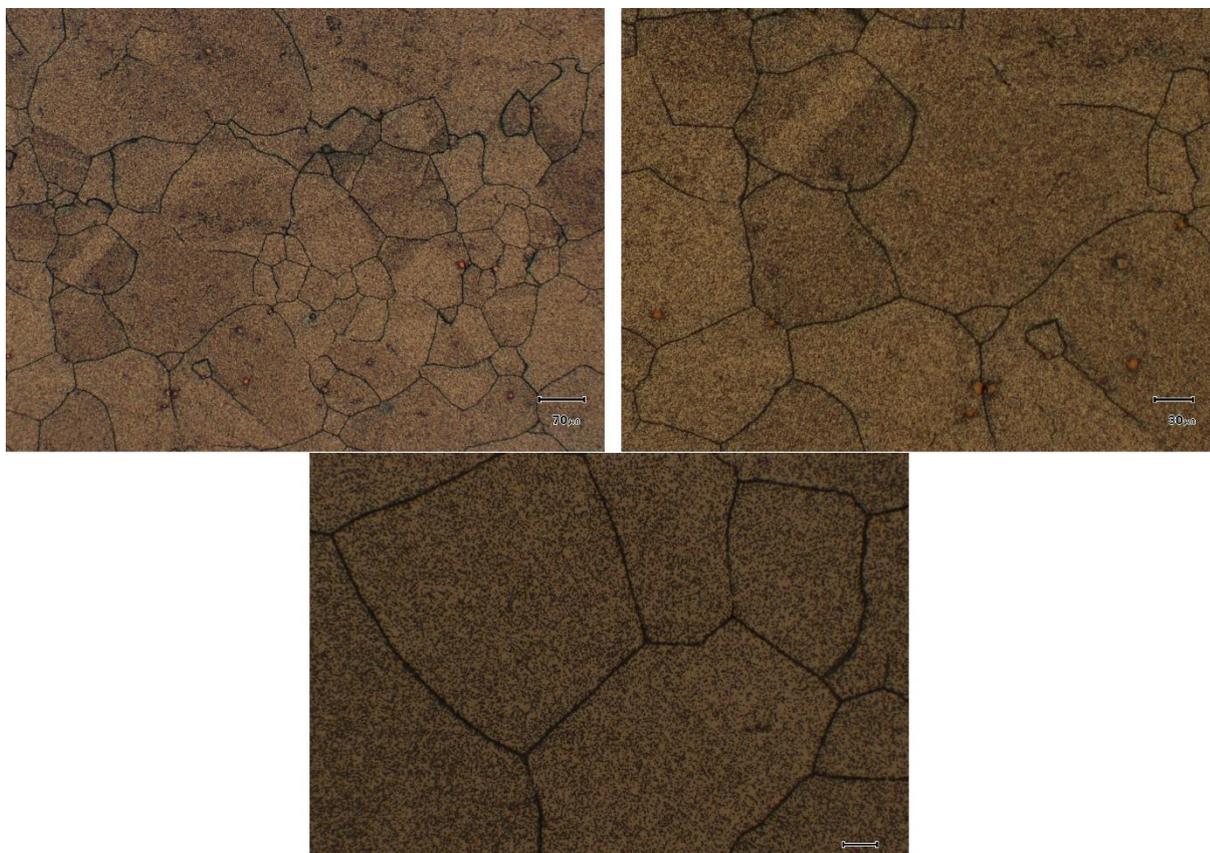
Svařitelnost obou slitin je zaručena, bez předehřevu. Díky obsahu korozivzdorných prvků, jako je chrom, je tepelně ovlivněná oblast i svarový spoj schopný odolávat lokální korozi. Oblast aplikace obou slitin je podobná. Nicméně slitina Hastelloy má lepší chemickou odolnost vůči vlivům organických i anorganických kyselin, solí i mořské vodě.

5 Vybrané superslitiny niklu odolávající oxidačnímu prostředí

Spalovací turbíny a motory se skládají z různých částí, které jsou různě tepelně ovlivněné a namáhané. A právě mechanické zatížení hraje významnou roli v návrhu materiálů použitých v konkrétní části turbíny a pro konkrétní součást. Není vůbec ekonomické používat drahé materiály s vysokou odolností vůči creepu a únavě za vysokých teplot, pokud daná součást není mechanicky nebo tlakově zatěžována a funkčnost plní pouze staticky (například raketový plášť, skříň nebo lopatky rozváděcího statorového kola). Naopak pro spalovací komory nebo lopatky rotoru, které jsou při provozu extrémně namáhány, je třeba využívat vysokopevnostní materiály, které toto zatížení dokáží vydržet, jako je slitina **Waspaloy**.

Jedná se o austenitickou vytvrzovatelnou superslitinu z tvrzeného niklu a chromu, která nabízí vynikající odolnost proti vysokým teplotám a oxidaci. [24] Skládá se z 58 % Ni, 19,5 % Cr, 13,5 % Co, 4,25 % Mo, 3 % Ti a 1,4 % Al. Po odlití a rozpouštěcím žíhání je slitina vytvrzována za teploty 650 °C kvůli fázi Ni_3TiAl . [2] Díky tomuto tepelnému zpracování a přidavku hliníku a titanu má slitina Waspaloy vynikající pevnost při teplotách do 650 °C. Proto je vytvrzována za této teploty, aby při provozu byly zaručeny mechanické vlastnosti dané výrobcem.

Slitina Waspaloy vyniká svou odolností proti creepu až do teploty 930 °C a odolností proti oxidaci až do teploty 1000 °C, čímž se stává vhodnou pro součásti spalovacích turbín a mimo jiné také pro ventily pístových spalovacích motorů. Při pokojové teplotě je hodnota její meze pevnosti R_m na 1300 MPa a zaručená hodnota meze pevnosti při tečení R_{TPt} při 690 – 760 °C po dobu 1000 h je až 450 MPa. [2] Tyto skvělé vlastnosti jsou s výhodou využívány pro aplikace v letecké technice, například jako součásti draků letadel a raketové systémy, kompresory, kotouče rotorů, hřídele, spojovací prvky, těsnění a distanční vložky.



Obr. 13: Mikrostruktura slitiny Waspaloy s různým přiblížením [25].

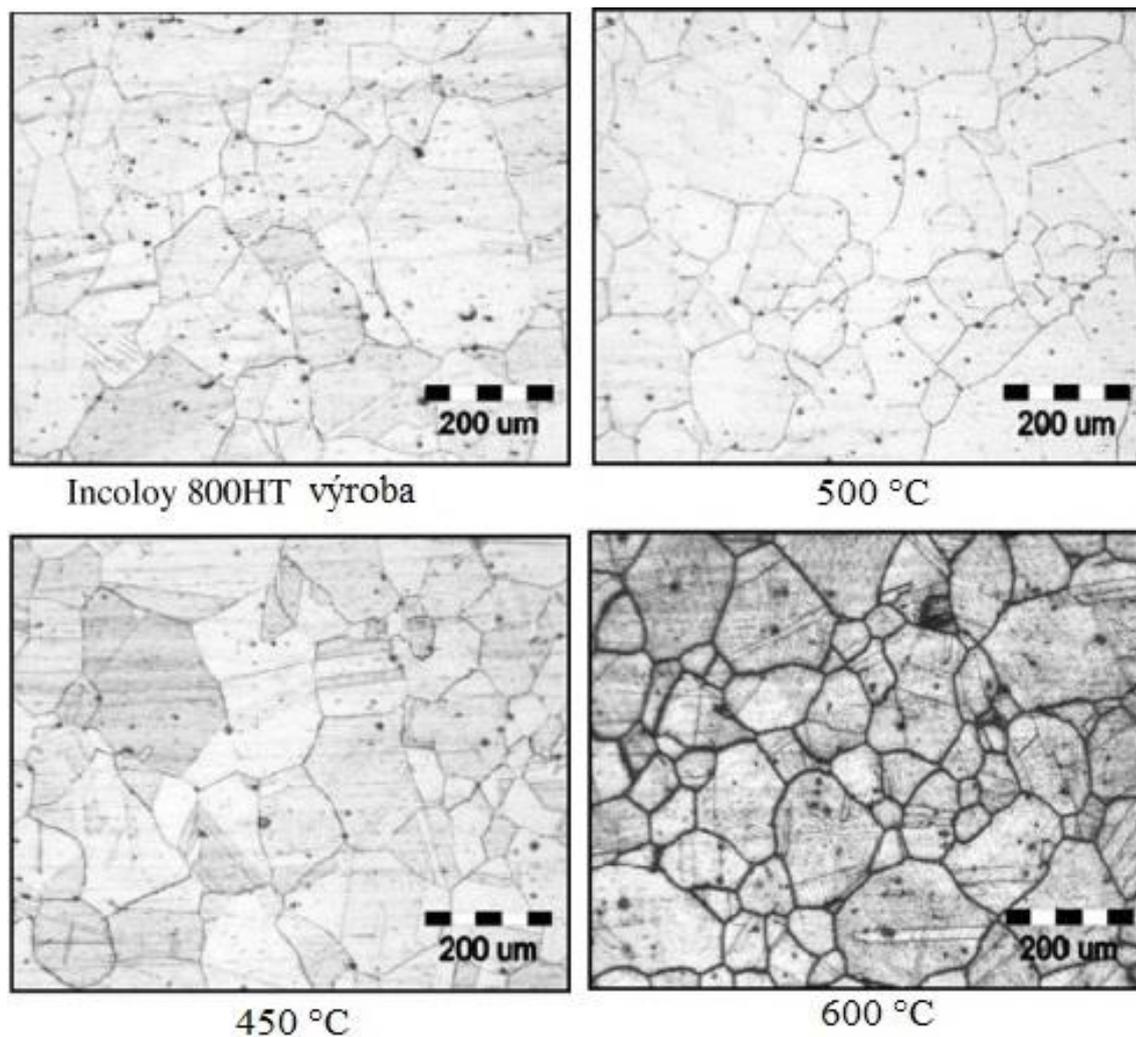
Prostředí o vysoké teplotě za spolupůsobení koroze se nevyskytuje pouze u motorů a turbín. Na úplném počátku výroby těchto dílů a jejich součástí jsou vstupní suroviny, které vznikají většinou chemickou reakcí. K tomuto odvětví se váže další průmysl, petrochemický. Ten je esenciální pro výrobu samotného spalovaného média v turbínách. A nakonec, naprosté většině vyrobených součástí následuje tepelné zpracování, které se odehrává v příslušných zařízeních, která jsou pro tento obor nezbytná. Všechna tato odvětví se odehrávají v přítomnosti, někdy až extrémně, vysoké teploty, oxidačního prostředí, nauhličujících plynů nebo za procesu nitridace. Avšak zatížení působící na materiál je nízké. Přesně v těchto místech se skvěle uplatňuje slitina niklu, železa a chromu s názvem **INCOLOY Alloy 800HT**.

Tab. 4: Mechanické vlastnosti slitiny INCOLOY Alloy 800HT [24].

MECHANICKÉ A FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI	21,1°C	537,8°C	649°C	760°C	871°C	982°C
Maximální pevnost v tahu /MPa	530,9	437,8	384	222,7	128,2	70,3
0,2% mez kluzu /MPa	199,9	113,8	102	99,3	80	61,4
Min. tečení 0,0001% za hod.	-	-	-	41,4	24,8	7,2
Pevnost při přetržení 10 000 hod.	-	-	-	50,3	24,1	8,3

V tabulce 4 jsou znázorněny vybrané mechanické vlastnosti slitiny Alloy 800HT v závislosti na teplotě. Je vidět, že s rostoucí teplotou od 650 °C vlastnosti rapidně klesají. Tato slitina tedy není stavěna na vysoké teploty se zatížením. Avšak například v potrubí přehříváčů a ohřívačů jaderných elektráren, tepelných výměníků nebo průmyslových pecích může proudit vysoce přehřátá pára nebo spaliny o teplotě stovek stupňů Celsia tímto materiálem, aniž by ho jakkoli poškodily. A přesně v těchto aplikacích je slitina INCOLOY Alloy 800HT skvělým materiálem, který vyhovuje potřebám těchto odvětví i vzhledem k ekonomické únosnosti jeho výroby.

Mikrostruktura této slitiny je zobrazena na obrázku 14. Jedná se o výrobní stav a následně stav po oxidační expozici při různých teplotách. Při teplotě 450 °C, respektive 500 a 600 °C jsou stále jasně zřetelné hranice zrn. Z toho vyplývá, že tato slitina si zachovává své vlastnosti i po dlouhodobém působení vyšších teplot, což odpovídá teorii i oblasti využití.



Obr. 14: Mikrostruktura slitiny INCOLOY Alloy 800HT po oxidační expozici po dobu 1680 h [27].

6 Závěr

Superslitiny, jakožto materiály odolávající extrémním podmínkám vysokých teplot a zatížení, se staly nepostradatelnou součástí v konstrukci proudových a raketových motorů a energetických zařízení. Díky těmto materiálům se pracovní teplota lopatek proudového motoru letadla zvýšila v průměru o 300 °C za posledních 15 let! To přináší značné benefity v efektivitě pracovního cyklu a spotřeby paliva motoru. Struktura také prošla významnou transformací. Počátky výroby byly převážně v konvenčním odlévání, přes přesné lití s usměrněnou krystalizací až po dnešní převažující monokrystalické struktury, kdy došlo k nárůstu creepové odolnosti až o 50 %. Monokrystalická struktura vyniká značným nárůstem únavové a pevnostní odolnosti, avšak za cenu vysokých ekonomických nároků na výrobu pro dosažení požadovaných vlastností a kvality součástí.

Výsledek mého kritického srovnání v závěrečných kapitolách je, že strukturu zpevněnou karbidickými částicemi, kterou je například slitina Hastelloy X, je možno žíhat na daleko vyšší teploty, díky kterým se také posouvá maximální provozní teplota. Tím se také zvyšuje creepová odolnost daného materiálu. Při takto vysokých teplotách již ale značně hrubne zrno matrice a některé částice se začínají rozpouštět v základní matici. Další negativum těchto teplot je samozřejmě dražší výrobní provoz, který ve finále zvyšuje cenu součástí. Oproti tomu slitina NIMONIC Alloy 80A je zpevněna γ' fází. V důsledku absence karbidotvorných prvků jsou žíhací teploty daleko nižší, protože zpevňující fáze by se začala při vyšších teplotách rozpouštět v základní matici. Avšak nedojde k podstatnému zhrubnutí zrna při tepelném zpracování a samotný proces je finančně méně náročný. V případě srovnání slitin INCOLOY Alloy 800HT a Waspaloy jsem došel k závěru, že pokud jde o hledisko silového zatížení dané slitiny (při současném tepelném zatížení působící na obě slitiny), tak žádný speciální parametr nepředurčuje jednu nebo druhou slitinu k aplikaci při výraznějším zatížení. Samozřejmě směrodatné jsou mechanické vlastnosti zaručené výrobcem a výrobní cena, od čehož se odvíjí kvalita materiálu. Jinak ale při výběru materiálu žádný faktor z hlediska tepelného zpracování, obsahu prvků nebo mikrostruktury nehraje významnou roli.

Nevyhnutelný budoucí rozvoj průmyslu, dopravy (osobní i nákladní), ale především orbitální a meziplanetární dopravy a s tím související výzkum vesmíru je závislý na dalším rozvoji a zdokonalování těchto materiálů. A s případnou klesající cenou výroby a náročností celého procesu se očekává expanze těchto materiálů i do dalších oblastí průmyslu a jejich zdokonalování.

7 Seznam použitých zdrojů

- [1] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [2] PILOUS, Václav a Vladimír KUDĚLKA. *Nikl a slitiny niklu - superslitiny niklu*. Brno: TESIYO, 2017. ISBN 978-80-87102-16-9.
- [3] SPARROW, Giles. *Nickel: the Elements*. New York: Marshall Cavendish Corporation, 2005. ISBN 0-7614-1811-3. [cit. 3. 3. 2022] Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=lgIp8ZTaYXAC&printsec=frontcover&dq=Nickel+the+elements+G.+Sparrow&hl=cs&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (3. 3. 2022)
- [4] ENGELS, Siegfried a Alois NOWAK. *Chemické prvky - historie a současnost*. Přeložil Lubor JENŠOVSKÝ. Praha: SNTL, 1977. Řada chemické literatury.
- [5] Nickel. *British Geological Survey: Minerals UK* [online]. 2022, 2008 [cit. 2022-03-03]. Dostupné z: https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/nickel_profile.pdf
- [6] MICHNA, Štefan a Lenka MICHNOVÁ. *Neželezné kovy*. Děčín: Štefan Michna, Lenka Michnová, 2014. ISBN 978-80-260-7132-7.
- [7] MÍŠEK, Bohumil. *Konstrukční materiály*. Brno: TESIYO, 2018. ISBN 978-80-87102-20-6.
- [8] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-600-1.
- [9] PÍŠEK, František, Ladislav JENÍČEK, Přemysl RYŠ a Mojmír CENEK. *Nauka o materiálu I: nauka o kovech. 3. svazek, Neželezné kovy*. Druhé rozšířené a zcela přepracované vydání. Praha: Academia, nakladatelství Československé akademie věd, 1973.
- [10] SILBERNAGEL, Arnošt. *Nauka o kovech pro střední průmyslové školy hutnické*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1979.
- [11] SIMS, Ch. T. a W. C. HAGEL. *The Superalloys: Vital high temperature gas turbine materials for aerospace and industrial power*. New York: Wiley, 1972. General Electric Company. ISBN 0471792071 9780471792079.
- [12] NICKEL, H. *High temperature – High Pressures*. 1976.
- [13] JONŠTA, Zdeněk. *Žárupevné oceli a slitiny*. V Žilině: ZUSI, 2002. ISBN 80-968605-6-9.
- [14] SCHUBERT, F. *Hochtemperaturwerkstoffe für den Receiver des Solar Systems*. Studie für die DFVLR, 1978.
- [15] DURAND-CHARRE, Madeleine. *The microstructure of superalloys*. Boca Raton: CRC Press, c1997. ISBN 90-5699-097-7.
- [16] Žárupzdorné oceli a žárupzdorné niklové slitiny. *TECHportal* [online]. 1997 [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <https://www.techportal.cz/>
- [17] DONACHIE, Matthew J. a Stephen James DONACHIE. *Superalloys: a technical guide*. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 2002. ISBN 0-87170-749-7.
- [18] DAVIS, J. R. *ASM speciality handbook: Nickel, cobalt, and their alloys*. Materials Park: ASM International, 2000. ISBN 978-0-87170-685-0.
- [19] HEUBNER, Ulrich, Ulrich BRILL, Theo HOFFMANN, Rolf KIRCHHEINER, Jutta KLÖWER, Reiner KÖCHER, Manfred ROCKEL a Frederick WHITE. *Nickel alloys*. Boca Raton: CRC Press, 2018. Mechanical engineering. ISBN 978-0-8247-0440-7.

- [20] BELAN, J. *Vplyv pracovných podmienok motora DV-2 na štruktúru turbínových lopatek*. Žilina, 2002. KMI, ŽU Žilina. Vedoucí dizertační práce J. Skočovský.
- [21] Nickel. *Battery Industry* [online]. 2022 [cit. 2022-03-03]. Dostupné z: <https://batteryindustry.tech/the-importance-of-class-one-nickel-for-the-ev-markets/>
- [22] Významná světová naleziště niklových rud k roku 2006. *British Geological Survey: Minerals UK* [online]. 2022 [cit. 2022-03-03]. Dostupné z: https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/nickel_profile.pdf
- [23] FORET, Rudolf. *Mechanické vlastnosti II předmětu BUM (Úvod do materiálůvých věd a inženýrství)* [online]. Brno [cit. 2022-04-06]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/index.php/cs/studium/podklady-pro-vyuku-letni-semestr>. Přednáška předmětu BUM. VUT FSI.
- [24] Slitiny niklu pro použití v letectví a kosmonautice. *NeoNickel* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://www.neonickel.com/cs/>
- [25] Příprava a hodnocení metalografických vzorků. *UMVI FSI VUT* [online]. Brno, 2012 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <http://imse.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/phmv/index.php>
- [26] MAKUCH, N., M. KULKA a A. PIASECKI. The effects of chemical composition of Nimonic 80A-alloy on the microstructure and properties of gas-borided layer. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **276**(252), 440-455 [cit. 2022-04-16]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2015.06.031
- [27] FULGER, Manuela, Maria MIHALACHE, Dumitru OHAI, Stefan FULGER a Serban Constantin VALECA. Analyses of oxide films grown on AISI 304L stainless steel and Incoloy 800HT exposed to supercritical water environment. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2011, **415**(2), 147-157 [cit. 2022-04-17]. ISSN 00223115. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnucmat.2011.05.007