

# **SUPERALIAJE**

## *Note de curs (traduceri selective)*

Prof.univ.dr.ing. Leandru-Gheorghe BUJOREANU  
Asist.univ.dr.ing. Mihai POPA

**2023**

## 1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A SUPERALIAJELOR

|       |                                                                                                                            |     |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.    | CARACTERIZAREA GENERALĂ A SUPERALIAJELOR                                                                                   | 1   |
| 1.1   | Definiția superaliajelor                                                                                                   | 1   |
| 1.2   | Mecanisme caracteristice                                                                                                   | 2   |
| 1.2.1 | Ruperea prin fluaj/tensiune                                                                                                | 2   |
| 1.2.2 | Instabilitățile metalurgice                                                                                                | 4   |
| 1.2.3 | Mecanisme de durificare                                                                                                    | 5   |
| 1.3   | Clasificarea superaliajelor                                                                                                | 12  |
| 1.3.1 | Superaliaje pe bază de fier                                                                                                | 12  |
| 1.3.2 | Superaliaje pe bază de cobalt                                                                                              | 14  |
| 1.3.3 | Superaliaje pe bază de nichel                                                                                              | 15  |
| 1.3.4 | Superaliaje durificate prin dispersie de oxizi                                                                             | 18  |
| 2.    | MICROSTRUCTURA SUPERALIAJELOR                                                                                              | 19  |
| 2.1   | Faze și structuri ale superaliajelor                                                                                       | 19  |
| 2.2   | Evoluția microstructurii                                                                                                   | 21  |
| 2.3   | Efectele microstructurii anterioare asupra proprietăților                                                                  | 22  |
| 2.4   | Efecte de prelucrare                                                                                                       | 27  |
| 3     | PROPRIETĂȚILE SUPERALIAJELOR                                                                                               | 33  |
| 3.1   | Proprietăți fizice                                                                                                         | 33  |
| 3.2   | Proprietăți mecanice                                                                                                       | 37  |
| 3.2.1 | Proprietăți la tracțiune                                                                                                   | 37  |
| 3.2.2 | Ruperea prin fluaj/ tensiune                                                                                               | 41  |
| 3.2.3 | Rezistența la oboseală                                                                                                     | 45  |
| 3.2.4 | Rezistența la coroziune/oxidare                                                                                            | 48  |
| 4.    | METALURGIA FIZICĂ A SUPERALIAJELOR PE BAZĂ DE NICHEL                                                                       | 50  |
| 4.1   | Relația compoziție-microstructură la superaliajele pe bază de nichel                                                       | 50  |
| 4.1.1 | Faza CFC                                                                                                                   | 51  |
| 4.1.2 | Faza $\gamma'$                                                                                                             | 58  |
| 4.1.3 | Alte faze                                                                                                                  | 63  |
| 4.2   | Defecte în nichel și superaliajele pe bază de nichel                                                                       | 68  |
| 4.2.1 | Defecte în faza $\gamma$                                                                                                   | 68  |
| 4.2.2 | Defecte în faza $\gamma'$                                                                                                  | 78  |
| 4.3   | Efecte durificatoare în superaliajele pe bază de nichel                                                                    | 85  |
| 4.3.1 | Durificarea prin particule de fază $\gamma'$                                                                               | 85  |
| 4.3.2 | Dependța durificării de temperatură la superaliajele pe bază de nichel                                                     | 90  |
| 4.3.3 | Efecte anormale de curgere la superaliajele pe bază de nichel durificate prin precipitarea de fază $\gamma'$               | 93  |
| 4.4   | Comportarea la fluaj a superaliajelor pe bază de nichel                                                                    | 97  |
| 4.4.1 | Comportarea la fluaj a nichelului                                                                                          | 97  |
| 4.4.2 | Durificarea la fluaj a superaliajelor pe bază de nichel durificate prin alierea soluției solide                            | 102 |
| 4.4.3 | Durificarea la fluaj a superaliajelor pe bază de nichel durificate prin călirea de punere în soluție urmată de precipitare | 106 |
| 5     | APLICAȚIILE SUPERALIAJELOR                                                                                                 | 111 |
| 5.1   | Aplicații tip disc de turbină pentru temperaturi ridicate                                                                  | 111 |
| 5.1.1 | Prelucrarea discurilor de turbină                                                                                          | 112 |
| 5.1.2 | Compoziția, microstructura și proprietățile discurilor de turbină                                                          | 121 |
| 5.2   | Aplicații tip arzător                                                                                                      | 126 |

## SUPERALIAJE - Note de curs

|         |                                                                               |     |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3     | Aplicații tip lame de turbină                                                 | 127 |
| 5.4     | Aplicații criogenice                                                          | 128 |
| 5.5     | Aplicații aerospațiale                                                        | 132 |
| 5.6     | Aplicații tip motoare cu reacție                                              | 133 |
| 5.7     | Superaliaje monocristaline pentru lame de turbine                             | 135 |
| 5.7.1   | Prelucrarea lamelor de turbină prin turnare cu model fuzibil                  | 135 |
| 5.7.1.1 | Practica turnării cu model fuzibil: solidificarea direcțională                | 136 |
| 5.7.1.2 | Analiza transferului de căldură în timpul solidificării direcționale          | 145 |
| 5.7.1.3 | Formarea defectelor în timpul solidificării direcționale                      | 150 |
| 5.7.1.4 | Influența condițiilor de prelucrare asupra dimensiunii structurii dendritice  | 155 |
| 5.7.2   | Optimizarea chimiei superaliajelor monocristaline                             | 157 |
| 5.7.3   | Comportarea mecanică a superaliajelor monocristaline                          | 164 |
| 5.7.3.1 | Comportarea la fluaj                                                          | 165 |
| 5.7.3.2 | Comportarea la oboseală                                                       | 179 |
| 5.7.4   | Proiectarea mărimii și formei lamelor de turbină                              | 189 |
| 5.7.4.1 | Estimarea lungimii lamelor de turbină                                         | 189 |
| 5.7.4.2 | Alegerea razei medii a lamelor de turbină                                     | 193 |
| 5.7.4.3 | Estimarea unghiului de ieșire din secțiunea transversală a lamelor de turbină | 194 |
| 6       | ROLUL ACOPERIRILOR ÎN PROTECȚIA SUPERALIAJELOR                                | 210 |
| 6.1     | Introducere                                                                   | 210 |
| 6.2     | Procesul de depunere a straturilor pe superaliaje                             | 213 |
| 6.2.1   | Depunerea fizică de vapori cu fascicul de electroni                           | 213 |
| 6.2.2   | Pulverizarea în jet de plasmă                                                 | 216 |
| 6.2.3   | Tratamentele termochimice în mediu solid și metodele de depunere de vapori    | 219 |
| 6.3     | Învelișuri tip barieră termică (TBC)                                          | 222 |
| 6.3.1   | Cuantificarea efectului de izolare                                            | 222 |
| 6.3.2   | Alegere stratului ceramic pentru TBC                                          | 223 |
| 6.3.3   | Factori care controlează conductivitatea termică a stratului ceramic          | 227 |
| 6.4     | Straturi de depunere                                                          | 230 |
| 6.4.1   | Noțiuni generale                                                              | 230 |
| 6.4.2   | Comportarea la oxidare a straturilor de depunere pe bază de Ni                | 232 |
| 6.4.3   | Proprietățile mecanice ale superaliajelor învelite cu straturi de depunere    | 234 |

## 1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A SUPERALIAJELOR

### 1.1 Definiția superaliajelor

Un superaliaj reprezintă un aliaj pe bază de metale din grupa VIII A, dezvoltat pentru funcționarea la temperaturi înalte, în condițiile asigurării:

- ☐ unor tensiuni mecanice ridicate;
- ☐ unei înalte stabilități superficiale.

Termenul de superaliaj a fost utilizat imediat după cel de-al doilea Război Mondial, pentru a descrie un grup de aliaje utilizate la turbocompresoare și motoare de tip turbină, cărora li se impunea o performanță ridicată la temperaturi înalte.

Aceste materiale constau din aliaje:

- pe bază de Fe, Ni, Co (și Cr);
- cu diverse cantități de W, V, Ta, Nb, Ti, Al;
- la care se pot adăuga mici cantități de B, Zr, Hf care măresc rezistența la fluaj și ductilitatea prin finisarea granulației.

În superaliaje, carbonul este prezent în cantități relativ mici:

- ❖ sub 0,03 % la superaliajele pe bază de Ni și Fe;
- ❖ puțin mai mari la superaliajele pe bază de Co care se durifică prin formarea de carburi.

Cele mai importante proprietăți ale superaliajelor sunt:

- (i) rezistența la expunere îndelungată la temperaturi mai mari de 650 °C;
- (ii) rezistența la coroziune și eroziune la cald.

Principalele clase de superaliaje sunt:

- ❖ Superaliaje pe bază de Fe care conțin Cr și Ni;
- ❖ Superaliaje complexe de tip Fe-Ni-Cr-Co;
- ❖ Superaliaje pe bază de Co, durificate prin carburi;
- ❖ Superaliaje pe bază de Ni durificate prin călire punere în soluție;
- ❖ Superaliaje pe bază de Ni durificate prin precipitare sau dispersie.

Pentru funcționarea la temperaturi foarte înalte, au fost testate: metalele refractare din grupele V (V, Nb, Ta) și VI (Cr, Mo, W) materialele ceramice și aliajele pe bază de titan.

*Metalele refractare* prezintă rezistență scăzută la oxidare → sunt limitate numai la utilizarea în medii neoxidante.

*Materialele ceramice* nu posedă suficientă rezistență la șoc (reziliență), ceea ce le conferă o aplicabilitate foarte limitată.

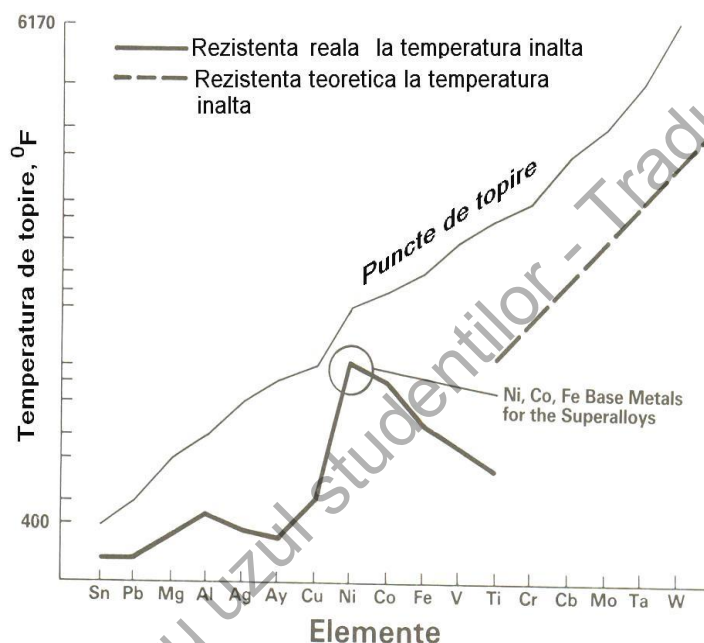


*Aliajele pe bază de titan* nu pot fi utilizate la temperaturi înalte din cauza afinității lor foarte ridicate pentru elementele interstițiale și a rezistenței scăzute la fluaj.

În aceste condiții, singurele care îndeplinesc condițiile de rezistență și temperatură rămân superaliajele.

## 1.2 Mecanisme caracteristice

Rezistența la temperaturi ridicate a metalelor este similară cu comportarea lor la topire (**Fig.1.1**): cu cât este mai mare temperatura de topire cu atât mai ridicată este rezistența lor la temperaturi înalte. Puține metale se abat de la această regula, excepția notabilă constituind-o titanul.



**Fig 1.1** Dependența rezistenței la temperaturi înalte de comportarea la topire a metalelor uzuale [1]

### 1.2.1 Ruperea prin fluaj/tensiune

Se știe că, în timpul funcționării la temperaturi înalte, durata de viață a unui component metalic, supus la sarcini statice sau dinamice, este limitată. Pe de altă parte, durata de viață la temperaturi mai reduse, este nelimitată în condiții statice, dacă nu există un mediu coroziv și dacă sarcinile aplicate nu depășesc limita de curgere a materialului.

Deformația care apare la temperaturi ridicate, în condițiile aplicării sarcinii în regim static, se numește fluaj. După o anumită perioadă de timp, fluajul duce la rupere care se mai cheamă și rupere prin fluaj / tensiune. Acest tip de rupere poate apare pe un interval larg de temperaturi.

Fluajul apare în general la temperaturi puțin mai mari decât cea de recristalizare, unde sunt create condițiile ca atomii să aibă suficientă mobilitate pentru a permite rearanjarea, în timp, a structurii.

Comportarea la temperatură înaltă a unei piese nu este limitată de rezistența la curgere. Rezistența mecanică devine limitată de fluaj și se determină pentru fiecare material în parte pe baza unor caracteristici individuale.

În afară de fluaj și de rupere sub tensiune, o piesă se poate rupe și din alte motive, cum ar fi:

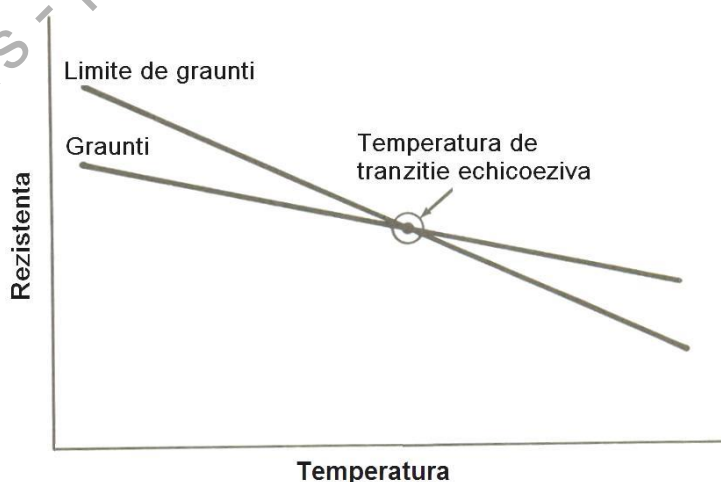
- ☐ oboseală la numere mari de cicluri;
- ☐ oboseala la numere mici de cicluri;
- ☐ oboseală termică;
- ☐ suprasarcină de tensiune mecanică sau combinații ale acestor condiții.

Însă, cea care face diferența între condițiile de temperatură înaltă și condițiile de temperatură joasă este ruperea prin fluaj / tensiune.

Premisa producerii ruperii prin fluaj / tensiune este trecerea de la ruperea intragranulară (transgranulară = prin interiorul grăunților cristalini) la cea intergranulară (printre grăunți, de-a lungul limitelor acestora).

La temperatură scăzută, regiunile limitelor de grăunți au rezistență mai ridicată decât grăunții cristalini, ruperea se produce intragranular (intracristalin). Odată cu creșterea temperaturii, rezistența mecanică a limitelor de grăunți scade și devine mai redusă decât cea a grăunților cristalini. Atunci ruperea se produce intergranular (intercristalin).

Temperatură la care se produce tranziția între cele două moduri de rupere se numește temperatura de tranziție echicoezivă, ilustrată în **Fig.1.2**.



**Fig 1.2 Determinarea temperaturii de tranziție echicoezivă [1]**

La această temperatură, rezistența mecanică a grăunților cristalini devine egală cu rezistența mecanică a limitelor de grăunți. Temperatura de tranziție echicoezivă depinde de durata de expunere și de valoarea tensiunii aplicate. Pentru fiecare combinație de tensiune și rezistență la rupere există o temperatură peste care orice rupere sub tensiune va fi intergranulară (intercristalină).

### 1.2.2 Instabilitățile metalurgice

Sarcinile aplicate, durata expunerii, temperatura și mediul ambiant pot interacționa pentru a modifica structura metalografică a unui superaliaj cauzând așa numitele instabilități metalurgice. Cel mai bun mod de descriere a instabilităților metalurgice se bazează pe influența acestora asupra comportamentului de rupere sub tensiune.

Scăderea bruscă a vitezei de deformare indică apariția ruperii premature în urma apariției unei instabilități metalurgice, ca de exemplu la monocristalele de CMSX-4 orientate după  $\langle 001 \rangle$ .

Instabilitățile metalurgice sunt în general asociate cu următoarele fenomene:

- îmbătrânirea (precipitarea de fază);
- supraîmbătrânirea (coalescența și formarea grăunților grosolani);
- descompunerea de fază (asociată cu formarea de carburi, boruri și nitruri);
- precipitarea de faze intermetalice;
- tranziții ordine-dezordine;
- oxidare internă;
- coroziune sub tensiune.

Una dintre instabilitățile metalurgice caracteristice superaliajelor se referă la descompunerea carburilor.

Deși temperatura și tensiunea afectează atât carburile din interiorul grăunților cât și cele dispuse de-a lungul limitelor de grăunți, efectul carburilor dispuse de-a lungul limitelor de grăunți reprezintă unul dintre factorii semnificativi de influențare a comportamentului la rupere prin fluaj.

Morfologia limitelor de grăunți constituie o caracteristică importantă pentru determinarea proprietăților la temperatură înaltă. În general, prezența carburilor de-a lungul limitelor de grăunți acționează ca elemente de durificare însă modificarea formei sau distribuției carburilor poate duce la degradarea proprietăților.

Carburile aciculare, dispuse de-a lungul limitelor de grăunți, nu acționează ca și concentratori de tensiune însă tind să reducă rezistența la șoc (reziliența).

Pe de altă parte, prezența unor pelicule continue de carburi contribuie la diminuarea drastică a comportării la rupere sub tensiune.

Carburile din superaliaje pot fi de tip  $MC$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  sau  $Cr_7C_3$ .  $M$  reprezintă un element carburigen, care este în general Ti, dar poate fi și Mo, Nb, V, Zr sau Ta (aparținând grupelor IVB - VIIB, din Tabelul periodic).

Prin intermediul unei prelucrări metalurgice corespunzătoare și a tratamentelor termice se urmărește păstrarea acestor carburi, de-a lungul limitelor de grăunți, sub formă de particule discontinue.

Pe de altă parte, există situații când dispunerea sub formă de pelicule continue sau de carburi celulare fine, diminuează ductilitatea și rezistența la rupere.

### 1.2.3 Mecanisme de durificare

Printre mecanismele de durificare ale superaliajelor se numără:

- ❖ durificarea soluției solide  $\gamma$
- ❖ creșterea volumului de precipitate  $\gamma'$  și  $\gamma''$
- ❖ durificarea dispersă a soluției solide  $\gamma$
- ❖ formarea minimală a fazelor Laves și a fazelor  $\sigma$  și  $\mu$
- ❖ controlul carburilor pentru a împiedica formarea: (i) zonelor săracite, (ii) a filmelor de  $M_{23}C_6$  dispuse de-a lungul limitelor de grăunți și (iii) a carburilor  $M_6C$

**a – Durificarea soluției solide** este efectul dizolvării unui element de aliere în matricea metalică astfel încât se formează o soluție solidă cu rezistență superioară.

**b – Precipitarea fazelor intermetalice din soluția solidă** reprezintă cel mai eficace mecanism de durificare. La început se formează o soluție solidă suprasaturată, prin răcire rapidă, din care se precipită ulterior excesul de solvit. În cazul superaliajelor pe bază de nichel, una dintre fazele intermetalice precipitate este  $\gamma'$ , cu formula stoechiometrică  $Ni_3(Al, Ti)$ .

Precipitate de tip  $\gamma'$  se formează în sistemele ternare Ni-Cr-Al, **Fig.1.3** și Ni-Cr-Ti, **Fig.1.4**.

În sistemul Ni-Cr-Al faza  $\gamma'$  este  $Ni_3Al$  și se formează în condiții de echilibru termodinamic.

În sistemul Ni-Cr-Ti faza  $\gamma'$  este  $Ni_3Ti$  și se formează numai atunci când sunt depășite limitele de solubilitate.

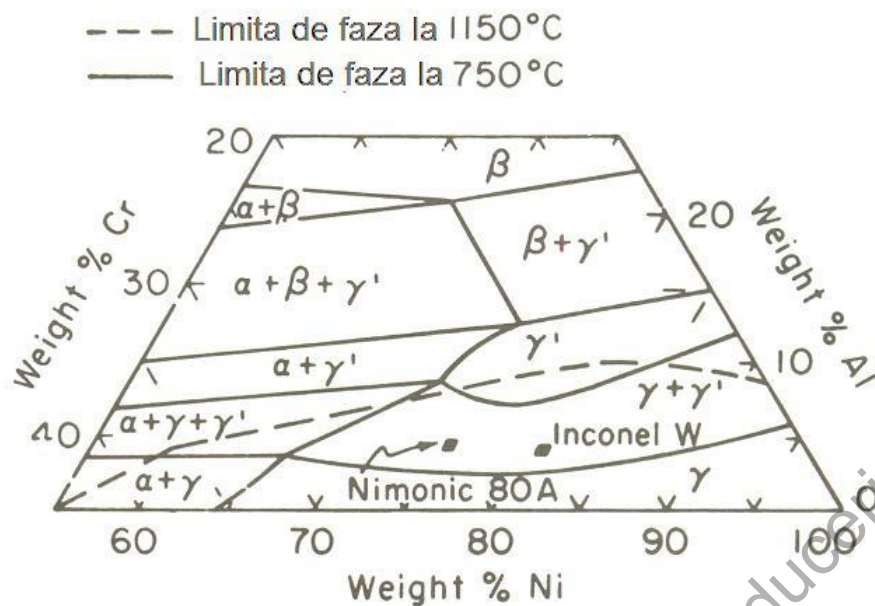


Fig.1.3 Secțiune izotermă în diagrama ternară Ni-Cr-Al, porțiunea bogată în Ni [1]

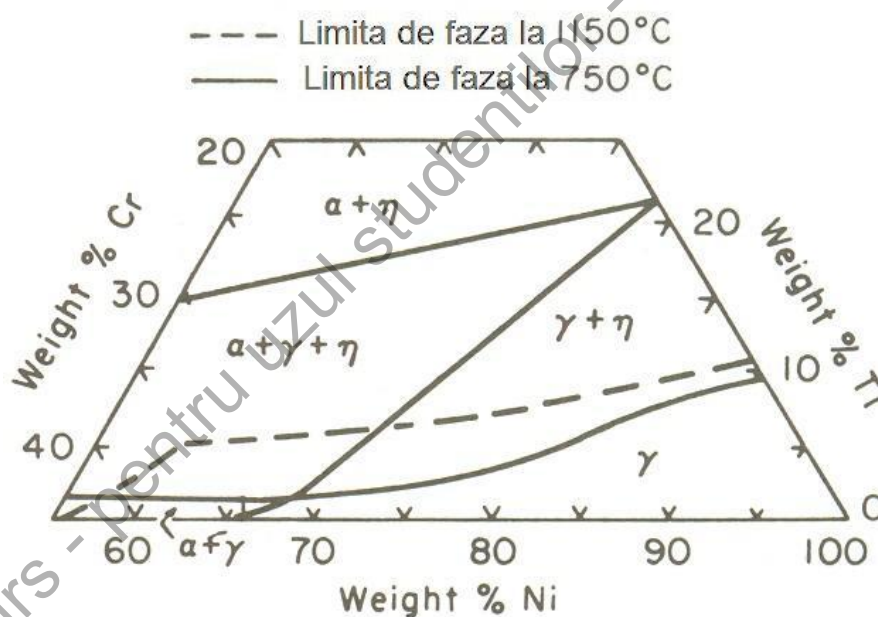
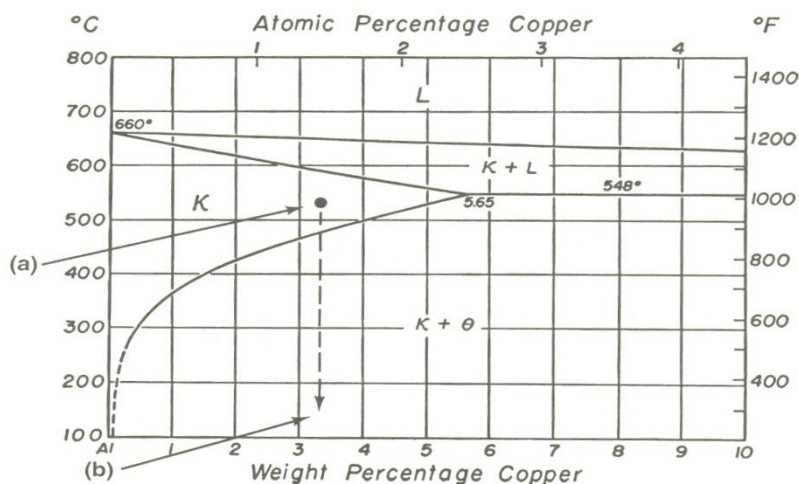


Fig.1.4 Secțiune izotermă în diagrama ternară Ni-Cr-Ti, porțiunea bogată în Ni [1]

Pentru ilustrarea conceptelor de soluție solidă suprasaturată și de precipitat, în **Fig.1.5** se prezintă o regiune din diagrama binară Al-Cu. Se consideră că în punctul (a) există o soluție solidă, K, de 3,5 % Cu dizolvat în Al. După răcire rapidă, soluția solidă cu 3,5 % Cu este adusă până la temperatura camerei, în punctul (b). Dar, în mod normal, la temperatura camerei, K nu poate dizolva decât cca. 0,1 % Cu, în condiții de echilibru termodinamic. Diferența de aproximativ 3,4 % Cu va precipita în timpul îmbătrânirii la temperatură intermediară.



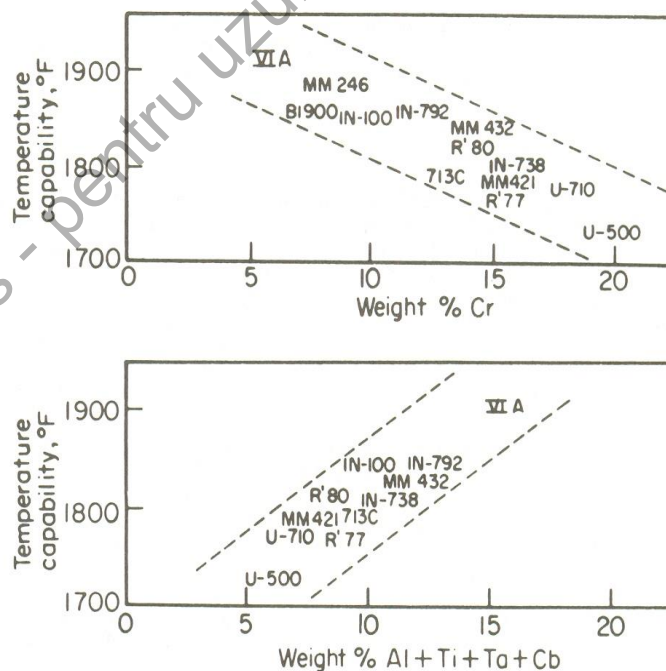
**Fig.1.5 Ilustrarea conceptelor de soluție solidă suprasaturată și de precipitat în sistemul Al-Cu [1]**

Cum formarea de  $\gamma'$  produce durificarea superaliajelor pe bază de Ni, înseamnă că creșterea volumului de precipitat îmbunătățește comportarea la temperaturi înalte.

Prin urmare, creșterea cantităților de Al și Ti, în superaliajele pe bază de Ni, duce la creșterea rezistenței la temperaturi înalte.

Pe de altă parte, creșterea volumului de Cr – care este foarte util pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune și oxidare – duce la scăderea rezistenței la temperaturi înalte.

Toate aceste efecte sunt sintetizate în **Fig.1.6**.



**Fig.1.6 Efectul aditivilor de Cr și de Al+Ti+Ta+Nb, asupra rezistenței la temperaturi înalte a unor superaliaje pe bază de Ni [1]**

Efectul reducerii rezistenței la temperaturi înalte, odată cu creșterea cantității de Cr, se explică prin scăderea stabilității fazei  $\gamma'$ , care însoțește variația respectivă.

Un alt precipitat cu efect durificator, care se formează în superaliajele pe bază de Ni este  $\gamma''$ , cu formula stoechiometrică  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ . Această fază are structura tetragonală cu volum centrat (tvc), diferită de structura cubică cu fețe centrate (cfc) ale fazei  $\gamma'$  sau austenitei. Câteva exemple de superaliaje pe bază de Ni, care conțin importante cantități de Fe și 2-6 % Nb sunt mărcile Inconel 718 (cel mai larg utilizat), Inconel 706, Rene'62 și Udimet630.

**c – Durificarea prin dispersie** presupune prezența unei faze dispersate, în locul sau împreună cu fazele precipitate. Fazele dispersate, cum ar fi oxidul de ytriu sau bioxidul de thoriu, diferă de carburi sau de fazele  $\gamma'$  și  $\gamma''$ , prin aceea că pot persista în structură, odată cu creșterea temperaturii până la punctul de topire.

Aliajele durificate dispers se pot identifica prin **simbolul MA** și au fost dezvoltate în special de INCO limited.

În continuare se prezintă un exemplu de durificare a unui superaliaj pe bază de nichel, prin dispersarea de nano-oxizi prin sinterizarea în plasmă prin scânteie (Spark Plasma Sintering, SPS), **Fig. 1.7**. S-au utilizat:

- pulbere de Ni-20Cr, atomizată în gaz, cu compoziția nominală Ni-19.6Cr-0.2Fe-0.8Mn-0.9Si (wt%) și granulația medie de  $23.6 \pm 1.1 \mu\text{m}$ ;
- particule de oxid de ytriu, cu diametrul mediu de 30–40 nm;
- pulbere de oxid de aluminiu cu diametrul mediu de 300–400 nm.

Conglomeratele de pulberi au fost aliate mecanic, cu adaosuri de 1 % acid stearic:

- duratele de măcinare: 0, 2 și 4 h;
- compozițiile chimice:

Ni-20Cr,

Ni-20Cr-1.2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

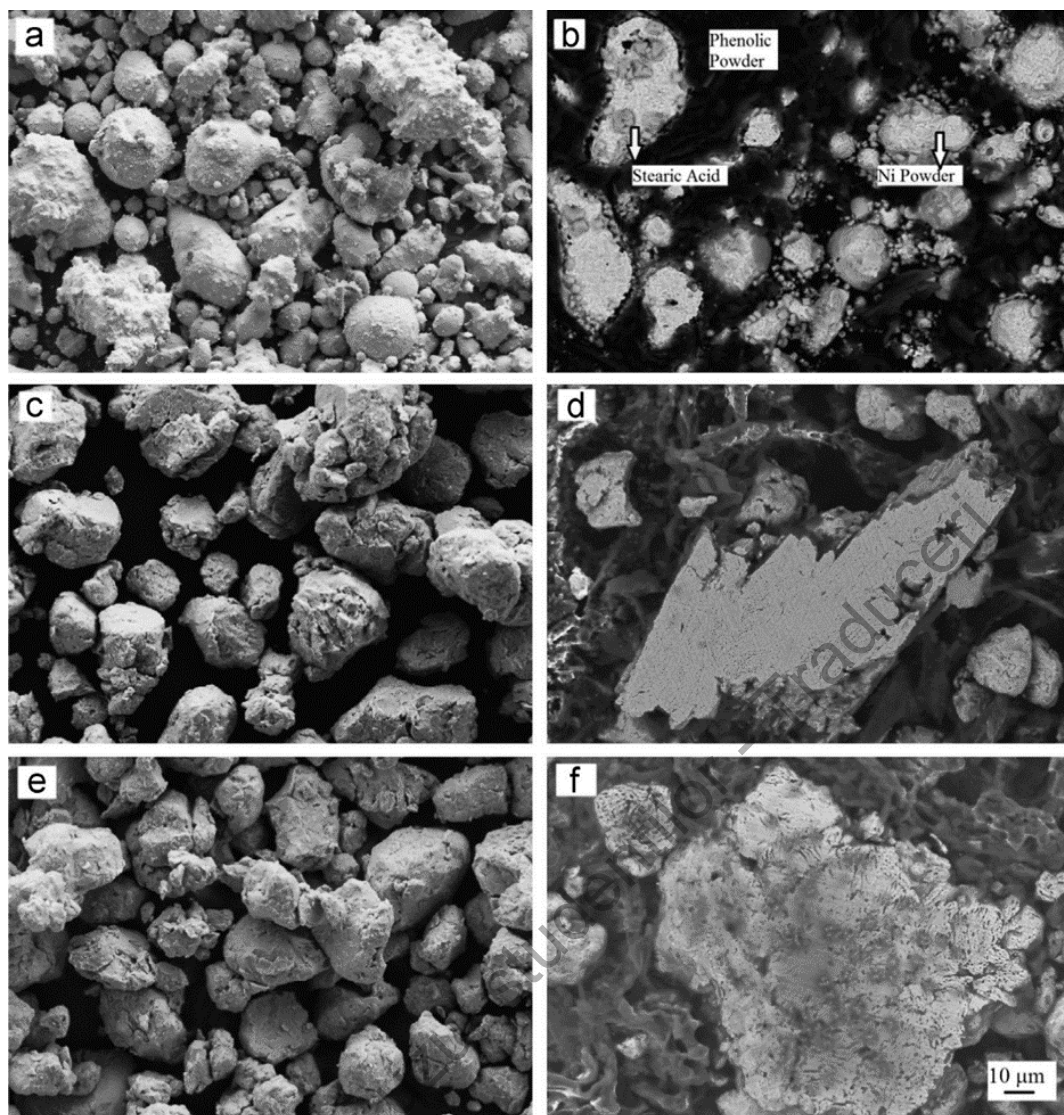
Ni-20Cr-1.2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wt%

În stare inițială, Fig.1.7(a) și (b) prezintă un amestec de particule sferice și neregulate, acoperite uniform cu acid stearic, precum și nanopulbere de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

După 2h de aliere mecanică, Fig.1.7(c) și (d) prezintă aglomerări de pulberi produse de tenacitatea particulelor și de înalta lor sudabilitate la rece, în primele stadii ale măcinării.

Particulele ductile, de Ni-20Cr au devenit plate și s-au sudat la rece înglobând nanoparticulele de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Fig.1.7(d) prezintă curgerea plastică a unei particule de pulbere deformată.





**Fig.1.7 Micrografiile SEM ale pulberii de Ni-20Cr-1.2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cu 1 % acid stearic) în timpul alierii mecanice: (a) imagine de electroni secundari (SE) cu morfologia pulberii inițiale ; (b) imagine de electroni retrodispersați (BSE) cu secțiune transversală prin conglomeratul de pulbere inițială; (c) SE cu morfologia pulberii după 2 h de măcinare; (d) BSE cu secțiune prin conglomeratul de pulbere după 2 h de măcinare; (e) SE cu morfologia pulberii după 4 h de măcinare; (f) BSE cu secțiunea transversală prin conglomeratul de pulbere după 4 h de măcinare [2]**

După 4 h de aliere mecanică aglomerarea pulberilor a continuat însă au apărut numeroase fisuri. Acumularea ecrisării a produs oboseală și fragmentarea pulberilor plate, după cum se observă în Fig.1.7(f).

În continuare, pulberea aliată mecanic a fost prelucrată prin SPS, în vid înaintat,  $7 \times 10^{-3}$  torr, și presiune de 0,9 Pa. Viteza de încălzire a fost 100 °C/ min iar forța de presare de 10 kN. După presare, probele au fost încălzite la 450 °C/ 15 min (volatilizarea acidului stearic) și apoi la 600, 900, 1000 și 1100 °C cu mențineri de 5 sau 30 min. Aliajele obținute sunt prezentate în **Tab.1.1**.



**Tab.1.1 Aliaje experimentale Ni-20Cr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obținute prin SPS [2]**

| Efectul parametrului | Compoziție, %m.                                                           | Timp de măcinare, h | Parametri SPS              | Denumire |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------|----------|
| Timp de măcinare     | Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 0                   | 1100 <sup>0</sup> C/30 min | A        |
|                      | Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 2                   | 1100 <sup>0</sup> C/30 min | B        |
|                      | Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 4                   | 1100 <sup>0</sup> C/30 min | C        |
| Parametri SPS        | Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 2                   | 600 <sup>0</sup> C/5 min   | D        |
|                      | Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 2                   | 900 <sup>0</sup> C/5 min   | E        |
|                      | Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 2                   | 1000 <sup>0</sup> C/5 min  | F        |
|                      | Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 2                   | 1100 <sup>0</sup> C/5 min  | G        |
|                      | Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 2                   | 1100 <sup>0</sup> C/30 min | B        |
| Compoziția chimice   | Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 2                   | 1100 <sup>0</sup> C/30 min | H        |
|                      | Ni-20Cr                                                                   | 2                   | 1100 <sup>0</sup> C/30 min | B        |
|                      | Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,5                 | 1100 <sup>0</sup> C/30 min | I        |

În **Fig.1.8** sunt prezentate difractograme de raze X pentru:

Aliajul A:

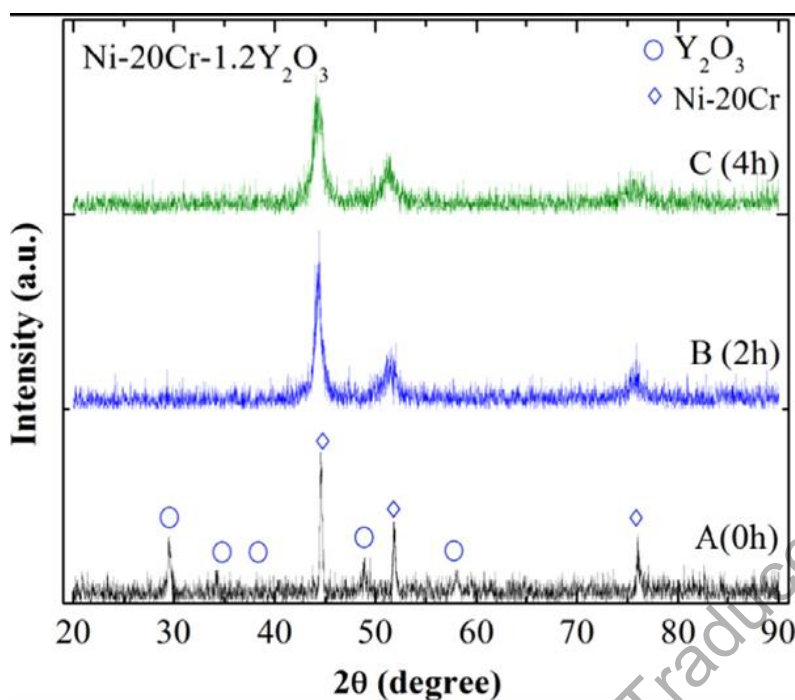
- maximele (111), (200) și (222), tipice structurii cfc a aliajului Ni-20Cr;
- (222), (400), (411), (422) și 622), tipice structurii cubice a particulelor ceramice de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Aliajul B:

- maximele corespunzătoare Ni-20Cr s-au lățit, în mod semnificativ, după 2h de aliere mecanică;

Aliajul C:

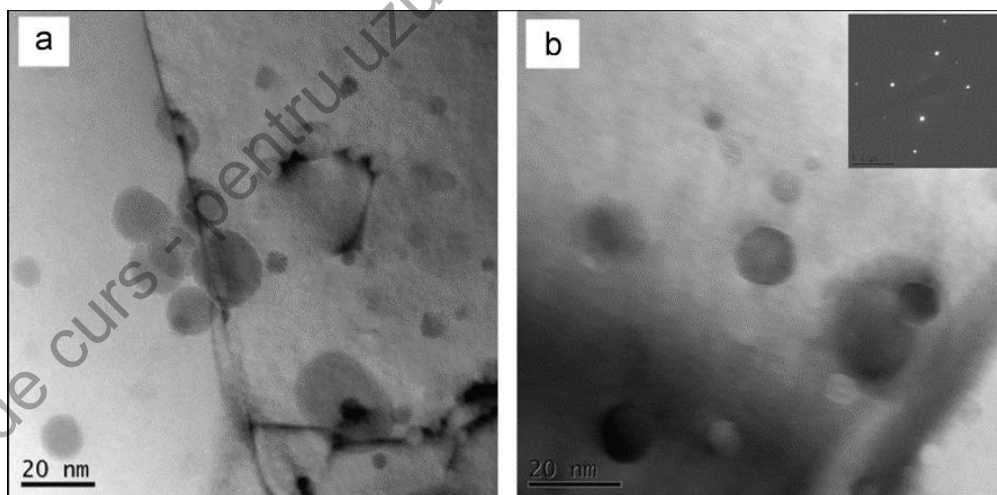
- maximele corespunzătoare Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au dispărut complet.



**Fig.1.8** Difractograme de raze X ale pulberilor de Ni-20Cr-1.2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aliate mecanic timp de: 0h (aliaj A), 2h (aliaj B) și 4h (aliaj C) [2]

În **Fig.1.9**, se poate observa cum particulele de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au avut dimensiunile minime și medii de:

- 3 nm și respectiv 14 nm, la aliajul B, după 2 h de aliere mecanică;
- 2 nm și respectiv 7 nm, la aliajul C, după 4 h de aliere mecanică



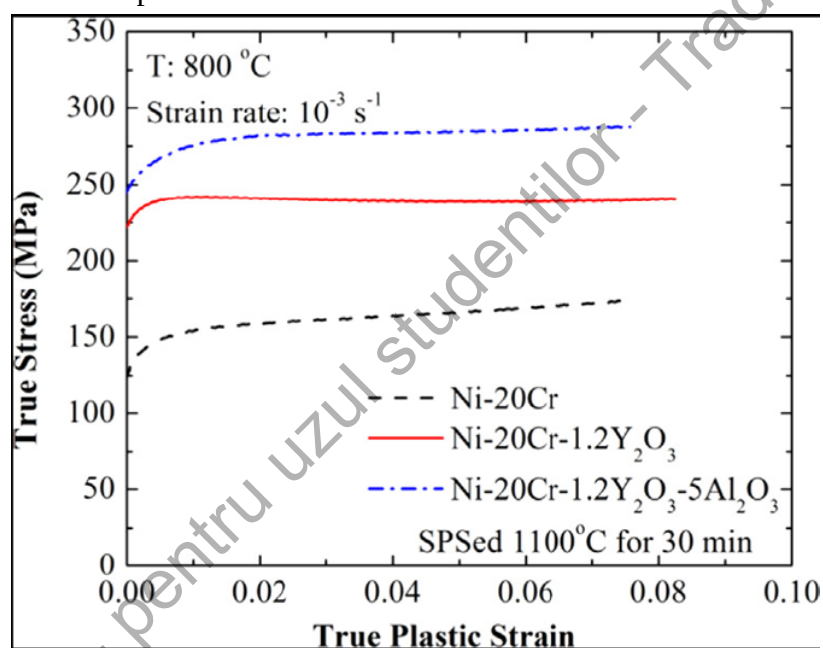
**Fig.1.9** Micrografii TEM ale aliajului Ni-20Cr-1.2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prelucrat prin SPS, după două durate de aliere mecanică: (a) 2h (aliaj B); (b) 4h (aliaj C) [2]

Încercarea la compresiune s-a efectuat la temperatura camerei și la 800 °C, conform **Tab.1.2**.

**Tab.1.2** Rezultatele încercării la compresiune [2]

| Aliajul                                                                        | Limita de curgere la (MPa) |        |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------|
|                                                                                | 25 °C                      | 800 °C |
| H<br>Ni-20Cr                                                                   | 790                        | 125    |
| B<br>Ni-20Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 1286                       | 225    |
| I<br>Ni20-Cr-1.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1470                       | 250    |

În **Fig.1.10** se pot observa curbele reale tensiune-deformație realizate la temperatura de 800 °C, pentru aliajele Ni-20Cr, Ni-20Cr-1.2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Ni-20Cr-1.2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prelucrate prin SPS la 1100 °C timp de 30min.



**Fig.1.10** Curbe reale tensiune-deformație la 800 °C, pentru aliajele Ni-20Cr, Ni-20Cr-1.2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Ni-20Cr-1.2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prelucrate prin SPS la 1100 °C timp de 30min [2]

### 1.3 Clasificarea superaliajelor

Principalele tipuri de superaliaje sunt pe bază de Fe, Co și Ni dar există și o clasă de superaliaje durificate prin dispersie de oxizi.

#### 1.3.1 Superaliaje pe bază de fier

Constituent principal: Fe  
Elemente de aliere: Cr și Ni  
Adiții (posibil): Mo sau W  
Aceste aliaje sunt durificate prin:

- alierea soluției solide;
- precipitare de carburi;
- precipitarea de faze intermetalice, în general de tip  $\gamma'$ ,  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ .

Diferența dintre superaliajele pe bază de fier și oțelurile inoxidabile:

- ❖ superaliajele conțin 25-35 % Ni;
- ❖ oțelurile inoxidabile conțin max. 20 % Ni și 12-25 % Cr.

Elementele de aliere din superaliaje îndeplinesc anumite funcții, cum ar fi:

- a) durificarea; b) rezistența la oxidare; c) rezistența la temperaturi mai mari de 540 °C; d) reducerea coeficientului de dilatare termică.

**Durificarea** se obține prin alierea cu Ni, Al, Ti și Nb. La *aliajele cfc* durificarea se realizează prin:

- adăugarea de până la 0,5 % C care formează *carburi*, cu efect durificator accentuat;
- adiții de N și P (alierea soluției solide);
- precipitare intercristalină (durificarea limitelor de grăunți);
- aliere cu Mo și W care realizează durificarea soluției solide.

**Rezistența la oxidare**, îmbunătățită prin alierea cu Cr, Ni și Mn;

**Rezistența la temperaturi mai mari de 540 °C** se obține numai în cazul aliajelor cfc deoarece rețeaua cristalină compactă este cea mai rezistentă la fluaj;

**Reducerea coeficientului de dilatare termică** se realizează prin:

- precipitare dispersă (aliere cu Al, Ti și Nb);
- alierea complexă a soluției solide (aliere cu Ni și Co).

O serie aparte de superaliaje o constituie cele complexe, de tip Fe-Ni-Cr(Co) la care *Fe nu este majoritar*. Deoarece conțin cantități semnificative de Fe acest tip de superaliaje, care se durifică atât prin alierea soluției solide cât și prin precipitarea de compuși intermetalici, sunt considerate tot pe bază de Fe.

Un exemplu de materiale din această clasă sunt aliajele maraging care conțin 18-25 % Ni și 4-8 % Cr, precum și elemente de aliere ca Al și/sau Ti, pentru precipitarea de  $\gamma'$  și de aliere a soluției solide, ca de ex.: Mo. După tratamentul termic (austenizare+călire) se obține  $\gamma'$  și martensită.

Principalele mărci de superaliaje pe bază de fier, grupate în funcție de mecanismul de durificare, (alierea soluției solide și precipitarea de faze intermetalice) sunt sintetizate în **Tab.1.3**.

**Tab.1.3 Compoziții nominale ale unor superaliaje pe bază de fier [1]**

| Nr. crt.                                            | Marca            | UNS No. | Compoziția chimică, % |      |      |      |     |         |      |      |      |           |                              |
|-----------------------------------------------------|------------------|---------|-----------------------|------|------|------|-----|---------|------|------|------|-----------|------------------------------|
|                                                     |                  |         | Cr                    | Ni   | Co   | Mo   | W   | Nb      | Ti   | Al   | Fe   | C         | Alte elemente                |
| Superaliaje durificate prin alierea soluției solide |                  |         |                       |      |      |      |     |         |      |      |      |           |                              |
| 1                                                   | 16-25-6          | -       | 16,0                  | 25,0 | -    | 6,0  | -   | -       | -    | -    | 50,7 | 0,06      | 1,35Mn;<br>0,7Si;<br>0,15N   |
| 2                                                   | Carpenter 20Cb-3 | N08020  | 20,0                  | 34,0 | -    | 2,5  | -   | Max 1,0 | -    | -    | 42,4 | Max 0,07  | 3,5 Cu                       |
| 3                                                   | Incoloy 800      | N08800  | 21,0                  | 32,5 | -    | -    | -   | -       | 0,38 | 0,38 | 45,7 | 0,05      | -                            |
| 4                                                   | Incoloy 801      | N08801  | 20,5                  | 32,0 | -    | -    | -   | -       | 1,13 | -    | 46,3 | 0,05      | -                            |
| 5                                                   | Incoloy 802      | -       | 21,0                  | 32,5 | -    | -    | -   | -       | 0,75 | 0,58 | 44,8 | 0,35      | -                            |
| 6                                                   | Multimet N-155   | R30155  | 21,0                  | 20,0 | 20,0 | 3,00 | 2,5 | 1,0     | -    | -    | 32,2 | 0,15      | 0,15N;<br>0,02La;<br>0,02Zr  |
| 7                                                   | RA-330           | N08330  | 19,0                  | 36,0 | -    | -    | -   | -       | -    | -    | 45,1 | 0,05      | -                            |
| Superaliaje durificate prin precipitare             |                  |         |                       |      |      |      |     |         |      |      |      |           |                              |
| 1                                                   | A-286            | K66286  | 15,0                  | 26,0 | -    | 1,25 | -   | -       | 2,0  | 0,2  | 55,2 | 0,04      | 0,005B;<br>0,34V             |
| 2                                                   | Discaloy         | K66220  | 14,0                  | 26,0 | -    | 3,0  | -   | -       | 1,7  | 0,25 | 55,2 | 0,06      | -                            |
| 3                                                   | Haynes 556       | -       | 22,0                  | 21,0 | 20,0 | 3,0  | 2,5 | 0,1     | -    | 0,3  | 29,0 | 0,1       | 0,5Ta;<br>0,02La;<br>0,002Zr |
| 4                                                   | Incoloy 903      | -       | Max. 0,1              | 38,0 | 15,0 | 0,1  | -   | 3,0     | 1,4  | 0,7  | 41,0 | 0,04      | -                            |
| 5                                                   | Pyromet CTX-1    | -       | Max. 0,1              | 37,7 | 16,0 | 0,1  | -   | 3,0     | 1,7  | 1,0  | 39,0 | 0,03      | -                            |
| 6                                                   | V-57             | -       | 14,8                  | 27,0 | -    | 1,25 | -   | -       | 3,0  | 0,25 | 48,6 | 0,08      | 0,01B;<br>0,5V               |
| 7                                                   | W-545            | K66545  | 13,5                  | 26,0 | -    | 1,5  | -   | -       | 2,85 | 0,2  | 55,8 | Max. 0,08 | Max. 0,05B                   |

### 1.3.2 Superaliaje pe bază de cobalt

Constituent principal:

Co

Elemente de aliere:

Ni, Cr și W

Adiții:

Mo, Nb, Ta, Ti, La sau Fe (ocazional)

Aceste aliaje sunt durificate prin:

- alierea soluției solide
- precipitare de carburi (caz în care conțin 0,4-0,85 %C).

În funcție de temperatura de utilizare, superaliajele pe bază de Co se subîmpart în 3 grupe:

- utilizabile între 650-1150 °C, (ex.: Haynes 25, Haynes 188, UMCo-50 și S-816);
- utilizabile până la 650 °C, (ex.: MP-35N și MP-159 pentru sisteme de prindere);
- rezistente la uzură, (ex.: fi Stellite 6B).

În stare recoaptă (nedurificată) toate superaliajele pe bază de Co au structură cfc. În timpul prelucrării termomecanice în unele mărci (MP-35N și MP-159) apar porțiuni de rețea hc. Aceste porțiuni izolate, formate într-o matrice cfc în timpul ecrisării aliajelor, permit păstrarea concomitentă a rezistenței mecanice și ductilității la valori înalte.

Nici un superaliaj pe bază de Co nu are solubilitate totală, deoarece soluția solidă coexistă întotdeauna cu carburile sau cu alți compuși intermetalici.

Prin controlul strict al cantităților de La, Si, Al și Mn se pot obține proprietăți superioare la temperaturi ridicate, ca în cazul mărcii **Haynes 188** care posedă:

- ❖ rezistență la oxidare până la 1100 °C;
- ❖ rezistență la coroziune la cald;
- ❖ rezistență la fluaj;
- ❖ deformabilitate la temperatura camerei;
- ❖ ductilitate după îmbătrânirea îndelungată la temperaturile de funcționare.

Originea superaliajelor pe bază de cobalt sunt aliajele **Stellite®**, patentate de Elwood Haynes la începutul anilor 1900. Deși aliajele pe bază de Ni domină piața superaliajelor, superaliajele turnate sau forjate pe bază de Co continuă să se producă deoarece:

- 1- au punct de topire mai ridicat (temperaturi de funcționare mai înalte);
- 2- au rezistență la coroziune mai ridicată în condițiile atmosferelor din turbinele cu gaz (datorită conținuturilor mai mari de Cr);
- 3- au rezistență la oboseală termică și sudabilitate superioară superaliajelor pe bază de Ni.

**Tab.1.4** prezintă unele mărci de superaliaje pe bază de Co, la care durificarea se realizează prin alierea soluției solide.

### 1.3.3 Superaliaje pe bază de nichel

Constituent principal: Ni, (max. 30-75 %)

Elemente de aliere: Cr (până la 30 %), Fe (până la max. 35 %), Mo, W și Ta

Aceste aliaje sunt durificate prin:

- alierea soluției solide;
- precipitarea secundară de compuși intermetalici (alierea cu Al, Ti și Nb).

Pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice și la coroziune se adaugă mici cantități de Al, Ti, Nb, Mo și W.

**Tab.1.4 Compoziții nominale ale unor superaliaje pe bază de cobalt durificate prin alierea soluției solide [1]**



| Nr. crt. | Marca             | UNS No. | Compoziția chimică, % |      |      |      |      |     |     |     |          |           |                              |
|----------|-------------------|---------|-----------------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|----------|-----------|------------------------------|
|          |                   |         | Cr                    | Ni   | Co   | Mo   | W    | Nb  | Ti  | Al  | Fe       | C         | Alte elemente                |
| 1        | Haynes 25 (L-605) | R30605  | 20,0                  | 10,0 | 50,0 | -    | 15,0 | -   | -   | -   | 3,0      | 0,1       | 1,5Mn                        |
| 2        | Haynes 188        | R30188  | 22,0                  | 22,0 | 37,0 | -    | 14,5 | -   | -   | -   | 3,0      | 0,1       | 0,9 La                       |
| 3        | J-1570            | -       | 20,0                  | 28,0 | 46,0 | -    | -    | -   | 4,0 | -   | Max. 2,0 | 0,2       | -                            |
| 4        | MAR-M302          | -       | 21,5                  | -    | 58,0 | -    | 10,0 | -   | -   | -   | 0,5      | 0,85      | 9,0Ta;<br>0,005B;<br>0,2Zr   |
| 5        | MAR-M509          | -       | 23,5                  | 10,0 | 54,5 | -    | 7,0  | -   | 0,2 | -   | -        | 0,6       | 0,5Zr;<br>3,5Ta              |
| 6        | MP-35N            | R30035  | 20,0                  | 35,0 | 35,0 | 10,0 | -    | -   | -   | -   | -        | -         | -                            |
| 7        | MP-159            | -       | 19,0                  | 25,0 | 36,0 | 7,0  | -    | 0,6 | 3,0 | 0,2 | 9,0      | -         | -                            |
| 8        | S-816             | R30816  | 20,0                  | 20,0 | 42,0 | 4,0  | 4,0  | 4,0 | -   | -   | 4,0      | 0,38      | -                            |
| 9        | Stellite 6B       | -       | 28,0                  | -    | 49,0 | -    | -    | -   | -   | -   | 21,0     | 0,12      | -                            |
| 10       | UMCo-50           | -       | 28,0                  | 21,0 | 20,0 | 3,0  | 2,5  | 0,1 | -   | 0,3 | 29,0     | 0,1       | 0,5Ta;<br>0,02La;<br>0,002Zr |
| 11       | WI-52             | -       | 21,0                  | -    | 63,5 | -    | 11,0 | -   | -   | -   | 2,0      | Max. 0,45 | 2,0<br>(Nb+Ta)               |
| 12       | X-40              | -       | 22,0                  | 10,0 | 57,5 | -    | 7,5  | -   | -   | -   | 1,5      | 0,5       | 0,5Mn;<br>0,5Si              |

Combinăția de Ni și Cr conferă acestor aliaje o remarcabilă rezistență la oxidare, superioară oțelurilor inoxidabile, în special la temperaturi mai mari de 650 °C.

*a – Superaliajele durificate prin alierea soluției solide* sunt utilizate după recoacere:

- ❖ joasă, (870-980 °C) → creșterea rezistenței la tracțiune și la oboseală;
- ❖ înaltă, (1120-1200 °C) → obținerea unor valori optime ale rezistenței la oboseală și la fluaj, peste 600 °C.

*b - Superaliajele durificate prin precipitare* conțin Al, Ti sau Nb. Compușii intermetalici care precipită pot fi  $\gamma'$  [ $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ] sau  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ). Călirea de precipitare constă din punerea în soluție între 970 și 1175 °C urmată de una sau mai multe reveniri între 600 și 815 °C. Unele mărci de superaliaje pe bază de nichel sunt sintetizate în **Tab.1.5**.

**Tab.1.5 Compoziții nominale ale unor superaliaje pe bază de nichel [1]**

SUPERALIAJE - Note de curs

| Nr. crt.                                            | Marca           | UNS No. | Compoziția chimică, % |      |         |       |     |      |         |      |         |           |                                                          |
|-----------------------------------------------------|-----------------|---------|-----------------------|------|---------|-------|-----|------|---------|------|---------|-----------|----------------------------------------------------------|
|                                                     |                 |         | Cr                    | Ni   | Co      | Mo    | W   | Nb   | Ti      | Al   | Fe      | C         | Alte elemente                                            |
| Superaliaje durificate prin alierea soluției solide |                 |         |                       |      |         |       |     |      |         |      |         |           |                                                          |
| 1                                                   | Hastelloy B     | N10001  | Max.1,0               | 63,0 | Max.2,5 | 28,0  | -   | -    | -       | -    | 5,0     | Max.0,05  | 0,03 V                                                   |
| 2                                                   | Hastelloy B-2   | N10665  | Max.1,0               | 69,0 | Max.1,0 | 28,0  | -   | -    | -       | -    | Max.2,0 | Max.0,02  | -                                                        |
| 3                                                   | Hastelloy C     | N10002  | 16,5                  | 56,0 | -       | 17,0  | 4,5 | -    | 4,0     | -    | 6,0     | Max.0,15  | -                                                        |
| 4                                                   | Hastelloy C-4   | N06455  | 16,0                  | 63,0 | Max.2,0 | 15,5  | -   | -    | Max.0,7 | -    | Max.3,0 | Max.0,015 | -                                                        |
| 5                                                   | Hastelloy C-276 | N10276  | 15,5                  | 59,0 | -       | -16,0 | 3,7 | -    | -       | -    | 5,0     | Max.0,02  | -                                                        |
| 6                                                   | Hastelloy N     | N10003  | 7,0                   | 72,0 | -       | 16,0  | -   | -    | Max.0,5 | -    | Max.5,0 | Max.0,06  | -                                                        |
| 7                                                   | Hastelloy S     | -       | 15,5                  | 67,0 | -       | 15,5  | -   | -    | -       | 0,2  | 1,0     | 0,02      | 0,02 La                                                  |
| 8                                                   | Hastelloy W     | N10004  | 5,0                   | 61,0 | Max.2,5 | 24,5  | -   | -    | -       | -    | 5,5     | Max.0,12  | 0,6 V                                                    |
| 9                                                   | Hastelloy X     | N06002  | 22,0                  | 49,0 | Max.1,5 | 9,0   | 0,6 | -    | -       | 2,0  | 15,8    | Max.0,15  | -                                                        |
| 10                                                  | Inconel 600     | N06600  | 15,5                  | 76,0 | -       | -     | -   | -    | -       | -    | 8,0     | 0,08      | Max.0,25Cu                                               |
| 11                                                  | Inconel 601     | N06601  | 23,0                  | 60,5 | -       | -     | -   | -    | -       | 1,35 | 14,1    | 0,05      | Max.0,05Cu                                               |
| 12                                                  | Inconel 604     | -       | 16,0                  | 74,0 | -       | -     | -   | 2,25 | -       | -    | 7,5     | 0,02      | Max.0,03Cu                                               |
| 13                                                  | Inconel 617     | -       | 22,0                  | 55,0 | 12,5    | 9,0   | -   | -    | -       | 1,0  | -       | 0,07      | -                                                        |
| 14                                                  | Inconel 625     | N06625  | 21,5                  | 61,0 | -       | 9,0   | -   | 3,6  | 0,2     | 0,2  | 2,5     | 0,05      | -                                                        |
| 15                                                  | NA-224          | -       | 27,0                  | 48,0 | -       | -     | 6,0 | -    | -       | -    | 18,5    | 0,5       | -                                                        |
| 16                                                  | Ninomic 75      | -       | 19,5                  | 75,0 | -       | -     | -   | -    | 0,4     | 0,15 | 2,5     | 0,12      | Max.0,25Cu                                               |
| 17                                                  | RA-333          | N06333  | 25,0                  | 45,0 | 3,0     | 3,0   | 3,0 | -    | -       | -    | 18,0    | 0,05      | -                                                        |
| Superaliaje durificate prin precipitare, %          |                 |         |                       |      |         |       |     |      |         |      |         |           |                                                          |
| 1                                                   | Astrolloy       | -       | 15,0                  | 56,5 | 15,0    | 5,25  | -   | -    | 3,5     | 4,4  | <0,3    | 0,06      | 0,03B; 0,06Zr                                            |
| 2                                                   | B-1900          | -       | 8,0                   | 63,3 | 10,0    | 6,0   | -   | -    | 1,0     | 6,0  | -       | -         | 4,3Ta; 1,3Hf; 0,01B; 0,05Zr                              |
| 3                                                   | D-979           | N09979  | 15,0                  | 45,0 | -       | 4,0   | 4,0 | -    | 3,0     | 1,0  | 27,0    | 0,05      | 0,01B                                                    |
| 4                                                   | IN 100          | N13100  | 10,0                  | 60,0 | 15,0    | 3,0   | -   | -    | 4,7     | 5,5  | <0,6    | 0,15      | 1,0V; 0,06Zr 0,015B                                      |
| 5                                                   | IN 102          | N06102  | 15,0                  | 67,0 | -       | 2,9   | 3,0 | 2,9  | 0,5     | 0,5  | 7,0     | 0,06      | 0,005B 0,02Mg; 0,03Zr                                    |
| 6                                                   | IN MA-754       | -       | 20,0                  | 78,5 | -       | -     | -   | -    | 0,5     | 0,3  | -       | -         | 0,6 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        |
| 7                                                   | IN MA-6000E     | -       | 15,0                  | 68,5 | -       | 2,0   | 4,0 | -    | 2,5     | 4,5  | -       | 0,05      | 1,1 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 2,0Ta; 0,01B; 0,15Zr |
| 8                                                   | INCO 713        | -       | 14,0                  | 72,5 | -       | 4,5   | -   | 2,0  | 1,0     | 6,0  | -       | -         | -                                                        |
| 9                                                   | Incoloy 901     | N09901  | 12,5                  | 42,5 | -       | 6,0   | -   | -    | 2,7     | -    | 36,2    | Max.0,10  | -                                                        |
| 10                                                  | Inconel 706     | N09706  | 16,0                  | 41,5 | -       | -     | -   | -    | 1,75    | 0,2  | 37,5    | 0,03      | 2,9 (Nb+Ta)                                              |
| 11                                                  | Inconel X750    | N07750  | 15,5                  | 73,0 | -       | -     | -   | 1,0  | 2,5     | 0,7  | 7,0     | 0,04      | Max.0,25Cu                                               |
| 12                                                  | M 252           | N07252  | 19,0                  | 56,5 | 10,0    | 10,0  | -   | -    | 2,6     | 1,0  | <0,75   | 0,15      | 0,005B                                                   |

| Nr. crt. | Marca           | UNS No. | Compoziția chimică, % |      |      |      |      |     |      |      |          |           |                              |
|----------|-----------------|---------|-----------------------|------|------|------|------|-----|------|------|----------|-----------|------------------------------|
|          |                 |         | Cr                    | Ni   | Co   | Mo   | W    | Nb  | Ti   | Al   | Fe       | C         | Alte elemente                |
| 13       | MAR-M004        | -       | 12,0                  | 69,8 | -    | 4,5  | -    | 2,0 | 1,0  | 5,9  | -        | -         | 4,4Ta; 1,3Hf; 0,01B; 0,05Zr  |
| 14       | MAR-M200+Hf     | -       | 9,0                   | 58,4 | 10,0 | -    | 12,5 | 1,0 | 2,0  | 5,0  | -        | -         | 2Hf; 0,01B; 0,05Zr           |
| 15       | MAR-M247        | -       | 8,25                  | 59,0 | 10,0 | 0,7  | 10,0 | -   | 1,0  | 5,5  | <0,5     | 0,15      | 0,015B; 0,05Zr; 1,5Hf; 3,0Ta |
| 16       | Ninomic 80A     | N07080  | 19,5                  | 73,0 | 1,0  | -    | -    | -   | 2,25 | 1,4  | 1,5      | 0,05      | Max. 0,1Cu                   |
| 17       | Ninomic 115     | -       | 15,0                  | 55,0 | 15,0 | 4,0  | -    | -   | 4,0  | 5,0  | 1,0      | 0,2       | 0,04Zr                       |
| 18       | Ninomic 263     | -       | 20,0                  | 51,0 | 20,0 | 5,9  | -    | -   | 2,1  | 0,45 | Max. 0,7 | 0,06      | -                            |
| 19       | Pyromet 860     | -       | 13,0                  | 44,0 | 4,0  | 6,0  | -    | -   | 3,0  | 1,0  | 28,9     | 0,05      | 0,01B                        |
| 20       | Refractory 26   | -       | 18,0                  | 38,0 | 20,0 | 3,2  | -    | -   | 2,6  | 0,2  | 16,0     | 0,03      | 0,015B                       |
| 21       | René 41         | N07041  | 19,0                  | 55,0 | 11,0 | 10,0 | -    | -   | 3,1  | 1,5  | <0,3     | 0,09      | 0,01B                        |
| 22       | René 95         | -       | 14,0                  | 61,0 | 8,0  | 3,5  | 3,5  | 3,5 | 2,5  | 3,5  | <0,3     | 0,16      | 0,01B; 0,05Zr                |
| 23       | Udimet 500      | N07500  | 19,0                  | 48,0 | 19,0 | 4,0  | -    | -   | 3,0  | 3,0  | 4,0      | Max. 0,08 | 0,005B                       |
| 24       | Udimet 630      | -       | 17,0                  | 50,0 | -    | 3,0  | 3,0  | 6,5 | 1,0  | 0,7  | 18,0     | 0,04      | 0,004B                       |
| 25       | Udimet 710      | -       | 18,0                  | 55,0 | 14,8 | 3,0  | 1,5  | -   | 5,0  | 2,5  | -        | 0,07      | 0,01B                        |
| 26       | Unitemp AF2-1DA | -       | 12,0                  | 59,0 | 10,0 | 3,0  | 6,0  | -   | 3,0  | 4,6  | <0,5     | 0,35      | 1,5Ta; 0,015B; 0,1Zr         |
| 27       | Waspaloy        | N07001  | 19,5                  | 57,0 | 13,5 | 4,3  | -    | -   | 3,0  | 1,4  | 2,0      | Max. 0,07 | 0,006B; 0,09Zr               |

### 1.3.4 Superaliaje durificate prin dispersie de oxizi

Rezistența mecanică a acestui tip de superaliaje prezintă valori ridicate la temperatură înaltă și valori moderate la temperaturi întremediere. Faza secundară (oxizii ceramici) persistă în matricea metalică în tot domeniul solid, până când se produce topirea.

Principalele tipuri de superaliaje durificate prin dispersie de oxizi sunt prezentate în **Tab.1.6.**

**Tab.1.6 Compoziții nominale ale unor superaliaje durificate prin dispersie de oxizi [1]**

| Nr. crt. | Marca                                 | Compoziția chimică, % |      |                               |     |     |      |      |                                         |
|----------|---------------------------------------|-----------------------|------|-------------------------------|-----|-----|------|------|-----------------------------------------|
|          |                                       | Ni                    | Cr   | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ti  | Al  | C    | Fe   | Alte elemente                           |
| 1        | Inconel MA 754                        | Rest                  | 20,0 | 0,6                           | 0,5 | 0,3 | 0,05 | -    | -                                       |
| 2        | Incoloy MA 956                        | -                     | 20,0 | 0,5                           | 0,5 | 4,5 | -    | Rest | -                                       |
| 3        | Inconel MA 6000E                      | Rest                  | 15,0 | 1,1                           | 2,5 | 4,5 | 0,05 | 4,0  | 2Mo; 4W; 2Ta; 0,15Zr, 0,1B              |
| 4        | HDA 8077                              | Rest                  | 16,0 | -                             | -   | 4,0 | -    | -    | -                                       |
| 5        | IN 738+ Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Rest                  | 16,0 | 1,3                           | 3,4 | 3,4 | 0,17 |      | 1,7Mo; 1,7Ta; 2,6W; 0,9Nb; 8,5Co; 0,1Zr |

## 2. MICROSTRUCTURA SUPERALIAJELOR

### 2.1 Faze și structuri ale superaliajelor

Structura superaliajelor:

- matrice de fază  $\gamma$  (austenită) cfc;
- faze secundare:
  - ❖ carburile ( $MC$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  și rar  $M_7C_3$ );
  - ❖ compușii intermetalici de tip  $\gamma'$  sau  $\gamma''$ .

Rezistența mecanică a superaliajelor este obținută prin:

- ☐ durificarea soluției solide (prin aliere);
- ☐ precipitarea fazelor secundare.

Efectul durificator al carburilor poate acționa:

- direct (cu efect limitat) prin durificarea produsă de precipitarea secundară;
- indirect, prin stabilizarea limitelor de grăunți.

Cele mai cunoscute faze secundare din superaliaje sunt prezentate în **Tab.2.1**

**Tab. 2.1 Faze secundare observate în superaliaje [1]**

| Nr. crt. | Faza        | Structura cristalină | Formula stoechiometrică                                                           | Comentariu                                                                                                                                                                                              |
|----------|-------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | $\gamma'$   | cfc                  | $Ni_3Al$ ;<br>$Ni_3(Al, Ti)$                                                      | Este principala fază durificatoare la superaliajele pe bază de Ni și de Fe. Are rețeaua cristalină diferită de cea a austenitei cu 0-0,5 % și forma variind de la sferic la cubic                       |
| 2        | $\eta$      | hc                   | $Ni_3Ti$                                                                          | Se găsește în toate superaliajele la care raportul %Ti/%Al este ridicat. Se poate dispune intergranular sub formă celulară sau intragranular sub formă aciculară cu model Widmanstätten                 |
| 3        | $\gamma''$  | tvc                  | $Ni_3Nb$                                                                          | Fază metastabilă, coerentă de formă lenticulară cu diametrul de cca. 60 nm și grosimea de aprox. 5-9 nm                                                                                                 |
| 4        | $\delta$    | ortorombic           | $Ni_3Nb$                                                                          | Apare în urma supraîmbătrânirii fazei $\gamma''$ (Inconel 718) între 815-980°C. Are formă aciculară și dispunere celulară după îmbătrânire joasă sau precipitare intregranulară după îmbătrânire înaltă |
| 5        | MC          | Cubic                | TiC; NbC; HfC; TaC;<br>ThC; ZrC                                                   | TiC dizolvă N, Zr și Mo. Are formă globulară neuniformă                                                                                                                                                 |
| 6        | $M_{23}C_6$ | cfc                  | $Cr_{23}C_6$<br>$(Cr, Fe, W, Mo)_{23}C_6$                                         | Precipită de obicei pe limitele de grăunți sub formă peliculară, globulară, de plăcuțe, lamele sau celule                                                                                               |
| 7        | $M_6C$      | cfc                  | $Fe_3Mo_3C$ ; $Nb_3Co_3C$<br>$Fe_3W_3C$ - $Fe_4W_2C$<br>$Ta_3Co_3C$ ; $Fe_3Nb_3C$ | Carbură distribuită la întâmplare, poate apare de culoare roz                                                                                                                                           |
| 8        | $M_7C_3$    | hexagonal            | $Cr_7C_3$                                                                         | Apare numai după expuneri la temperaturi mai mari de 1000°C, la unele superaliaje pe bază de Ni (Ninomic 80A) sau de Co                                                                                 |
| 9        | $M_3B_2$    | tetragonal           | $Ta_3B_2$ , $V_3B_2$ , $Nb_3B_2$ , (Mo, Ti, Cr, Ni, Fe) $_3B_2$ ;<br>$Mo_2FeB_2$  | Apare în superaliajele Fe-Ni sau pe bază de Ni, care conțin peste 0,03 %B. Borurile sunt similare carburilor dar nu sunt atacate de aceeași reactivi                                                    |

| Nr. crt. | Faza     | Structura cristalină | Formula stoechiometrică                                                                                                       | Comentariu                                                                                                                                                                          |
|----------|----------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10       | MN       | cubic                | TiN; ZrN; NbN<br>(Ti, Nb, Zr)N<br>(Ti, Nb, Zr)(C, N)                                                                          | Nitrurile se observă în superaliajele care conțin Ti, Nb sau Zr, în stare lustruită, sub formă pătrată sau dreptunghiulară                                                          |
| 11       | $\mu$    | romboedri<br>c       | $\text{Co}_7\text{W}_6$<br>$(\text{Fe, Co})_7(\text{Mo, W})_6$                                                                | Se formează la temperaturi ridicate, sub formă de plăci grosolane neregulate, cu structură Widmanstätten, în superaliajele cu cantități mai de Mo sau W                             |
| 12       | Laves    | hexagonal            | $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ; $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ; $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ;<br>$\text{Co}_2\text{Ta}$ ; $\text{Co}_2\text{Ti}$ | Se observă în superaliajele pe bază de Fe și de Co, sub formă de globule care sunt adesea alungite sau sub formă de plăcuțe, după expuneri la temperaturi înalte                    |
| 13       | $\sigma$ | tetragonal           | $\text{FeCr}$ ; $\text{FeCrMo}$ ;<br>$\text{CrFeMoNi}$ ; $\text{CrCo}$ ;<br>$\text{CrNiMo}$                                   | Se observă cel mai adesea superaliajele pe bază de Fe și de Co și mai rar în cele pe bază de Ni, sub formă de globule neregulate, adesea alungite, în urma expunerilor la 540-980°C |

Principalii factori care determină efectele microstructurii sunt:

- cantitatea de precipitat și morfologia acestuia;
- mărimea și forma grăunților cristalini;
- distribuția carburilor.

Controlul structurii se realizează prin:

- alegerea/ modificarea compoziției chimice;
- prelucrare termică.

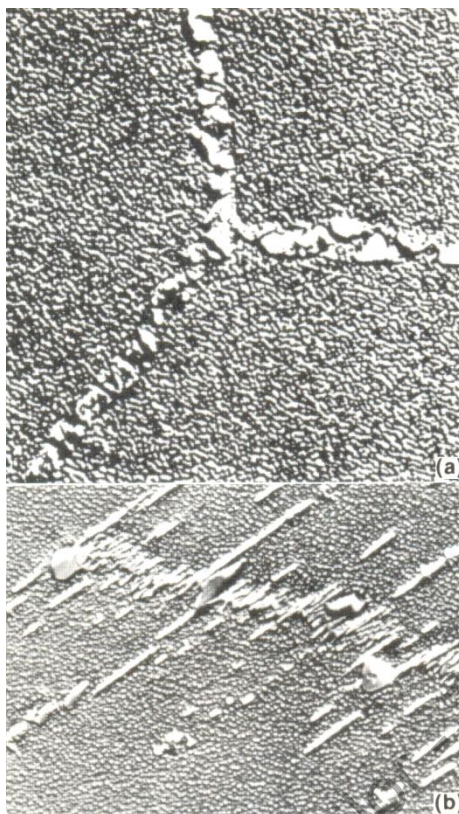
Prelucarea termomecanică produce importante modificări ale microstructurii. Superaliajele turnate au grăunți mai grosolani, mai multe segregatii însă prezintă rezistență îmbunătățită la fluaj și la rupere.

Superaliajele forjate au granulație mai uniformă și mai fină și caracteristici superioare la tracțiune și la oboseală.

Modul de dispunere a carburilor este foarte important pentru influențarea proprietăților superaliajelor. De exemplu, într-un superaliaj Waspaloy pot exista două moduri extreme de distribuție a carburilor, după cum arată **Fig.2.1**.

Precipitarea continuă, sub formă globulară, de-a lungul limitelor de grăunți, Fig.2.1(a), are efect favorabil asupra proprietăților deoarece stabilizează limitele de grăunți, măbind rezistența la rupere.

Precipitarea discontinuă, cu aspect de tip „fermoar”, din Fig.2.1(b) mărește mult interfața matrice-precipitat și din acest motiv scade puternic rezistența la rupere.



**Fig.2.1** Efectele modului de precipitare al carburilor asupra proprietăților unui superaliaj Waspaloy: (a) efect favorabil prin precipitarea de-a lungul limitelor de grăunți; (b) efect nefavorabil prin precipitarea discontinuă de tip „fermoar” [1]

## 2.2 Evoluția microstructurii

Prin dizolvarea elementelor de aliere în matricea austenitică (alierea soluției solide) se pot obține îmbunătățiri ale:

- ☐ rezistenței mecanice, în urma alierii cu Mo, Ta, W și Re;
- ☐ rezistenței la oxidare, în urma alierii cu Cr și Al;
- ☐ stabilității austenitei, în urma alierii cu Ni;
- ☐ proporției de precipitat, în urma alierii cu Co.

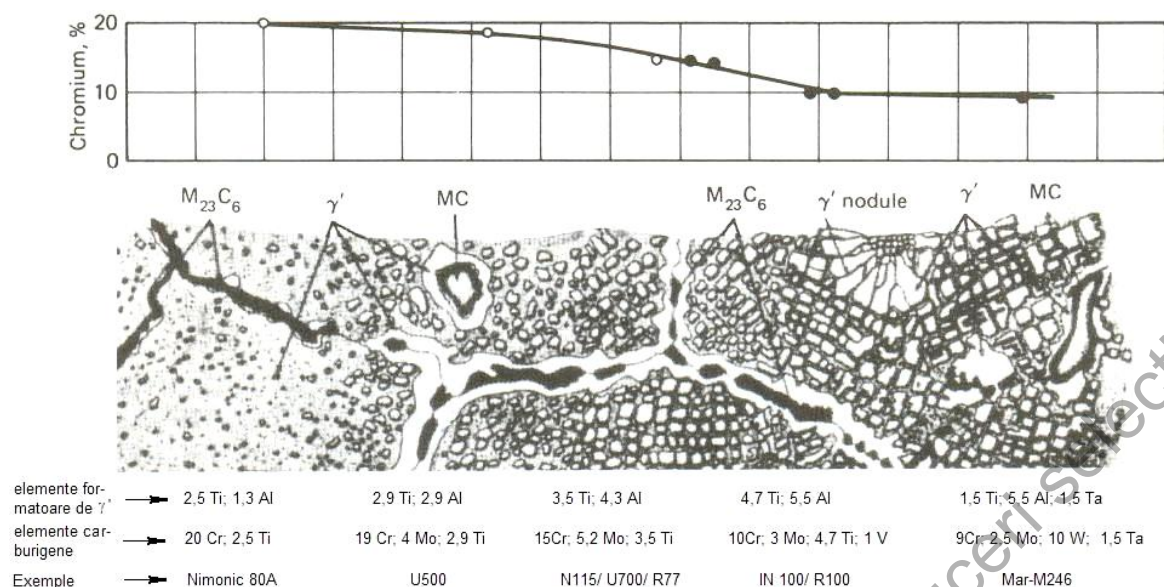
Alte elemente sunt introduse pentru a forma precipitate durificatoare, cum ar fi:

- ❖  $\gamma'$  – Al, Ti
- ❖  $\gamma''$  – Nb
- ❖ carburi – C
- ❖ boruri – B

Chiar și atunci când se cunoaște tipul fazei secundare care se formează, morfologia acesteia poate varia în mod destul de radical, de exemplu:

- morfologia carburilor variază de la formă rotunjite la forme colturoase (în blocuri);
- morfologia fazei  $\gamma'$  variază de la cubic la sferoidal, ca în **Fig.2.2**.





**Fig. 2.2 Evoluția microstructurii (forma carburilor și a precipitatelor de  $\gamma'$ ) odată cu conținutul de crom la o serie de superaliaje pe bază de nichel [1]**

Unele dintre carburi pot fi insensibile la tratament termic. Altele nu pot atinge forma și distribuția dorite fără tratament termic.

De obicei pot exista concomitent mai multe tipuri de carburi deoarece ele se formează una dintr-alta prin reacții secvențiale. Cea mai obișnuită reacție secvențială de formare a carburilor este  $MC \xrightarrow{815-850\text{ }^{\circ}\text{C}} M_{23}C_6 \xrightarrow{980-1040\text{ }^{\circ}\text{C}} M_6C$ .

Modificările microstructurale produse prin prelucrarea termomecanică a superaliajelor se referă la:

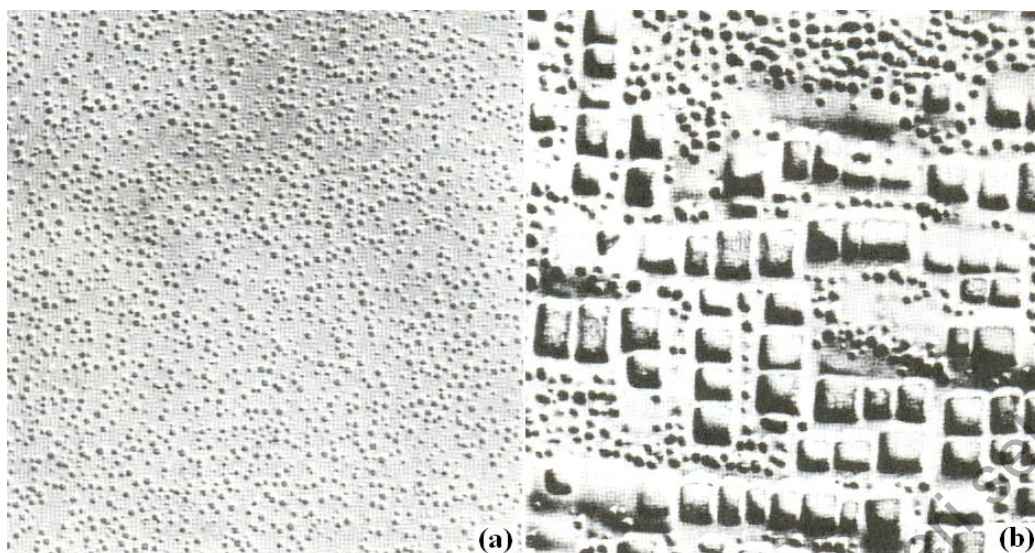
- mărimea grăunților cristalini – care este redusă în general prin forjarea pieselor turnate;
- forma și orientarea grăunților cristalini – duce la formarea structurilor anizotrope (de exemplu prin solidificare direcțională sau recristalizare direcțională).

## 2.3 Efectele microstructurii anterioare asupra proprietăților

Microstructurile rezultate în urma prelucrărilor anterioare, ale suprealiajelor, pot avea cinci efecte majore asupra proprietăților acestora:

**1. Precipitarea fazei  $\gamma'$**  este principalul mecanism de durificare în superaliajele pe bază de fier și de fier-nichel.

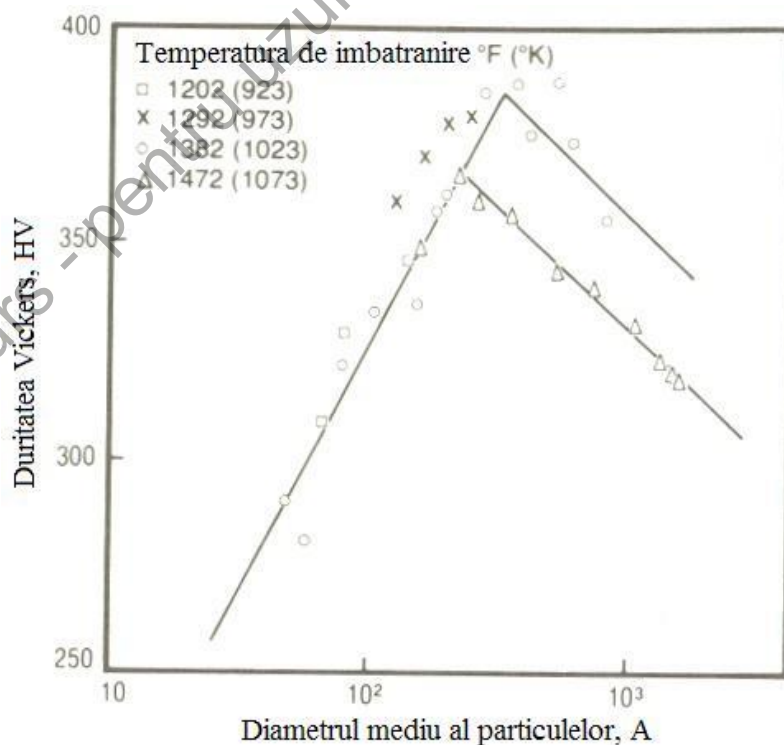
Faza  $\gamma'$  are formă sferoidală în stadiile timpurii ale precipitării, atunci când este prezentă în cantități mici și cubică la sfârșitul precipitării când se găsește în cantități mari, după cum se observă din **Fig.2.3**.



**Fig.2.3** Evoluția fazei  $\gamma'$  în funcție de stadiul de precipitare: (a) formă sferoidală, la începutul precipitării, într-un superaliaj Waspaloy; (b) formă cubică la sfârșitul precipitării într-un superaliaj Udimet 700 [1]

În cazul superaliajului Udimet 700, Fig.2.3(b) în timpul răcirii, de după sfârșitul îmbătrânirii, s-au format particule secundare de  $\gamma'$  care au formă sferoidală, ca cele de la începutul îmbătrânirii aliajului Waspaloy, Fig.2.3(a).

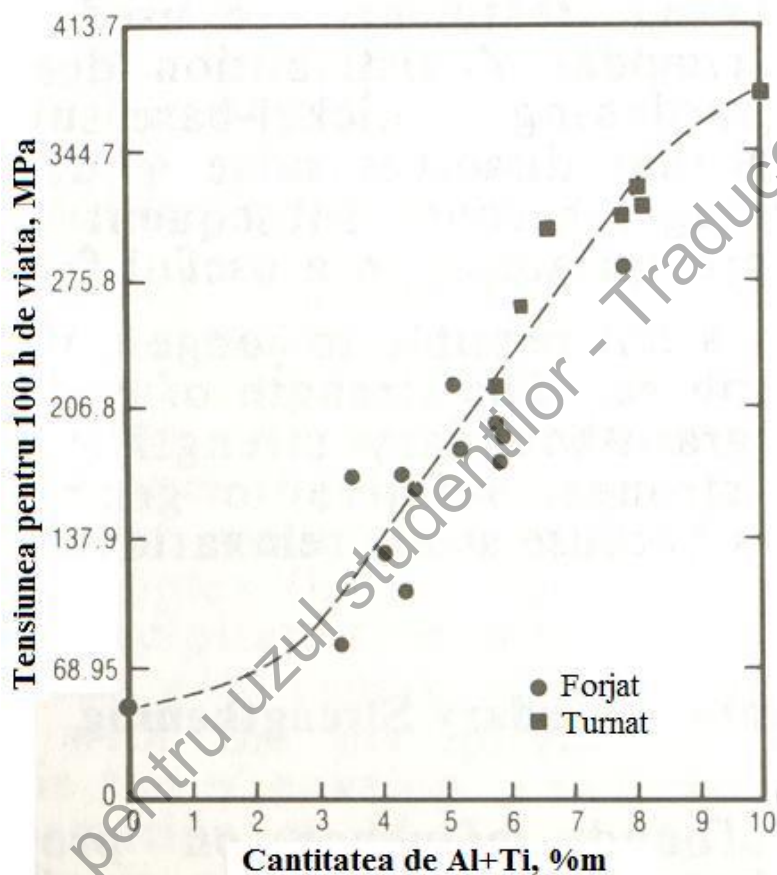
În timpul precipitării se atinge un maxim al durificării, în perioada în care dislocațiile taie particulele de fază  $\gamma'$ . Duritatea crește odată cu diametrul particulelor, al căror volum constant se păstrează, după cum arată **Fig.2.4**.



**Fig.2.4** Variația durității unui superaliaj pe bază de nichel în funcție de diametrul particulelor de  $\gamma'$  [1]

Tăierea dislocațiilor de către particule este posibilă atât timp cât particulele au dimensiuni reduse. Peste un anumit diametru al particulelor, dislocațiile nu mai pot să le taie ci le ocolesc. Din acest motiv, continuarea creșterii diametrului particulelor peste mărimea critică duce la scăderea durității.

Rezistența superaliajului depinde de fracțiunea de  $\gamma'$   $\rightarrow$  pentru a mări rezistența materialului, până la o anumită limită, este suficient să se mărească cantitatea de elemente durificatoare, după cum arată **Fig.2.5**, în cazul superaliajelor pe bază de nichel.



**Fig.2.5** Efectul cantității de Al+Ti asupra rezistenței superaliajelor de bază de nichel, la 870°C [1]

La superaliajele forjate,  $\gamma'$  este fină și uniform distribuită  $\rightarrow$  întreaga cantitate de Al+Ti contribuie la creșterea rezistenței.

La superaliajele turnate, din cauza efectelor segregăției și ale vitezei de răcire, faza  $\gamma'$  poate precipita într-o largă varietate de forme. De exemplu, la solidificare se pot forma cantități mari de eutectic ( $\gamma+\gamma'$ ) și particule grosolane de  $\gamma'$ . Pentru uniformizarea acestei structuri se aplică recoaceri de omogenizare care dizolvă particulele mari și eutecticul, permițând o reprecipitare ulterioară, sub formă de particule fine de  $\gamma'$ .

În general, pentru a atinge durificarea maximă, la superaliajele durificate prin precipitarea de  $\gamma'$ , este necesară o încălzire până sub curva solvus a fazei  $\gamma'$ , urmată de una sau mai multe îmbătrâniri pentru optimizarea formei și distribuției fazei  $\gamma'$ .

**2. Durificarea limitelor de grăunți prin precipitarea carburilor** se întâlnește în general, la superaliajele pe bază de nichel, sub forma precipitării carburii  $M_{23}C_6$ , după turnare sau după îmbătrânire. Formarea unui lanț de carburi de tip  $M_{23}C_6$ , globulare și discrete, îmbunătățește rezistența la fluaj, păstrând suficientă ductilitate în matricea înconjurătoare care este capabilă astfel să preia tensiunile apărute, împiedicând ruperea prematură.

Pe de altă parte, dacă carburile precipită sub forma unui film continuu (peliculă) de-a lungul limitelor de grăunți, proprietățile sunt sever deteriorate. Cu toate acestea, nici absența totală a carburilor, precipitate de-a lungul limitelor de grăunți nu este de dorit, din cauză că deplasarea limitelor de grăunți nu mai este supusă nici unei restricții și favorizează fisurarea.

La superaliajele pe bază de cobalt, din cauza cantității mai mari de carbon, precipitarea carburilor este mult mai intensă, inclusiv de-a lungul limitelor de grăunți.

Un alt efect al precipitării carburilor de tip  $M_{23}C_6$  de-a lungul limitelor de grăunți constă din apariția zonelor lipsite de precipitate  $\gamma'$ , de-a lungul acestor limite.

Dacă aceste zone sunt late și au rezistență mai scăzută decât matricea, ele pot deveni zone de rupere. Zonele lipsite de  $\gamma'$  nu apar la superaliajele care conțin cantități mai mari din această fază.

**3. Durificarea matricei/ durificarea generală prin precipitarea carburilor** este efectul particulelor formate în interiorul grăunților cristalini. La superaliajele turnate pe bază de cobalt, durificarea prin precipitarea carburilor în interiorul grăunților poate fi ameliorată prin tratament termic – care distribuie carburile uniform – însă gradul de durificare este inferior celui atins prin precipitarea de fază  $\gamma'$ .

Superaliajele forjate, pe bază de cobalt, au o distribuție mai uniformă a carburilor precipitate, rezultată după recoacerea de detensionare de după prelucrare. Carburile de tip MC nu se dizolvă complet prin tratament termic, în superaliajele pe bază de nichel sau de fier-nichel. În plus, carburile de tip MC tind să devină instabile, descompunându-se în  $M_{23}C_6$  la temperaturi de 815-870 °C sau în  $M_6C$  la 980-1040 °C.

Odată cu apariția și dezvoltarea tehnicilor de obținere a monocristalelor, s-au produs monocristale de superaliaje pe bază de nichel, la care cantitatea de carbon este redusă din cauză că nu există limite de grăunți și deci nu există nici nevoia ranforsării lor. În consecință aceste materiale conțin foarte puține carburi precipitate în matrice sau la nivelul sublimitelor.



Unul dintre efectele prezenței carburilor în matrice este posibilitatea precipitării lor în timpul procesului de fisurare la oboseală. În acest caz se produce fie fisurarea prematură fie oxidarea superaliajelor neacoperite, ceea ce duce la producerea unui efect de crestare. Carburile prefisurate sau oxidate, formate prin prelucrare sau tensiuni termice pot iniția fisuri de oboseală.

**Carburile prefisurate** pot fi puse în legătură cu procesele anterioare de turnare. În acest caz, la superaliajele pe bază de nichel se urmărește reducerea mărimii și volumului ocupat de carburi, pentru a se reduce probabilitatea apariției carburilor prefisurate.

Pentru reducerea mărimii carburilor s-a prelungit procesul de solidificare și s-au aplicat gradienti reduși de temperatură, în procesul de solidificare direcțională inițială. Îmbunătățirea gradientilor termici și reducerea cantității de carbon din monocristale au dus la mărirea rezistenței la oboseală, comparativ cu materialele cu nivele normale de carbon la care grăunții au orientare columnară similară.

Absența (diminuarea cantității) carburilor contribuie numai la mărirea rezistenței la oboseală la număr redus de cicluri și a rezistenței termomecanice. Nu s-a observat același efect și în ceea ce privește rezistența la oboseală la număr mare de cicluri.

Carburile oxidate pot fi minimizate sau împiedicate să se formeze prin mai multe metode cum ar fi: procedee neconvenționale de turnare, controlul compoziției chimice sau metalurgia pulberilor.

**4. Precipitarea fazei  $\gamma''$**  este un fenomen care prezintă importanță practică numai la superaliajele pe bază de fier-nichel, care conțin adiții de niobiu. De obicei la superaliajele în care se găsește  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) se observă întotdeauna și  $\gamma'$ , însă particulele primei faze ( $\gamma''$ ) ocupă o proporție mai mare (ca de exemplu în cazul superaliajului Inconel 718). Gradul de durificare pe care îl introduce  $\gamma''$  se sumează cu cel produs de  $\gamma'$ .

Cea mai importantă caracteristică a fazei  $\gamma''$  este ușurința cu care se formează prin îmbătrânirea la temperaturi moderate, după punerea în soluție prin tratament termic sau în cadrul unui proces de îmbinare (ex.: sudare). Din cauza acestei comportări, un astfel de superaliaj poate fi îmbătrânit după sudare pentru a da naștere unei structuri complet ranforsate, cu ductilitate foarte ridicată.

Superaliajele durificate prin precipitarea fazei  $\gamma''$  ating rezistențe ridicate la tracțiune și foarte bune proprietăți de rezistență la rupere prin fluaj, la temperaturi scăzute. La cca. 675 °C se produce o puternică scădere a rezistenței din cauza transformării fazei  $\gamma''$  în  $\gamma'$  sau  $\delta$ .

**5. Efectele borului, zirconiului și hafniului**, dacă sunt adăugate în anumite limite, pot consta din importante îmbunătățiri ale proprietăților mecanice. Prezența acestor elemente poate modifica carburile preexistente, precipitate pe limitele de grăunți (cărora le reduce viteza de

difuzie și deci și densitatea de-a lungul limitelor) sau pot bloca anumite elemente dăunătoare cum ar fi sulful și plumbul.

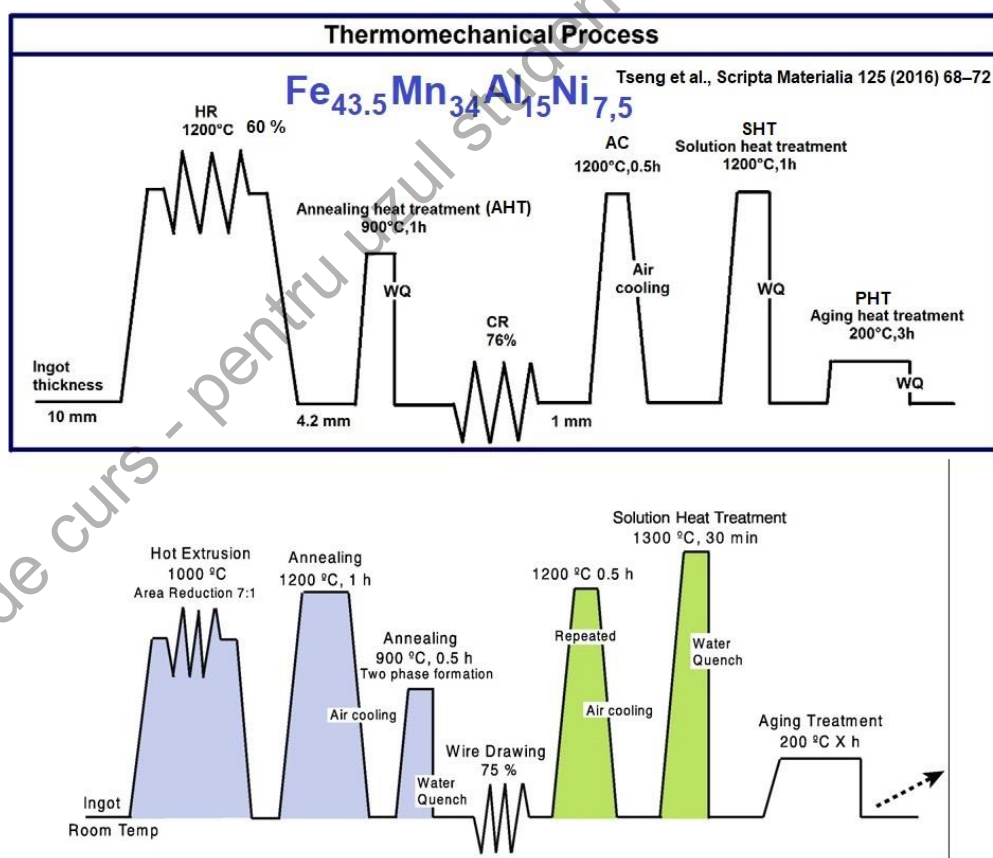
Se consideră că hafniul contribuie la creșterea cantității de eutectic  $\gamma+\gamma'$  în superaliajele turnate. Dacă acest eutectic se formează, în cantități reduse, pe limitele de grăunți, rezultă o îmbunătățire a ductilității.

Efectele B, Zr și Hf sunt limitate la superaliajele pe bază de nichel și de fier-nichel, fiind practic inexistente la cele pe bază de cobalt.

## 2.4 Efecte de prelucrare

Pentru controlarea proprietăților superaliajelor se folosesc trei tehnici principale de prelucrare: (i) prelucrarea termomecanică; (ii) metalurgia pulberilor și (iii) controlul prin turnare a mărimii și morfologiei grăunților în special prin solidificare direcțională.

**1. Prelucrarea termomecanică (Fig. 2.6)** se folosește la superaliajele forjate pe bază de nichel sau de fier-nichel, pentru a se înmagazina energie, prin producerea unei granulații fine și pentru controlul densității/configurației de dislocații. În felul acesta se obțin îmbunătățiri ale rezistenței la tracțiune și la oboseală, la numere mici de cicluri.



**Fig.2.6** Schemă de tratament termomecanic pentru a obține o granulație cat mai fină [4]



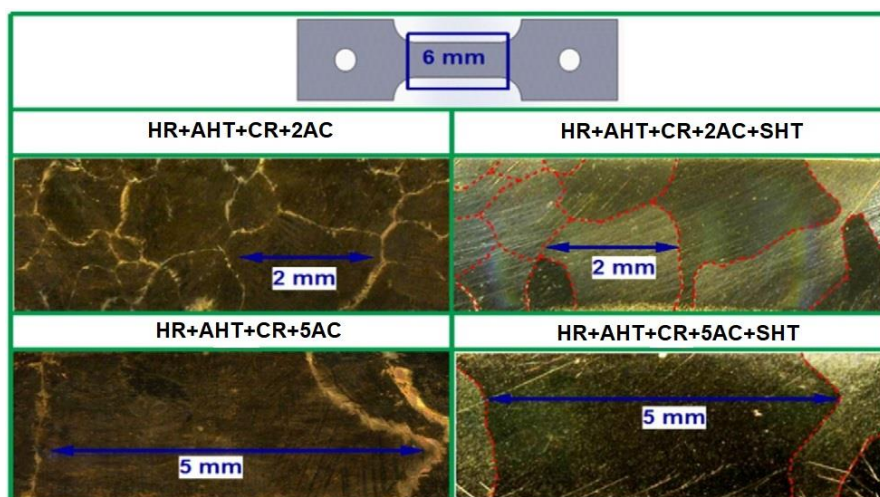


Fig.2.7 Structuri obținute după tratamentul termomecanic [4]

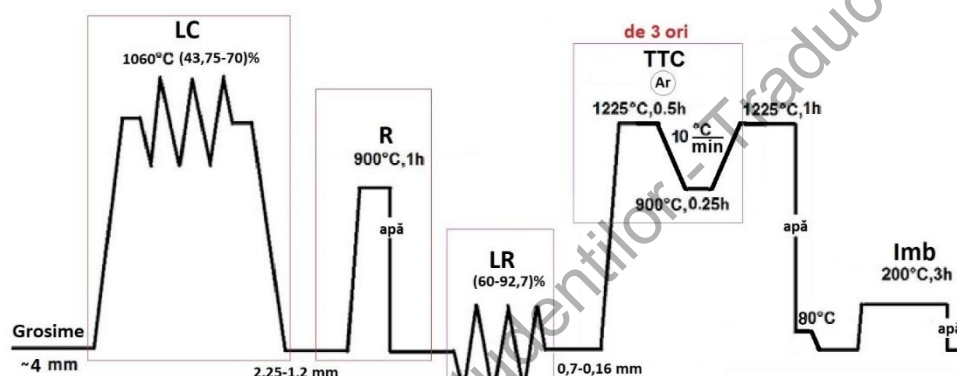


Fig. 2.8 Schema de tratament termomecanic pentru creșterea granulației [4]

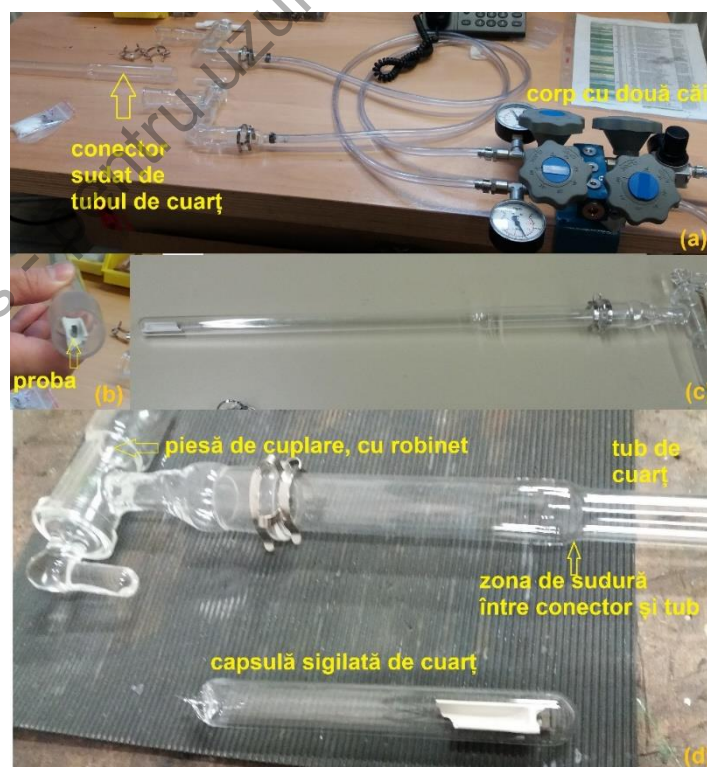


Fig.2.9 Echipament pentru vidarea în tuburi de cuarț



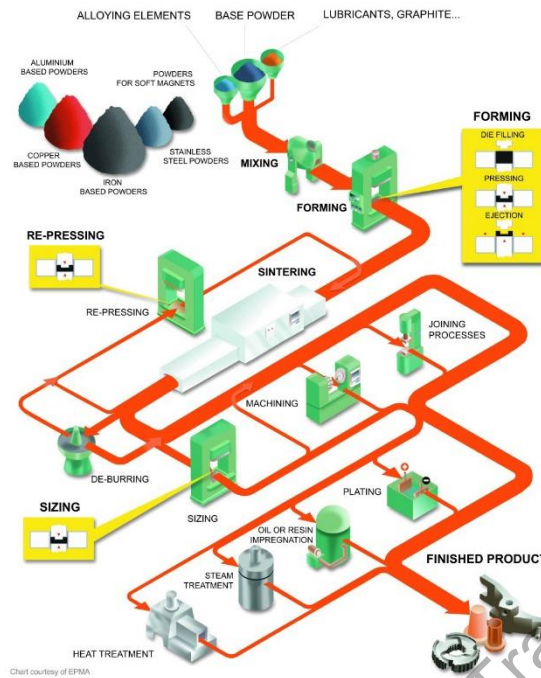
Fig.2.10 Superaliaje vidate în tuburi de cuarț



Fig.2.11 Piese cu structura oligocristalină [5]

**2. Metalurgia pulberilor** este foarte eficace pentru reducerea mărimii carburilor și omogenizarea materialelor, ceea ce duce la mărirea rezistenței la oboseală. În plus se pot obține anumite superaliaje, cum ar fi IN100, care nu se pot forja prin procedee clasice.



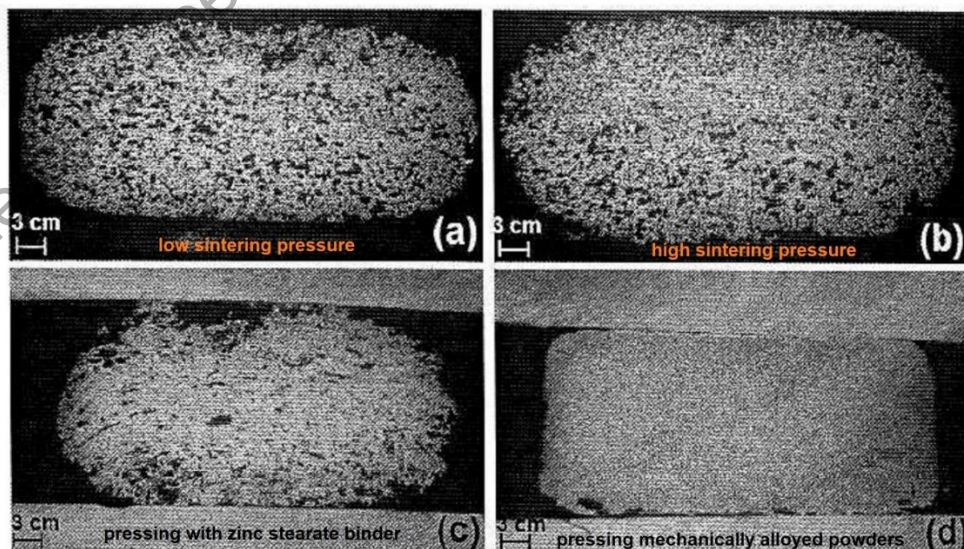


**Fig.2.12 Componentele metalurgiei pulberilor. Ciclul de producție [6]**

Porozitatea superaliajelor a dus la reducerea rezistenței la oboseală și la fluaj. Pentru reducerea porozității s-a folosit presarea izostatică la cald, care, de asemenea, a dus la îmbunătățirea proprietăților pieselor prelucrate prin metalurgia pulberilor.

Presarea izostatică la cald a dat rezultate la producerea pieselor care în mod normal se obțineau prin turnare, din superaliaje pe bază de nichel. Procedul s-a dovedit eficace pentru toate superaliajele care conțin porozitate de turnare, necorelată cu starea suprafeței.

În domeniul biomedical, utilizarea presării hidrostatice la cald a produs îmbunătățiri importante ale rezistenței la oboseală a articulațiilor coxale turnate din Vitallium.

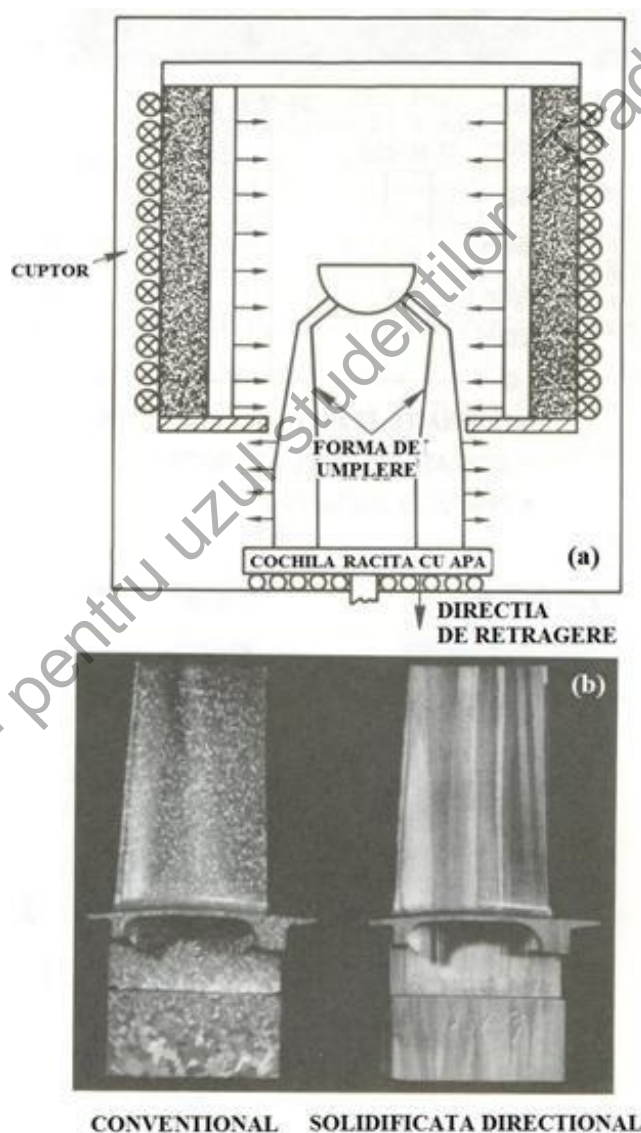


**Fig.2.13 Porozitatea produselor sinterizate**

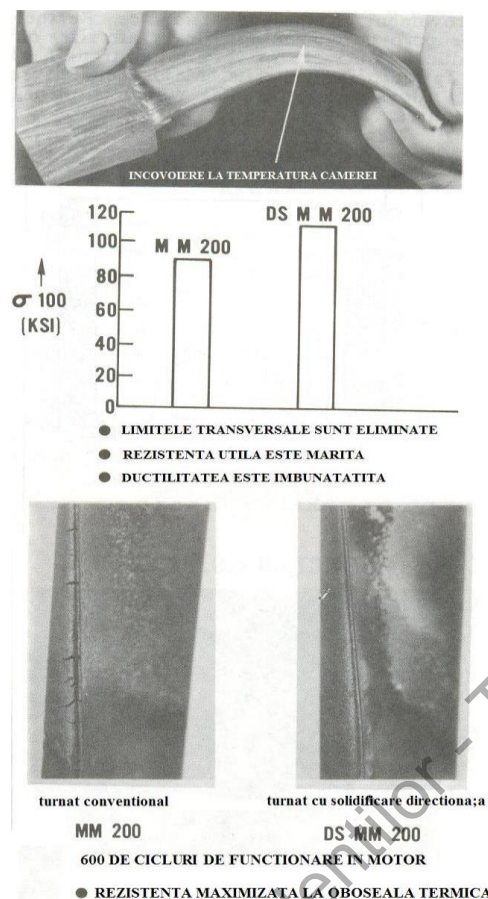
**3. Solidificarea direcțională** contribuie în mod direct la îmbunătățirea rezistenței la tracțiune. Prin eliminarea limitelor transversale de grăunți și orientarea favorabilă a direcției după care modulul de elasticitate este redus la minimum, s-au obținut majorări importante ale rezistenței la fluaj și la oboseală. Cazul extrem îl reprezintă reducerea completă a numărului de grăunți cristalini, ceea ce duce la formarea monocristalelor.

**Fig.2.14** prezintă procesul de solidificare direcțională iar **Fig.2.15** prezintă avantajele acesteia la producerea pieselor turnate din superaliaj MAR-M 200.

Porozitatea superaliajelor a dus la reducerea rezistenței la oboseală și la fluaj. Pentru reducerea porozității s-a folosit presarea izostatică la cald care, de asemenea, a dus la îmbunătățirea proprietăților.



**Fig.2.14** Ilustrarea solidificării direcționale: (a) schema de principiu a procedurii; (b) diferențe între lamele solidificate convențional și direcțional [1]



**Fig.2.15 Efectele solidificării direcționale asupra proprietăților fizice ale superaliajului MAR-M 200 [1]**

Presarea izostatică la cald a dat rezultate la producerea pieselor care în mod normal se obțineau prin turnare, din superaliaje pe bază de nichel. Porcedeul s-a dovedit eficace pentru toate superaliajele care conțin porozitate de turnare, necorelată cu starea suprafeței.

În domeniul biomedical, utilizarea presării hidrostatice la cald a produs îmbunătățiri importante ale rezistenței la oboseală a articulațiilor coxale turnate din Vitallium.

### 3. PROPRIETĂȚILE SUPERALIAJELOR

Principalele procedee utilizate pentru a controla proprietățile superaliajelor sunt:

1 - solidificarea direcțională; 2 - prelucrarea termomecanică; 3 - metalurgia pulberilor.

#### 3.1 Proprietăți fizice

Cele mai importante proprietăți fizice ale superaliajelor sunt:

- **Densitatea**,  $\rho = \frac{m}{V}$ , poate fi:
  - redusă prin introducerea elementelor de aliere ușoare (Al, Ti, Cr);
  - mărită prin introducerea elementelor de aliere grele (W, Ta).
- **Temperatura curbei lichidus (de sfârșit de topire);**

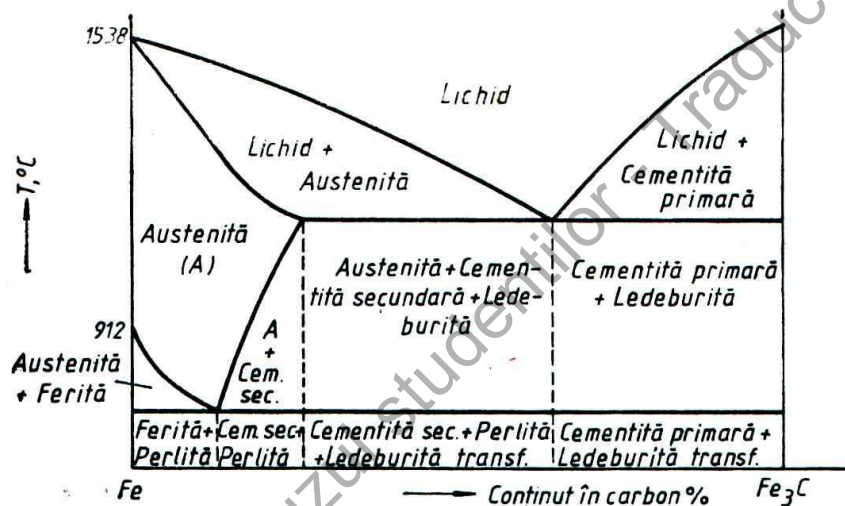


Fig.3.1 Diagrama Fe<sub>3</sub>C

- **Temperatura curbei solidus (de sfârșit de solidificare);**
- **Căldura specifică**, care poate fi definită ca fiind capacitatea termică masică a unei cantități de substanță și reprezintă cantitatea de căldură schimbată de unitatea de masă a sistemului termodinamic, necesară modificării temperaturii sale cu un grad  $c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}$

Unde:

**Q** reprezintă cantitatea de căldură schimbată (primită sau cedată) de un sistem termodinamic;

**m** este masa sistemului termodinamic;

$\Delta T = T_2 - T_1$  variația de temperatură datorată schimbului de căldură.

- **Conductivitatea electrică** (numită și conductibilitatea electrică specifică) este mărimea fizică prin care se caracterizează capacitatea unui material de a permite transportul sarcinilor electrice atunci când este plasat într-un câmp electric. Simbolul folosit pentru această mărime este de obicei  $\sigma$  (litera grecească sigma), iar unitatea de măsură este



siemens pe metru ( $S \cdot m^{-1}$ ). Măreimea inversă conductivității este rezistivitatea electrică, cu simbolul  $\rho$  (litera grecească rho) și unitatea de măsură ohm metru ( $\Omega \cdot m$ ).

Următorii termeni sunt înrudiți cu conductivitatea electrică dar au semnificații diferite:

**Conductibilitatea electrică** este proprietatea materialelor de a permite trecerea curentului electric.

**Conductanța electrică** este mărimea care exprimă capacitatea unui conductor sau circuit dat de a conduce curentul electric. Conductanța se măsoară în siemens (S) și este mărimea inversă rezistenței electrice măsurate în ohmi ( $\Omega$ ).

- **Rezistivitatea electrică** este mărimea ce caracterizează comportarea distinctă a materialelor, sub acțiunea unui curent electric. Rezistivitatea este proprietatea specifică unui anumit material de a se opune trecerii curentului electric prin el. Se ia în considerare materialul omogen, de dimensiune dată și un timp de solicitare și la un curent electric fixe. Rezistivitatea este caracteristică fiecărui tip de material și stă la baza calculării rezistenței electrice a diferitelor corpuri făcute din materialul respectiv.

Rezistivitatea electrică a unui material, notată cu  $\rho$  (litera grecească rho), este redată de formula  $\rho = R \frac{A}{l}$  (formula dedusă din  $R = \rho \frac{l}{A}$ )

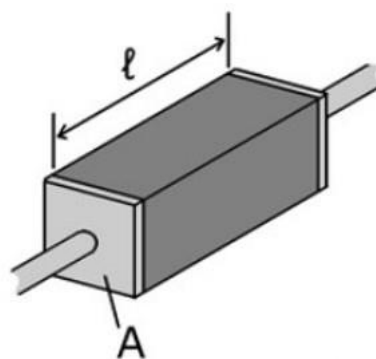
Unde

$\rho$  este rezistivitatea statică, măsurată în ohm metri,  $\Omega \cdot m$ ;

$R$  este rezistența electrică a unei mostre uniforme de material, măsurată în ohmi,  $\Omega$ ;

$l$  este lungimea mostrei, măsurată în metri pătrați,  $m^2$ ;

$A$  este aria secțiunii transversale a mostrei, măsurată în metri pătrați,  $m^2$ .



**Fig.3.2 Material rezistiv având contacte electrice la ambele capete [7]**

- **permeabilitatea magnetică**, în electromagnetism, este gradul de magnetizare a unui material care reacționează linear, când este străbătut de un câmp magnetic. Permeabilitatea magnetică este de obicei reprezentată de litera grecească  $\mu$ . În sistemul internațional, permeabilitatea este măsurată în henry pe metru ( $H \cdot m^{-1}$ ), sau în Newton

supra amper pătrat ( $N \cdot A^{-2}$ ). Valoarea constantă  $\mu_0$  este cunoscută sub numele de constantă magnetică sau permeabilitatea vidului, având valoare  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$

**Tab.3.1 Valori ale câtorva materiale**

| Mediul                      | Susceptibilitatea<br>( $\chi_m$ )                  | Permeabilitatea<br>( $\mu$ )                    | Câmp<br>magnetic | Frecvența<br>max.  |
|-----------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------|--------------------|
| Mu-metal                    | 20,000                                             | $25,000 \times 10^{-6} \text{ H/m}$             | at. 0.002 T      |                    |
| Permalloy                   | 8000                                               | $10,000 \times 10^{-6} \text{ H/m}$             | at. 0.002 T      |                    |
| Oțel electrotehnic          | 4000                                               | $5000 \times 10^{-6} \text{ H/m}$               | at. 0.002 T      |                    |
| ferită                      |                                                    | $20-800 \times 10^{-6} \text{ H/m}$             |                  | 100 kHz ~<br>1 MHz |
| Ferrite<br>(manganese zinc) |                                                    | $>800 \times 10^{-6} \text{ H/m}$               |                  | 100 kHz ~<br>1 MHz |
| Oțel                        | 700                                                | $875 \times 10^{-6} \text{ H/m}$                | at. 0.002 T      |                    |
| Nichel                      | 100                                                | $125 \times 10^{-6} \text{ H/m}$                | at. 0.002 T      |                    |
| Platină                     | $2.65 \times 10^{-4}$                              | $1.2569701 \times 10^{-6} \text{ H/m}$          |                  |                    |
| Aluminiu                    | $2.22 \times 10^{-5}$                              | $1.2566650 \times 10^{-6} \text{ H/m}$          |                  |                    |
| Hidrogen                    | $8 \times 10^{-9}$ sau<br>$2.2 \times 10^{-9}$     | $1.2566371 \times 10^{-6} \text{ H/m}$          |                  |                    |
| Vid                         | 0                                                  | $1.2566371 \times 10^{-6} \text{ H/m } (\mu_0)$ |                  |                    |
| Safir                       | $-2.1 \times 10^{-7}$                              | $1.2566368 \times 10^{-6} \text{ H/m}$          |                  |                    |
| Cupru                       | $-6.4 \times 10^{-6}$ sau<br>$-9.2 \times 10^{-6}$ | $1.2566290 \times 10^{-6} \text{ H/m}$          |                  |                    |
| Apa                         | $-9.0 \times 10^{-6}$                              | $1.2566270 \times 10^{-6} \text{ H/m}$          |                  |                    |

$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$  unde  $\mathbf{B}$  inducție magnetică;  $\mathbf{H}$  intensitatea câmpului magnetic.

- **Temperatura Curie** este temperatura sub care proprietățile magnetice se schimbă (temperatura limită la care un material se demagnetizează). Punctul Curie, reprezintă temperatura caracteristică a unei anumite substanțe feromagnetice, deasupra căreia aceasta devine paramagnetică.

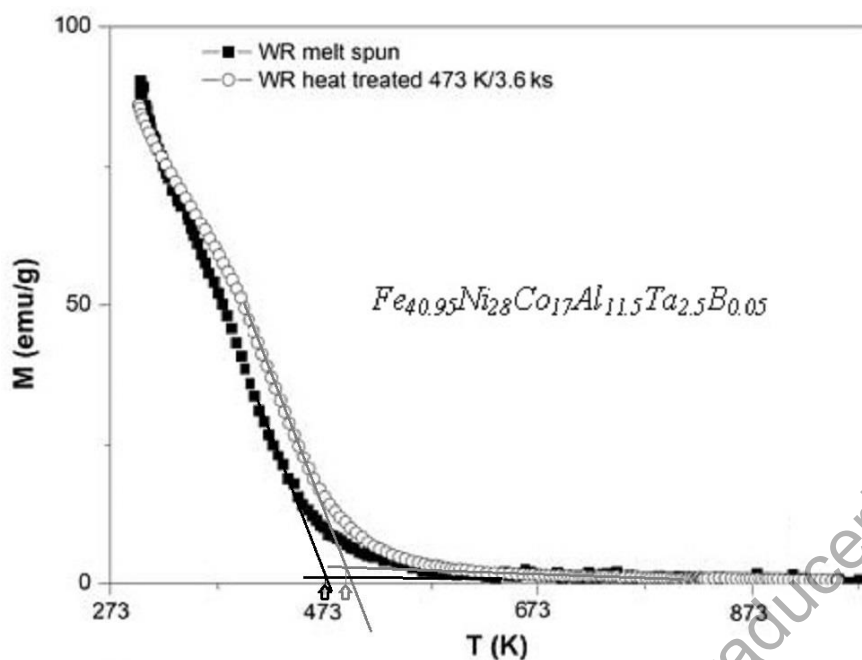


Fig.3.3 Curba de termomagnetizare a aliajului  $Fe_{40.95}Ni_{28}Co_{17}Al_{11.5}Ta_{2.5}B_{0.05}$  [8]

În **Tab.3.2** sunt sintetizate valorile celor 8 proprietăți fizice de mai sus, pentru principalele superaliaje, menționate în Tab.1.1-1.3.

**Tab.3.2** Valorile celor mai importante proprietăți fizice [1]

| Nr. crt.                      | Aliajul          | Densitatea        | Temperatura |           | Căldura specifică <sup>(a)</sup> | Conductivitatea electrică | Rezistivitatea electrică | Permeabilitatea magnetică | Temperatura Curie |
|-------------------------------|------------------|-------------------|-------------|-----------|----------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
|                               |                  | Mg/m <sup>3</sup> | lichidus    | solidus   |                                  |                           |                          |                           |                   |
|                               |                  |                   | °C          | °C        |                                  |                           |                          |                           |                   |
| Superaliaje pe bază de fier   |                  |                   |             |           |                                  |                           |                          |                           |                   |
| 1                             | Haynes556        | 8,23              | -           | -         | 472                              | -                         | 970                      | -                         | -                 |
| 2                             | Incoloy800       | 7,94              | 1385        | 1355      | 502                              | 1,7                       | 989                      | 1,0092                    | -                 |
| 3                             | Incoloy801       | 7,94              | 1385        | 1355      | 452                              | 1,7                       | 1012                     | -                         | -                 |
| Superaliaje pe bază de cobalt |                  |                   |             |           |                                  |                           |                          |                           |                   |
| 1                             | Haynes25 (L-605) | 9,13              | 1410        | 1329      | 374                              | -                         | 890                      | < 1,00                    | -                 |
| 2                             | Haynes188        | 9,13              | 1398        | 1302-1330 | 423 <sup>(b)</sup>               | -                         | -                        | 1,01                      | -                 |
| 3                             | Stellite6B       | 8,38              | 1354        | 1265      | 421                              | -                         | 910                      | < 1,2                     | -                 |
| 4                             | UMC050           | 8,05              | 1395        | 1380      | -                                | -                         | 825                      | -                         | -                 |
| Superaliaje pe bază de nichel |                  |                   |             |           |                                  |                           |                          |                           |                   |
| 1                             | HastelloyB-2     | 9,21              | -           | -         | 389 <sup>(b)</sup>               | -                         | 1380(b)                  | -                         | -                 |
| 2                             | HastelloyC-4     | 8,64              | -           | -         | 426 <sup>(b)</sup>               | -                         | 1250                     | -                         | -                 |
| 3                             | HastelloyC-276   | 8,90              | 1371        | 1323      | 427                              | -                         | 1330                     | -                         | -                 |
| 4                             | HastelloyN       | 8,93              | -           | -         | 419 <sup>(b)</sup>               | -                         | 1200(b)                  | -                         | -                 |
| 5                             | HastelloyS       | 8,76              | 1380        | 1335      | 427 <sup>(b)</sup>               | -                         | -                        | -                         | -                 |
| 6                             | HastelloyW       | 9,03              | 1315        | -         | -                                | -                         | -                        | -                         | -                 |
| 7                             | HastelloyX       | 8,23              | 1290        | 1250      | 486                              | -                         | 1180                     | <1,002(c)                 | -                 |
| 8                             | Inconel600       | 8,42              | 1415        | 1354      | 444                              | 1,7                       | 1030                     | 1,010                     | -124              |
| 9                             | Inconel617       | -                 | -           | 1333      | -                                | -                         | -                        | -                         | -                 |
| 10                            | Inconel625       | 8,44              | 1350        | 1290      | 456                              | 2,0                       | 869                      | -                         | -                 |

| Nr. crt. | Aliajul    | Densitatea        | Temperatura    |               | Căldura specifică <sup>(a)</sup> | Conductivitatea electrică | Rezistivitatea electrică | Permeabilitatea magnetică | Temperatura Curie |
|----------|------------|-------------------|----------------|---------------|----------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
|          |            | Mg/m <sup>3</sup> | lichidus<br>°C | solidus<br>°C |                                  |                           |                          |                           |                   |
| 11       | Nimonic75  | -                 | -              | 1380          | -                                | -                         | -                        | -                         | -                 |
| 12       | Nimonic80A | -                 | -              | 1360          | -                                | -                         | -                        | -                         | -                 |
| 13       | René41     | 8,25              | 1371           | 1232          | 452                              | -                         | 1308                     | 1,002                     | -                 |
| 14       | Udimet500  | 8,14              | 1345           | 1260          | -                                | -                         | 1203                     | -                         | -                 |
| 15       | Waspaloy   | 8,02              | 1355           | 1339          | 532 <sup>(c)</sup>               | -                         | 1240                     | -                         | -                 |

(a) la temperatura ambiantă; (b) la 100 °C; (c) la 93 °C. IACS=International Annealed Copper Standard, % de conductivitate, comparativ cu Cu

### 3.2 Proprietăți mecanice

#### 3.2.1 Proprietăți la tracțiune

În **Tab.3.3** sunt listate valorile rezistenței la rupere și la curgere precum și alungirea la rupere, la cinci temperaturi, ale unor superaliaje prezentate anterior.

**Tab.3.3 Variația proprietăților la tracțiune, cu temperatura [1]**

| Temperatura<br>°C             | Rezistența la rupere<br>MPa | Rezistența la curgere<br>MPa | Alungirea la rupere<br>% |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 0                             | 1                           | 2                            | 3                        |
| Superaliaje pe bază de cobalt |                             |                              |                          |
| Haynes 25 (L-605), tablă      |                             |                              |                          |
| 21                            | 1010                        | 460                          | 64                       |
| 540                           | 800                         | 250                          | 59                       |
| 650                           | 710                         | 240                          | 35                       |
| 760                           | 455                         | 260                          | 12                       |
| 870                           | 325                         | 240                          | 30                       |
| Haynes 188, tablă             |                             |                              |                          |
| 21                            | 960                         | 485                          | 56                       |
| 540                           | 740                         | 305                          | 70                       |
| 650                           | 710                         | 305                          | 61                       |
| 760                           | 635                         | 290                          | 43                       |
| 870                           | 420                         | 260                          | 73                       |
| Superaliaje pe bază de nichel |                             |                              |                          |
| Hastelloy X, tablă            |                             |                              |                          |
| 21                            | 785                         | 360                          | 43                       |
| 540                           | 650                         | 290                          | 45                       |
| 650                           | 570                         | 275                          | 37                       |
| 760                           | 435                         | 260                          | 37                       |
| 870                           | 255                         | 180                          | 50                       |
| Inconel 600, bară             |                             |                              |                          |
| 21                            | 620                         | 250                          | 47                       |
| 540                           | 580                         | 195                          | 47                       |
| 650                           | 450                         | 180                          | 39                       |
| 760                           | 185                         | 115                          | 46                       |
| 870                           | 105                         | 62                           | 80                       |
| Inconel 625, bară             |                             |                              |                          |
| 21                            | 855                         | 490                          | 50                       |

| Temperatura       | Rezistența la rupere | Rezistența la curgere | Alungirea la rupere |
|-------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| °C                | MPa                  | MPa                   | %                   |
| 0                 | 1                    | 2                     | 3                   |
| 540               | 745                  | 405                   | 50                  |
| 650               | 710                  | 420                   | 35                  |
| 760               | 505                  | 420                   | 42                  |
| 870               | 285                  | 275                   | 12,5                |
| Nimonic 75, bară  |                      |                       |                     |
| 21                | 750                  | -                     | 41                  |
| 540               | 635                  | -                     | 41                  |
| 650               | 538                  | -                     | 42                  |
| 760               | 290                  | -                     | 70                  |
| 870               | 145                  | -                     | 68                  |
| Nimonic 80A, bară |                      |                       |                     |
| 21                | 1240                 | 620                   | 24                  |
| 540               | 1100                 | 530                   | 24                  |
| 650               | 1000                 | 550                   | 18                  |
| 760               | 760                  | 505                   | 20                  |
| 870               | 400                  | 260                   | 34                  |
| René 95, bară     |                      |                       |                     |
| 21                | 1620                 | 1060                  | 14                  |
| 540               | 1540                 | 1010                  | 14                  |
| 650               | 1460                 | 1000                  | 14                  |
| 760               | 1170                 | 940                   | 11                  |
| Udimet 500, bară  |                      |                       |                     |
| 21                | 1310                 | 840                   | 32                  |
| 540               | 1240                 | 795                   | 28                  |
| 650               | 1210                 | 760                   | 28                  |
| 760               | 1040                 | 730                   | 39                  |
| 870               | 740                  | 495                   | 20                  |
| Waspaloy, bară    |                      |                       |                     |
| 21                | 1280                 | 795                   | 25                  |
| 540               | 1170                 | 725                   | 23                  |
| 650               | 1120                 | 690                   | 34                  |
| 760               | 795                  | 675                   | 28                  |
| 870               | 525                  | 515                   | 35                  |

Evoluția rezistenței la rupere cu temperatura, în domeniul temperaturilor înalte, este prezentată în **Tab.3.4**, după 100 și respectiv 1000 de ore, în cazul a patru dintre superaliajele pe bază de nichel.

**Tab.3.4 Variația rezistenței la rupere cu temperatura după durate îndelungate de expunere, pentru patru superaliaje pe bază de nichel [1]**



| Temperatura<br><br>°C  | Rezistența la rupere după |          |
|------------------------|---------------------------|----------|
|                        | 100 ore                   | 1000 ore |
|                        | MPa                       | MPa      |
| <b>Incomel 600</b>     |                           |          |
| 815                    | 55                        | 39       |
| 870                    | 37                        | 24       |
| <b>Nimonic 75(b)</b>   |                           |          |
| 815                    | 38                        | 24       |
| 870                    | 23                        | 15       |
| 925                    | 14                        | 10       |
| 980                    | -                         | 7,6      |
| <b>Inconel 625(a)</b>  |                           |          |
| 650                    | 440                       | 370      |
| 815                    | 130                       | 93       |
| 870                    | 72                        | 48       |
| <b>Nimonic 80A (c)</b> |                           |          |
| 540                    | -                         | 825      |
| 815                    | 185                       | 115      |
| 870                    | 105                       | -        |

a) pus în soluție la 1150 °C, avem  $R_m=285$  MPa, sub formă de bară la 870 °C; (b) recopt 1050 °C/ 1h; (c) recopt 1080 °C/ 8h + 700 °C/16h.

Curbele de variația a rezistenței la rupere cu temperatura, pentru o serie de superaliaje pe bază de nichel, după 1000 de ore de încercare, sunt prezentate în **Fig.3.4**.

**Obs.:** Inconel 600 (601) și Hastelloy X sunt mai puțin sensibile la variațiile temperaturii.

Astfel, s-a putut constata că unele superaliaje sunt mai sensibile decât altele la diferențele de formă ale produsului testat. S-a mai constatat că, indiferent de superaliaj, influența formei este mai puternică la timpi mari decât la durate scurte de expunere.

Superaliajele rezistente la cald sunt prelucrate la rece prin forjare și laminare, după care sunt supuse unor recoaceri de detensionare. Se consideră că, atunci când sunt testate la cald, ele rețin o parte din surplusul de rezistență la curgere și la rupere imprimat prin prelucrarea la cald.

Efectul formei asupra proprietăților superaliajului Haynes 25, pe bază de cobalt, sunt ilustrate în **Tab.3.5** pentru durate mici de expunere și în **Tab.3.6** pentru durate mari.

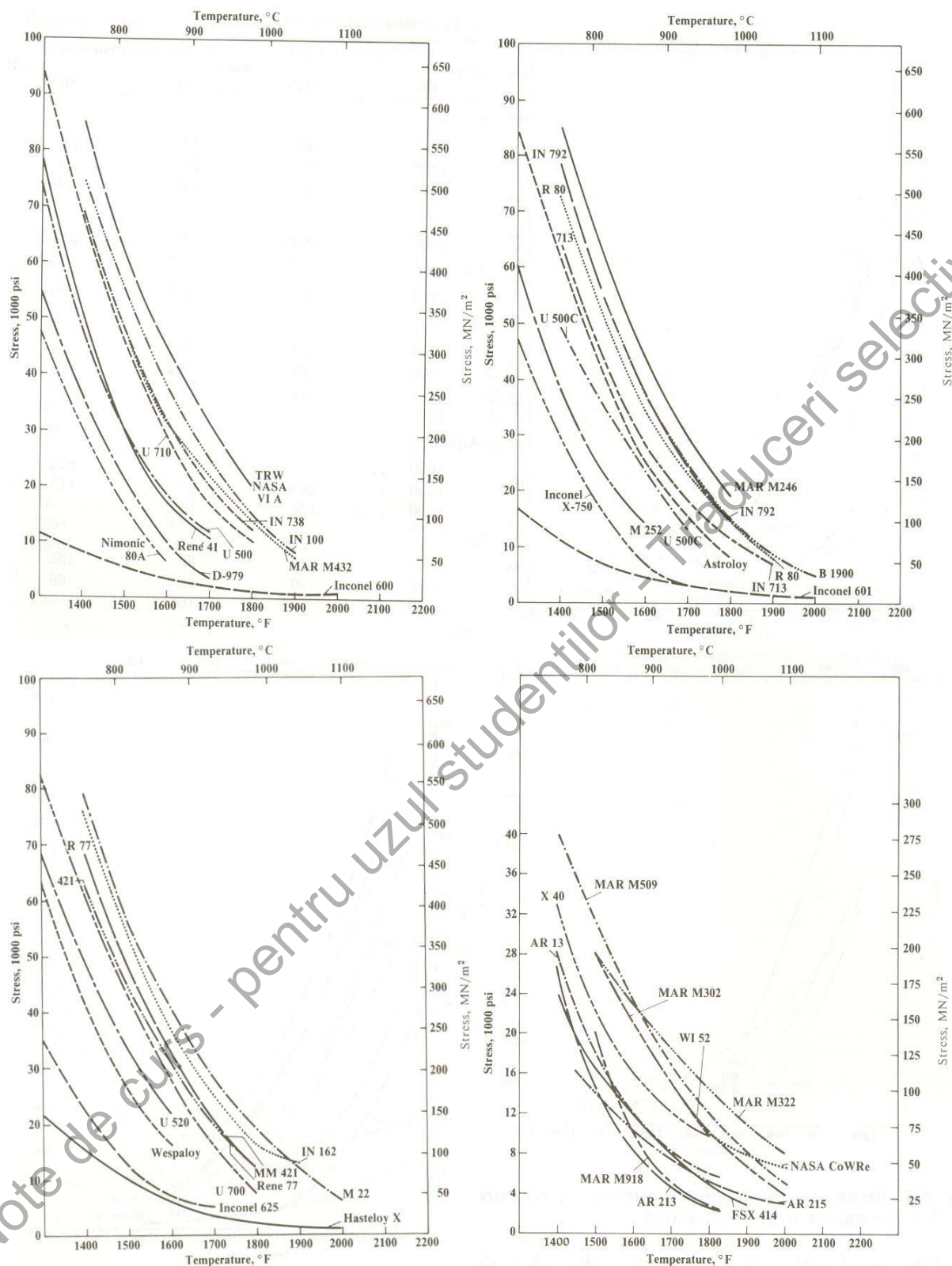


Fig.3.4 Variația rezistenței la rupere după 1000 de ore, cu temperatura, pentru o serie de superaliaje pe bază de nichel [1]

Tab.3.5 Dependența de forma a proprietăților superaliajului Haynes 25, la durate mici de expunere [1]

| Temperatura de încercare | Forma produsului | Rezistența la rupere | Rezistența la curgere | Alungirea la rupere |
|--------------------------|------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
|                          |                  | MPa                  | MPa                   | %                   |
| 540 <sup>0</sup> C       | Bară             | 750                  | -                     | 71                  |
|                          | Tablă            | 690                  | -                     | 68                  |
|                          | Țeavă            | 710                  | 315                   | 12                  |
| 650 <sup>0</sup> C       | Bară             | 670                  | -                     | 37                  |
|                          | Tablă            | 515                  | -                     | 25                  |
|                          | Țeavă            | 620                  | 275                   | 12                  |
| 815 <sup>0</sup> C       | Bară             | 455                  | -                     | 24                  |
|                          | Tablă            | 345                  | -                     | 15                  |

Obs. Probele de tip bară au avut diametrul de 13 mm  
 Probele de tip tablă au avut grosimi de 1-1,8 mm  
 Probele de tip țeavă au avut diametrul extern de 9,5 mm și grosimea de 0,7 mm

**Tab.3.6 Dependența de forma a proprietăților superaliajului Haynes 25, la durate mari de expunere [1]**

| Temperatura de încercare | Forma produsului | Rezistența la rupere după |       |        |
|--------------------------|------------------|---------------------------|-------|--------|
|                          |                  | 100 h                     | 450 h | 1000 h |
|                          |                  | MPa                       | MPa   | MPa    |
| 790 <sup>0</sup> C       | Bară             | 255                       | -     | -      |
|                          | Țeavă            | 255                       | -     | -      |
| 815 <sup>0</sup> C       | Bară             | 150                       | -     | 117    |
|                          | Tablă            | 150                       | -     | 121    |
| 870 <sup>0</sup> C       | Bară             | -                         | -     | 86     |
|                          | Tablă            | -                         | 82    | -      |

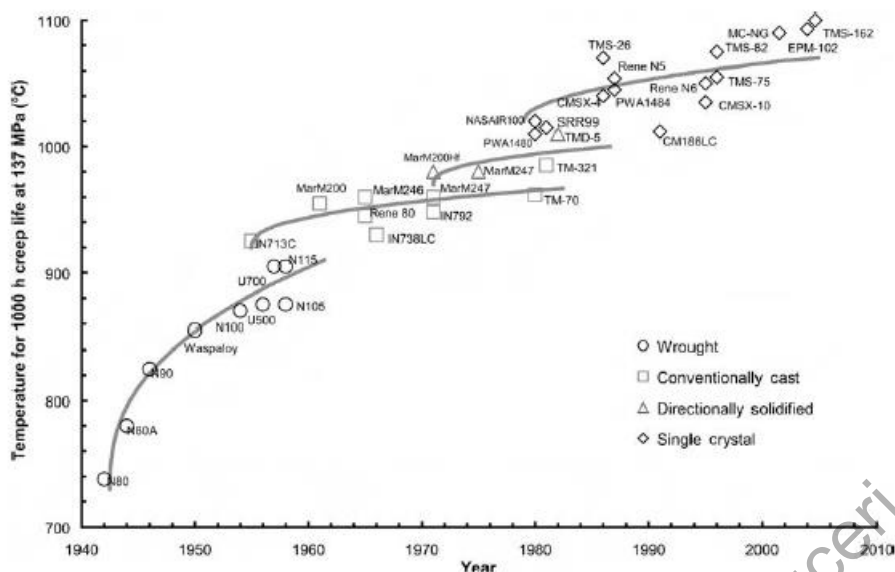
**Tab.3.7 Compoziții nominale ale unor superaliaje pe bază de cobalt durificate prin alierea soluției solide [1]**

| Nr. crt. | Marca             | UNS No. | Cr   | Ni   | Co   | Mo | W    | Nb | Ti | Al | Fe  | C   | Alte elemente |
|----------|-------------------|---------|------|------|------|----|------|----|----|----|-----|-----|---------------|
| 1        | Haynes 25 (L-605) | R30605  | 20,0 | 10,0 | 50,0 |    | 15,0 |    |    |    | 3,0 | 0,1 | 1,5           |

### 3.2.2 Ruperea prin fluaj/ tensiune

În ultima jumătate a secolului XX, s-a produs o vizibilă îmbunătățire a proprietăților superaliajelor. Chiar dacă se urmărește, în continuare, atingerea unor performanțe din ce în ce mai ridicate, evoluția superaliajelor pe o durată de 60 de ani, începând cu apariția lor în anii '40, poate reflecta modul de dezvoltare al aliajelor și procedeele lor de prelucrare.

**Fig.3.5** prezintă evoluția temperaturii de rupere prin fluaj, după cel puțin 1000 de ore, la o sarcină statică de 137 MPa.

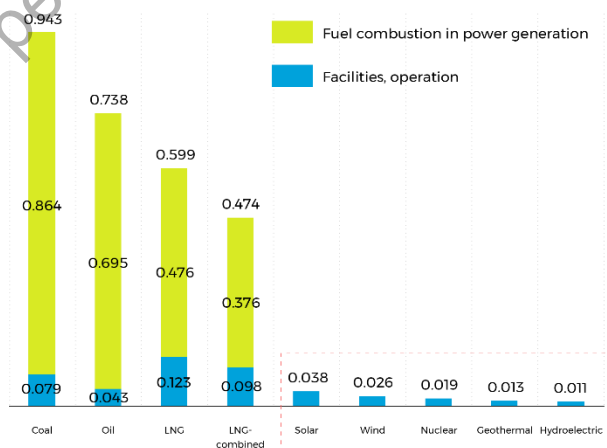


**Fig.3.5** Evoluția pe parcursul a 60 de ani a temperaturii de rupere prin fluaj, după minimum 1000 de ore, sub o sarcină statică de 137 MPa (20 ksi, kilo pounds per square inch) [9]

Se poate constata că cele mai ridicate temperaturi de fluaj s-au obținut la superaliajele monocristaline. Cercetările susținute sunt dedicate ridicării temperaturii maxime de utilizare a superaliajelor.

O treime din emisia totală de CO<sub>2</sub> din Japonia este generată de termocentrale. Generarea energiei electrice este clasificată în funcție de combustibilul utilizat în: (i) ardere de cărbune, (ii) ardere de păcură și (iii) ardere în cicluri combinate a gazului natural lichefiat.

**Fig. 3.6** Ilustrează diferențele dintre emisiile de provenite de la cele 3 sisteme de generare: 1; 0.7 și respectiv 0.5. Emisia de CO<sub>2</sub> poate fi redusă semnificativ dacă se utilizează ardere de gaz în cicluri combinate.



**Fig.3.6** Dependența emisiei de gaz de sursa de generare a energiei

(Source: Central Research Institute of Electric Power Industry report)

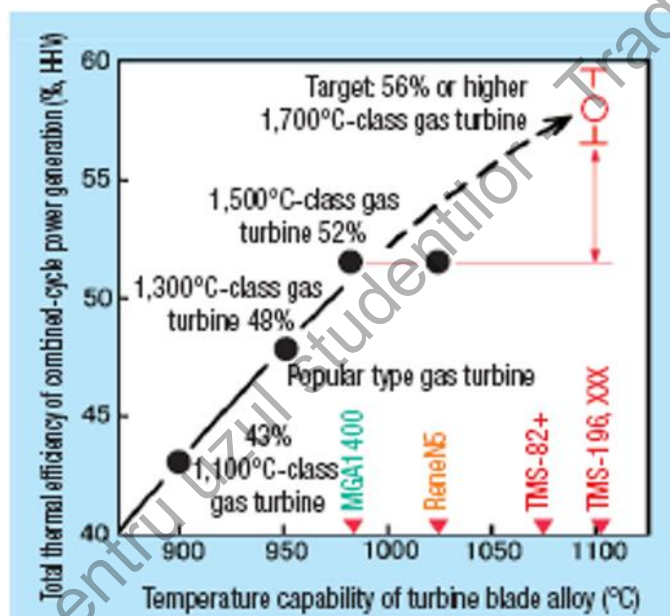
Utilizarea surselor de energie regenerabilă este de-abia la început și chiar și vehiculele electrice au nevoie de o sursă de alimentare.

Temperatură de intrare din turbinele de gaz determină randamentul de generare a energiei la arderea gazelor naturale în cicluri combinate:

- la 1100 °C → randament 43 %, clasa turbinelor cu gaz;
- la 1300 °C → randament 48 %, clasa turbinelor cu gaz pentru populație;
- la 1500 °C → randament 52 %.

Se urmărește ridicarea acestei temperaturi la 1700 °C, ceea ce ar permite creșterea randamentului la 56 %, reducând în mod suplimentar emisiile de gaz, ca urmare a reducerii consumului de combustibil, așa cum se poate observa în **Fig.3.7**.

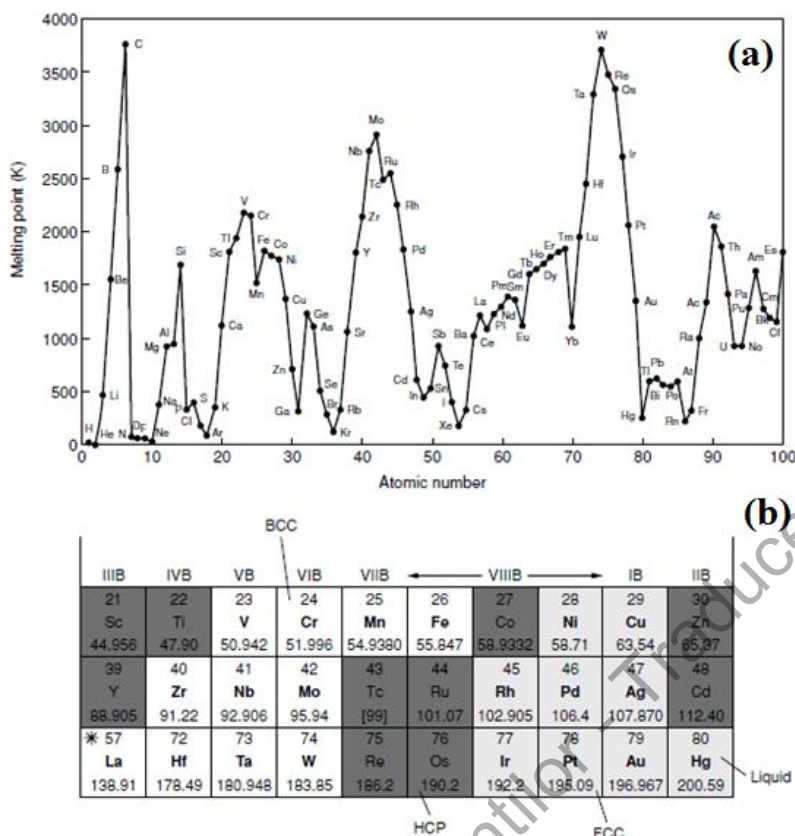
Dacă o singură centrală pe cărbune, cu o capacitate de 1,25-1,35 GW ar trece la arderea de gaz în cicluri combinate, se poate obține o reducere a emisiei de CO<sub>2</sub> de cca. 0,4 % . Trecerea a 20 de centrale duce la o reducere de 8 %.



**Fig.3.7** Dependența de temperatura de intrare în turbină a randamentului de generare a energiei prin arderea în cicluri combinate a gazelor naturale lichefiate

În general, sunt furnizate date legate de proprietățile la temperaturi ridicate, pentru a se face o comparație rapidă între diverse tipuri de superaliaje.

Analizând locul Ni (care dă cea mai răspândită clasă de superaliaje) în tabelul periodic, se observă o foarte bună corelație între temperatura de topire și numărul atomic, ca în **Fig.3.8**.



**Fig.3.8 Corelarea temperaturii de topire cu poziția din tabelul periodic: (a) variația temperaturii de topire în funcție de numărul atomic; (b) dependența dintre structura cristalină și poziția în tabelul periodic [10]**

Analizând poziția ocupată de metalele de tranziție se observă că:

- ❑ există maxime ale temperaturii de topire, pentru metalele de tranziție localizate în apropierea centrului fiecărei linii din tabelul periodic;
- ❑ structura cristalină prezintă o puternică corelație cu poziți ocupată în sistemul periodic.

Temperaturile maxime de topire sunt atinse de metalele situate aproape de mijlocul fiecărei perioade: V, Mo și W.

În cadrul metalelor de tranziție se poate observa că:

- metalele cu structură fcc sunt grupate în partea dreaptă-jos;
- metalele cu structură hc se regăsesc la centru;
- Metalele cu structură cvc sunt plasate în partea stângă.

Deci dacă se dorește în metal cu structură fcc (ductil și tenace) atunci cea mai bună alegere este nichelul, (celelalte fiind prea scumpe sau prea dense) care nu are transformări alotropice (cu excepția transformării feromagnetic-paramagnetic).

Ni este un metal de culoare alb-cenușie, cu densitatea de 8907 Kg/m<sup>3</sup>, se topește la o temperatură de 1455 °C.



### 3.2.3 Rezistența la oboseală

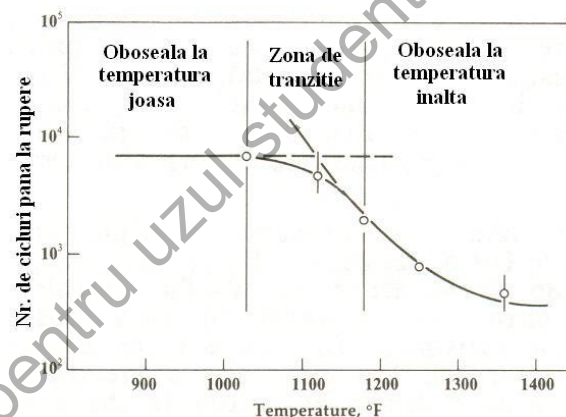
S-a estimat că cca. 90 % dintre structurile ingineresti cedează din cauza oboselii. Aceasta se datorează faptului că:

- ❑ solicitările ciclice din timpul funcționării, mai ales cele produse de vibrațiile rezonante, sunt mai dificil de prevăzut decât sarcinile statice;
- ❑ comportarea materialelor ingineresti atunci când sunt supuse la solicitări ciclice, este determinată de caracteristicile micro și macroscopice ale materialului.

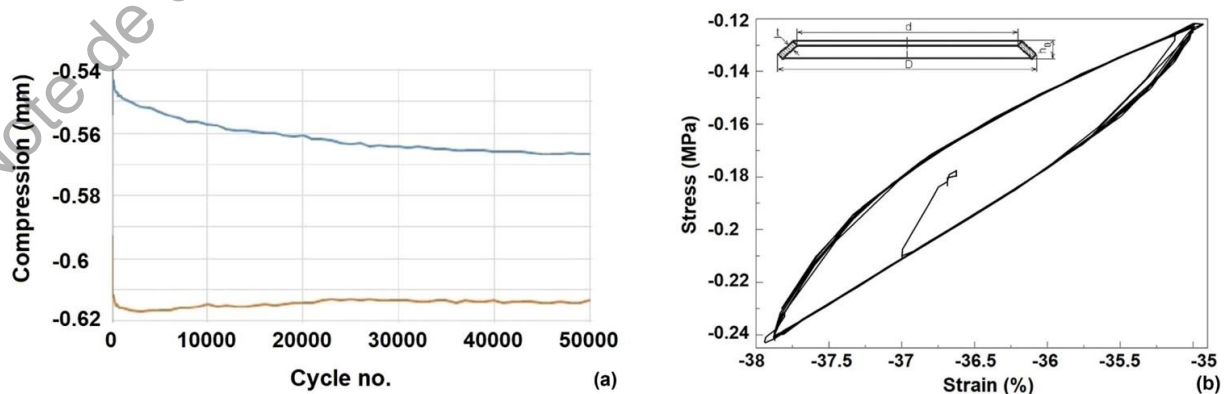
În funcție de traseul ruperii, ruperile la oboseală sunt clasificate în:

- ❖ ruperi la temperatură joasă, caracterizate prin inițiere și propagare intragranulară;
- ❖ ruperi la temperatură înaltă, caracterizate prin inițiere și propagare preponderent intergranulare;
- ❖ ruperi mixte.

Tranziția de la comportamentul la temperatură joasă la cel la temperatură înaltă în vecinătatea punctului echicoeziv, depinde de temperatură, tensiune, viteză de deformare și tipul superaliajului. Cele trei tipuri de rupere la oboseală sunt ilustrate în Fig.3.9 și Fig.3.10



**Fig.3.9 Comportarea la oboseală a superaliajului Haynes 25 (L-605), testat la deformare constantă (0,009) și la frecvență constantă (0,33 Hz), ilustrând regimurile de rupere la temperatură joasă și la temperatură înaltă și zona de tranziție [1]**



**Fig.3.10 Comportarea la oboseală a unui superaliaj [11]**

**Oboseala la temperatură joasă** este caracterizată prin:

1. inițierea sub tensiune a benzilor de alunecare care dezvoltă microfisuri;
2. propagarea microfisurilor de-a lungul planelor de alunecare spre interior iar unirea lor duce la formarea unei macrofisuri după care urmează o perioadă de propagare lentă de-a lungul unui plan necristalografic, normal la direcția tensiunii principale aplicate;
3. în final se produc propagarea și ruperea rapidă.

La superaliajele durificate prin alierea soluției solide, rezistența la oboseală la temperatură joasă este ridicată datorită:

- rezistenței ridicate la alunecare;
- înaltei capacități de ecruisare.

Superaliajele durificate prin precipitare (cu excepția celor pe bază de nichel durificate prin dispersia de oxid de thoriu) au o rezistență mai coborâtă la oboseală la temperaturi scăzute din cauză că:

- fazele precipitate nu sunt uniform distribuite și sunt instabile la temperaturi ridicate;
- prezența incluziunilor și a golurilor precum și carburile masive precipitate intragranular favorizează inițierea fisurilor;
- se produce mai curând concentrarea decât dispersia alunecărilor, ceea ce reduce raportul rezistență la oboseală/ rezistență la rupere statică, conform **Tab.3.8**. În **Fig.3.11** se poate observa că odată cu creșterea  $(Al+Ti)\%$  → crește cantitatea de  $\gamma'$  → scade raportul rezistență la oboseală/ rezistență la rupere statică.



**Fig.3.11** Ruperea la oboseală a unui superaliaj [12]

**Tab.3.8 Valorile rezistenței la oboseală ale superaliajelor Nimonic la 750°C [1]**

| Marca       | (Al+Ti), %m | Rezistența la oboseală, MPa | Raportul rezistență la oboseală/ rupere |
|-------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------------------|
| Nimonic 75  | 0,5         | 165                         | 0,67                                    |
| Nimonic 90  | 3,8         | 372                         | 0,61                                    |
| Nimonic 95  | 4,8         | 386                         | 0,6                                     |
| Nimonic 105 | 6,5         | 414                         | 0,52                                    |

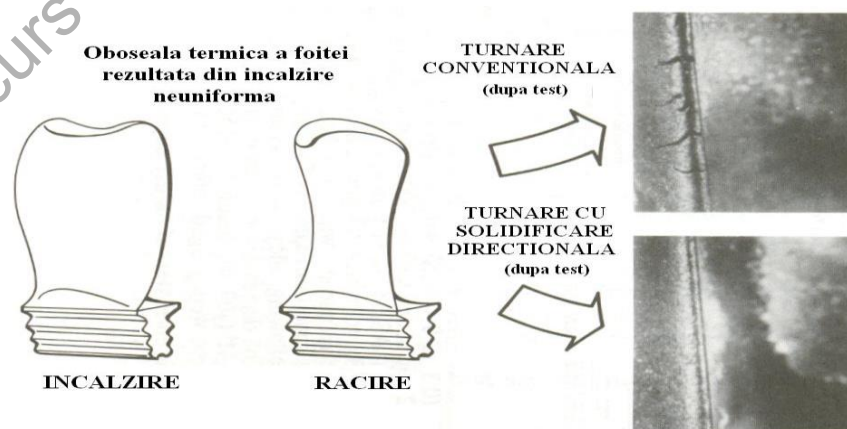
**Oboseala la temperaturi înalte** este caracterizată drept o repere prin fluajul ciclic. Odată cu creșterea temperaturii, fisurarea de-a lungul benzilor de alunecare este înlocuită prin ruperea intergranulară.

O formă particulară de oboseală la temperaturi înalte este reprezentată prin oboseala termică. Aceasta constă din cicluri de încălzire și/sau răcire neuniformă, în urma cărora iau naștere tensiuni interne. După încălzirea neuniformă, aceste tensiuni sunt de compresie în zonele mai calde și de întindere în zonele mai reci. După răcirea neuniformă, tensiunile își schimbă semnul. Atunci când tensiunile ating o valoare suficient de ridicată, după repetarea lor de un număr suficient de cicluri, se produce o rupere localizată numită fisurare la oboseală termică.

Palele de turbine de la motoarele de aeronave sunt componente expuse la oboseală termică.

În timpul accelerării, părțile din față și din spate ale palelor se încălzesc mai rapid și se dilată mai tare decât regiunea centrală a miezului.

La decelerare, părțile din față și din spate se răcesc, deci se contractă mai rapid decât partea centrală. Acest ciclu alternant duce adesea la fisurare prin oboseală termică a marginilor din față și din spate, după cum s-a ilustrat în **Fig.3.12**



**Fig.3.12 Fisurarea prin oboseală termică a palelor de turbină de la motoarele de aeronave, ca urmare a încălzirii neuniforme [1]**

### 3.2.4 Rezistența la coroziune/oxidare

Superaliajele sunt supuse la efectele deterioratoare ale:

- atmosferei de lucru;
- coroziunii la cald;
- oxidării.

Din punct de vedere al rezistenței la acțiunea degradantă a mediului, cel mai important element de aliere este cromul, prezent la majoritatea superaliajelor.

Odată cu creșterea temperaturii de funcționare a superaliajelor, s-a constatat că cantitatea de crom nu poate fi majorată peste o anumită limită, fără a deteriora rezistența mecanică. În aceste situații s-a recurs la acoperiri.

Una dintre cele mai importante probleme legate de oxidarea superaliajelor este reducerea duratei de funcționare a componentei respective, în urma reducerii secțiunii portante și a introducerii concentratorilor de tensiuni care înrăutățesc rezistența la oboseală. Aceste efecte produc:

- exfoliere;
- oxidare internă;
- Așchieria;
- vaporizarea oxizilor.

Rezistența la oxidare este dată de formarea unei pelicule protectoare de oxizi  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Atunci când sulful și sarea sunt introduse în atmosfera de funcționare, se produce o puternică corodare la cald. Peliculele de oxizi pot face față acestei coroziuni.

În Fig.3.13 sunt prezentate date legate de oxidarea unor superaliaje durificate prin dispersie de oxizi (ODS=oxide-dispersion strengthening). Evident, aliajul ODS-NiCrAl este cel mai rezistent la oxidare.

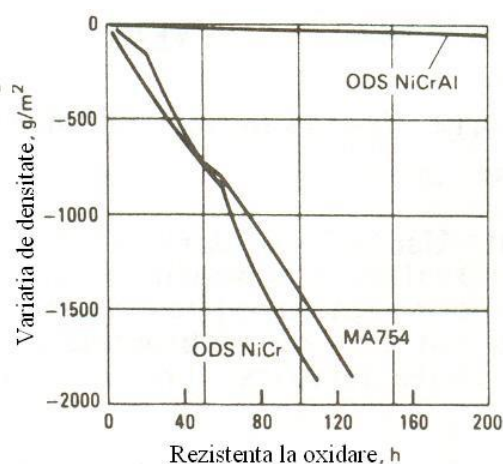
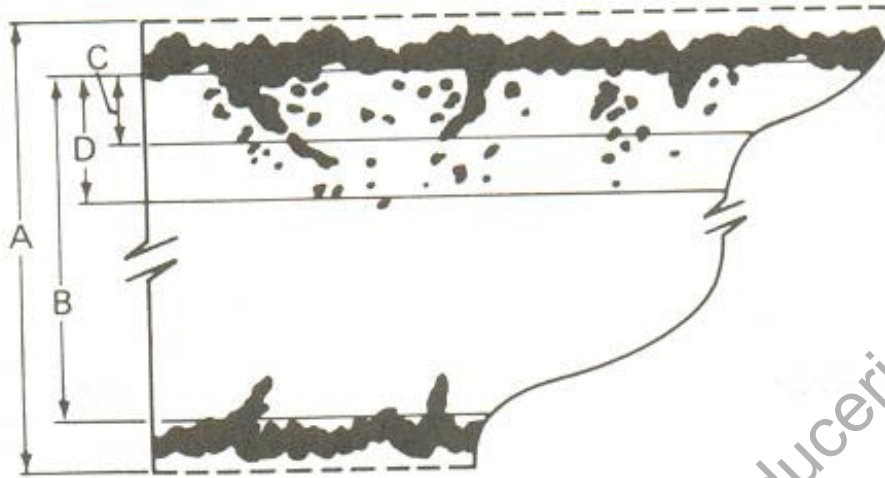
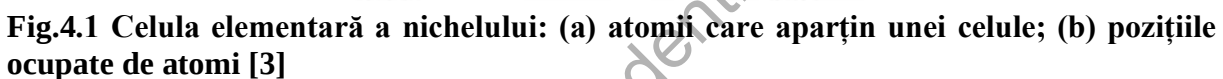


Fig.3.13 Rezistența la oxidare a unor superaliaje durificate prin dispersie de oxizi [1]

**Fig.3.14** ilustrează criteriul utilizat pentru evaluarea probelor de laborator și de funcționare.



**Fig.3.14** Ilustrare schematică a tehnicii metalografice de măsurare a pierderilor prin coroziune:  $(A-B)/2$  = pierderea de metal pe fiecare parte;  $C$  = penetrarea continuă pe fiecare parte;  $D$  = penetrarea maximă pe fiecare parte;  $[(A-B)/2 + D]$  = cantitatea totală de metal afectată pe fiecare parte [1]

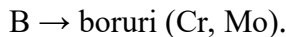
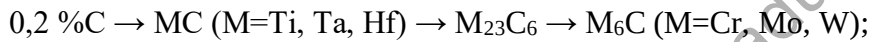




- B, Zr, C (%mici);
- Re, W, Ta, Hf, Ru, Mo, Nb, Zr;
- Co, Fe, Cr, Ru, Mo, Re, W – se dizolvă în  $\gamma$  ( $\Delta r_{\text{atom}}$  mici);
- Al, Ti, Nb, Ta – favorizează  $\gamma'$  și  $\gamma''$ ;
- B, C, Zr – segregă intercristalin ( $\Delta r_{\text{atom}}$  mari).

Principalele faze prezente în superaliajele pe bază de nichel sunt:

- a) Faza  $\gamma$  (cfc) – formează o matrice continuă care înglobează celelalte faze și conține cantități dizolvate mari de Co, Cr, Mo, Ru și Re;
- b) Faza  $\gamma'$  – se formează ca un precipitat coerent cu matricea și conține Al, Ti și Ta care se combină chimic cu Ni. Dacă există mult Nb, locul ei este luat de  $\gamma''$ ;
- c) Carburile și borurile (intercristalin).



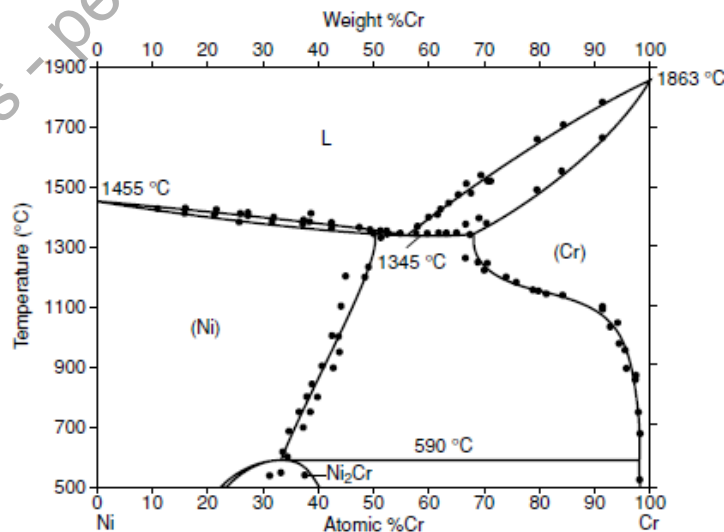
După îmbătrânire pot apare faze topologic-compacte, faze  $\mu$ ,  $\sigma$  sau Laves.

#### 4.1.1 Faza CFC

Pentru dezvoltarea unor proprietăți stabile la temperaturi înalte sunt necesare:

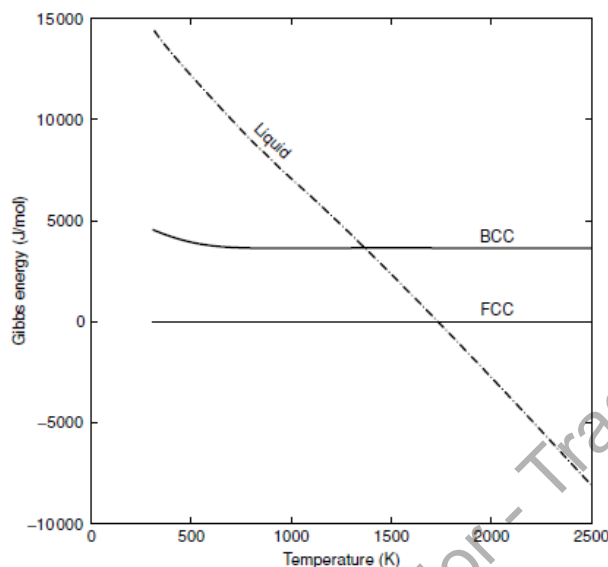
- cunoașterea transformărilor fazei cfc care se pot produce în timpul ciclării termice sau al expunerii la perioade îndelungate de funcționare;
- corelarea comportării termomecanice cu diagramele de echilibru.

Pentru estimarea forței conducătoare necesară pentru destabilizarea structurii cfc a Ni pur și transformarea ei într-altă structură, se exemplifică diagrama de echilibru Ni-Cr., **Fig.4.3**.



**Fig.4.3** Diagrama de echilibru a sistemului binar Ni-Cr [3]

Cr are structură cvc și se topește la 1863 °C. Ni are structură cfc și se topește la 1455 °C. Forța motrice a transformării  $Ni_{cfc} \rightarrow Ni_{cvc}$  (stare alotropică virtuală) este negativă (energia fazei cfc fiind mai mică decât cea a fazei cvc), rezultă că stabilitatea fazei cfc este mai mare decât cea a fazei cvc, **Fig.4.4**.



**Fig.4.4 Variația stabilităților fazei lichide și ale formei cvc a Ni față de forma sa cfc [3]**

Analizând liniile lichidus și solidus ale diagramelor binare ale sistemelor de aliaje de Ni cu Re, W, Ru, Co, Al, Mo, Ta și Ti se constată lipsa unei corelații între forma liniilor și poziția elementului de aliere în tabelul periodic.

**Fig.4.5** arată că, deși W și Ta sunt vecine în Tabelul periodic, au influențe opuse deoarece cresc și respectiv scad valorile liniei lichidus cu 5 K/ % at.

Pe de altă parte, Re are o influență pozitivă semnificativă asupra liniei lichidus.

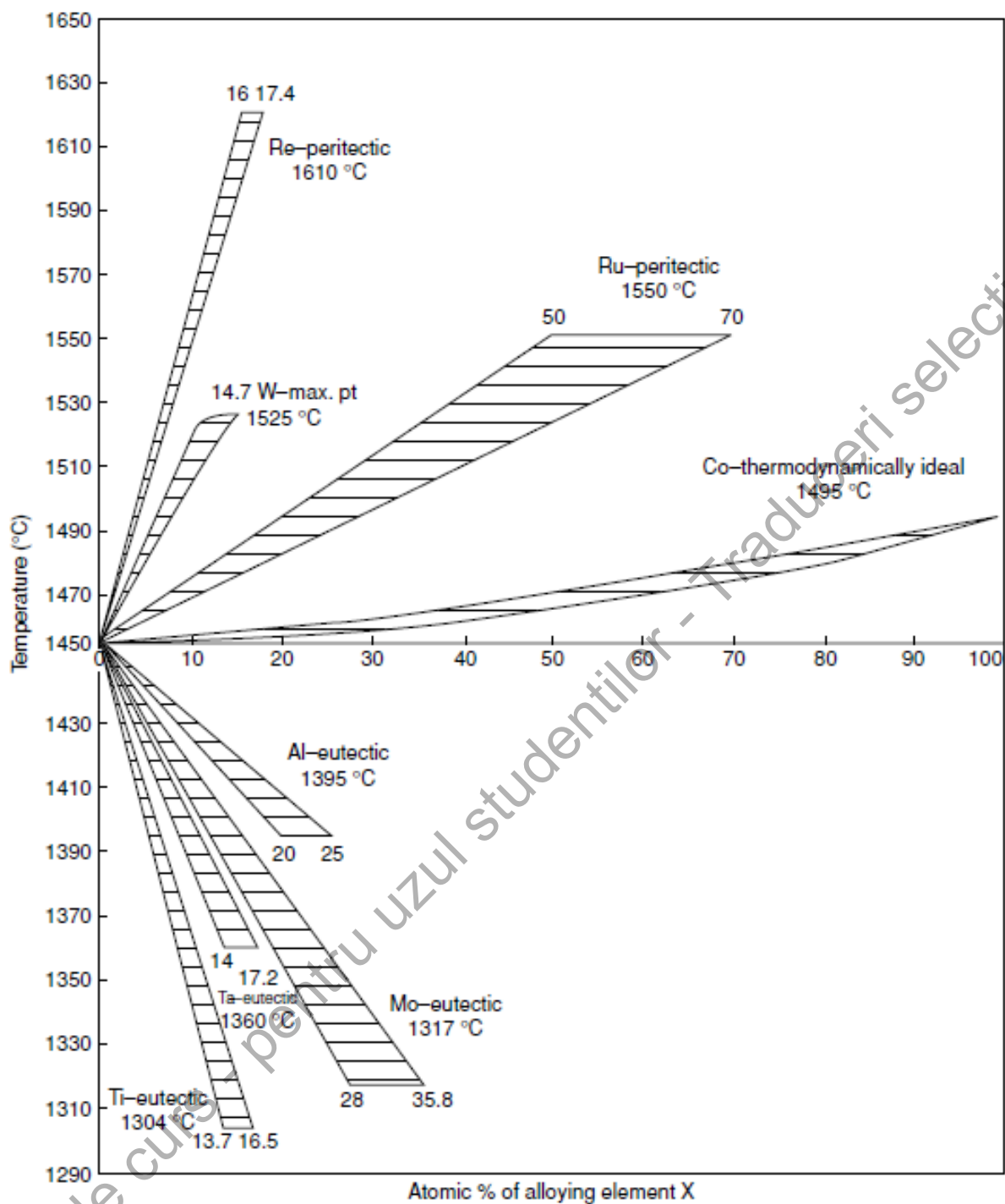


Fig.4.5 Liniile lichidus și solidus ale sistemelor de aliaje binare Ni-X [3]

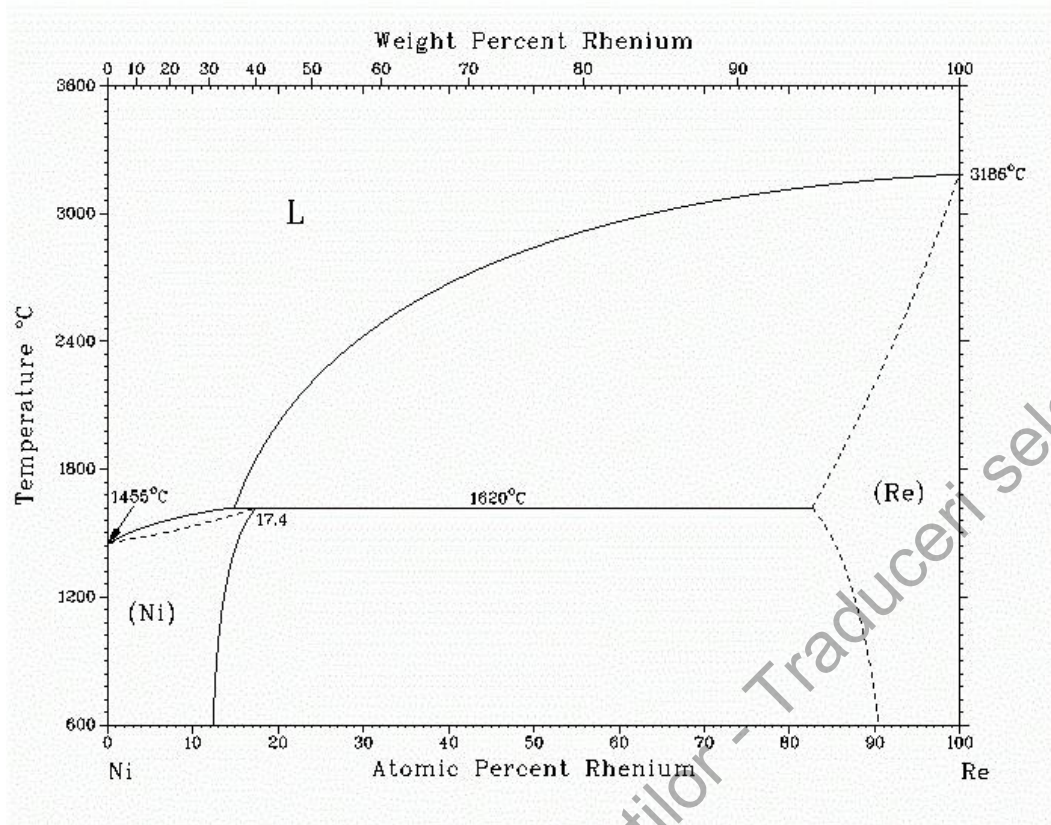


Fig.4.6 Liniile lichidus și solidus ale sistemelor de aliaje binare Ni-Re [13]

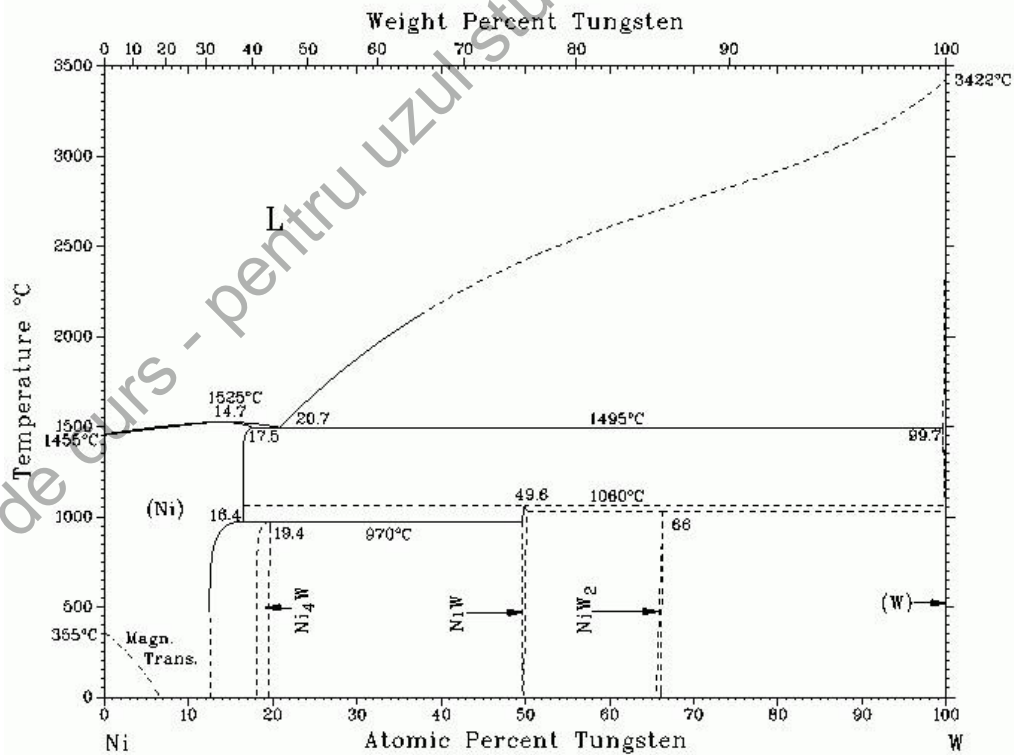


Fig.4.7 Liniile lichidus și solidus ale sistemelor de aliaje binare Ni-W

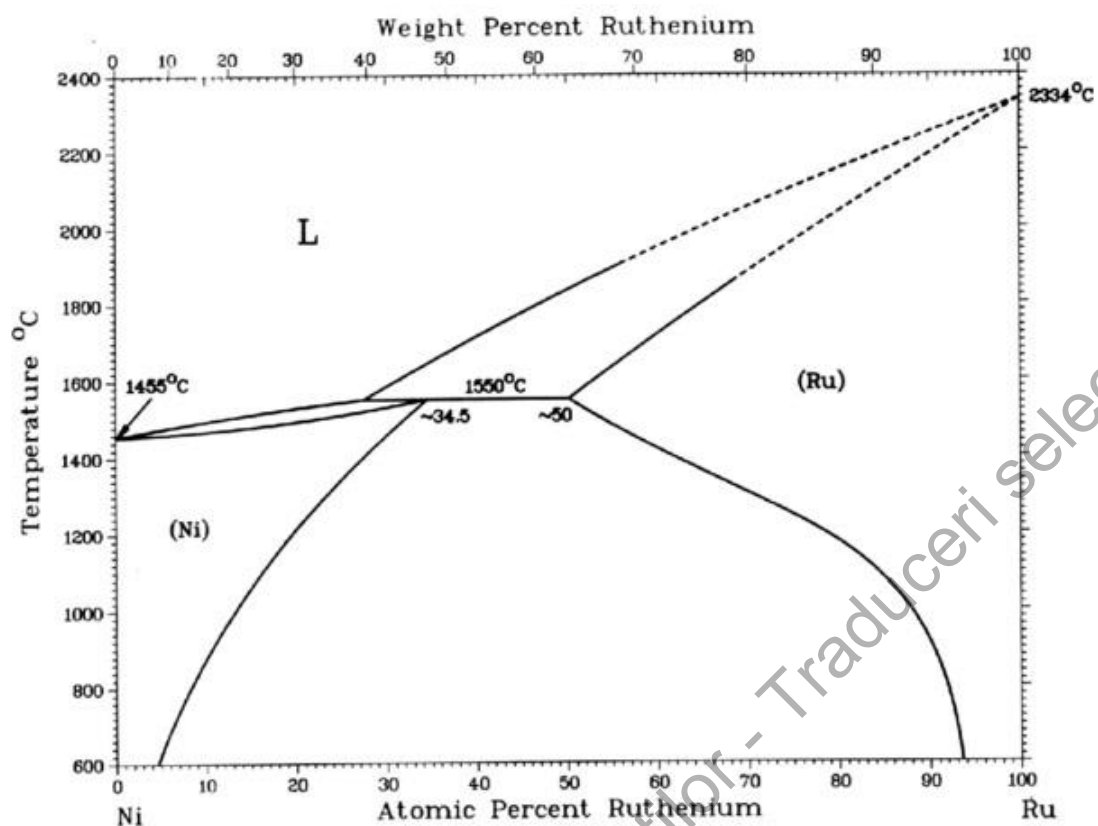


Fig.4.8 Liniile lichidus și solidus ale sistemelor de aliaje binare Ni-Ru [14]

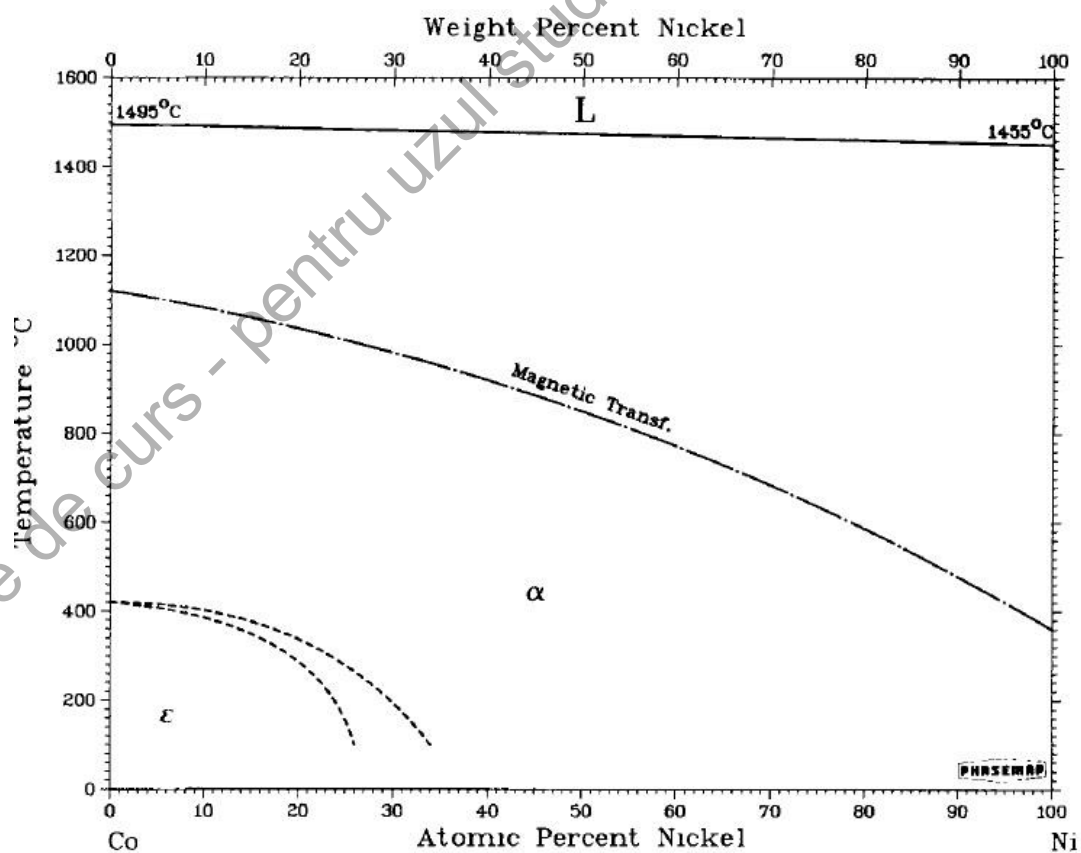


Fig.4.9 Liniile lichidus și solidus ale sistemelor de aliaje binare Co-Ni [15]

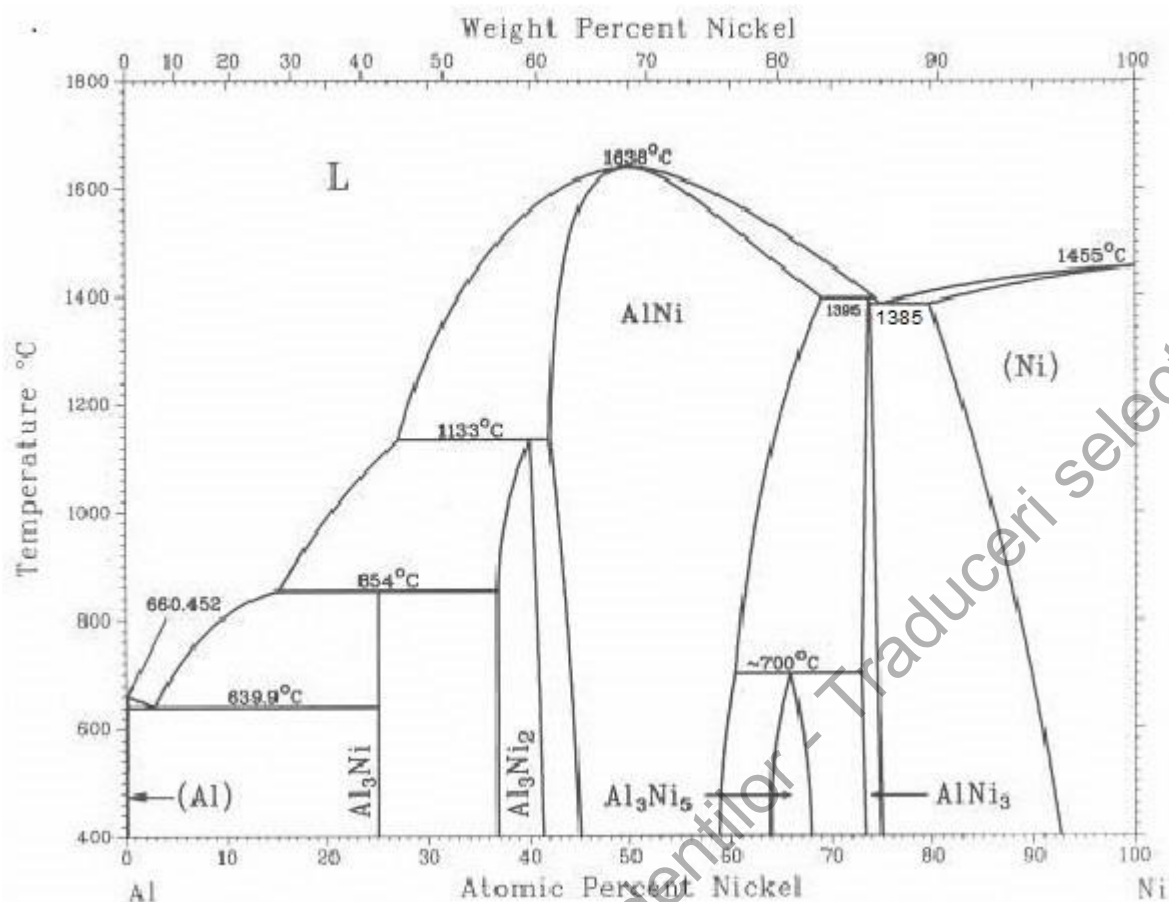


Fig.4.10 Liniile lichidus și solidus ale sistemelor de aliaje binare Al-Ni [16]

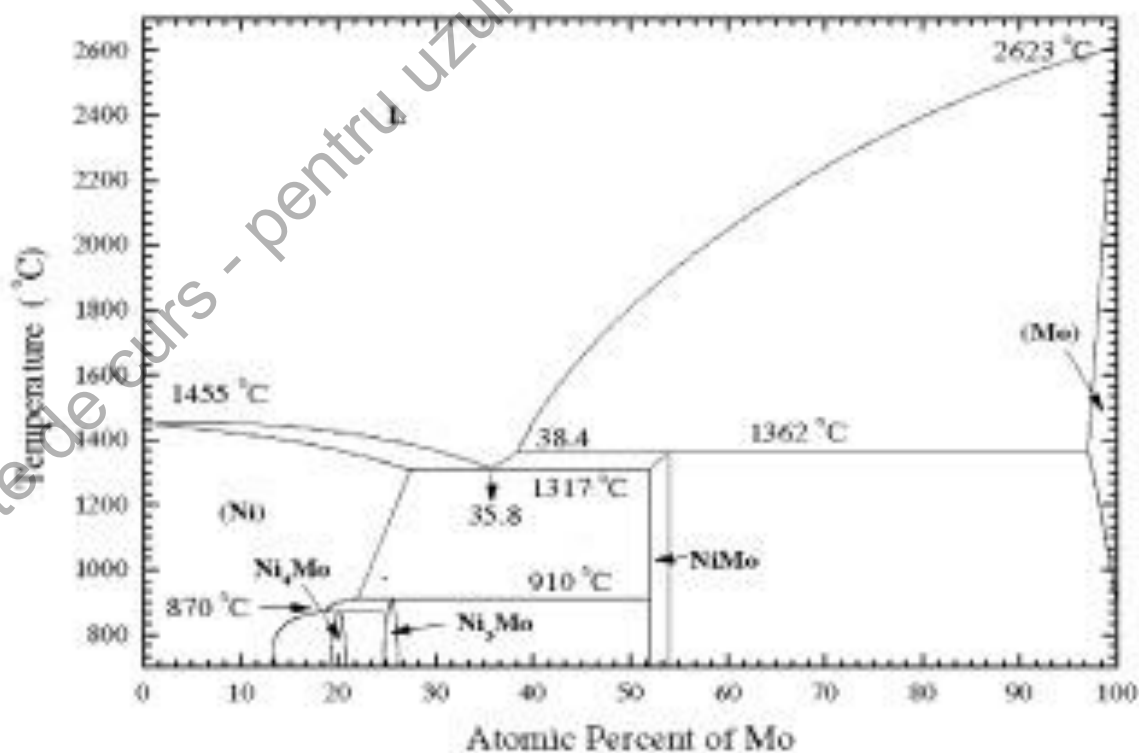


Fig.4.11 Liniile lichidus și solidus ale sistemelor de aliaje binare Ni-Mo [17]



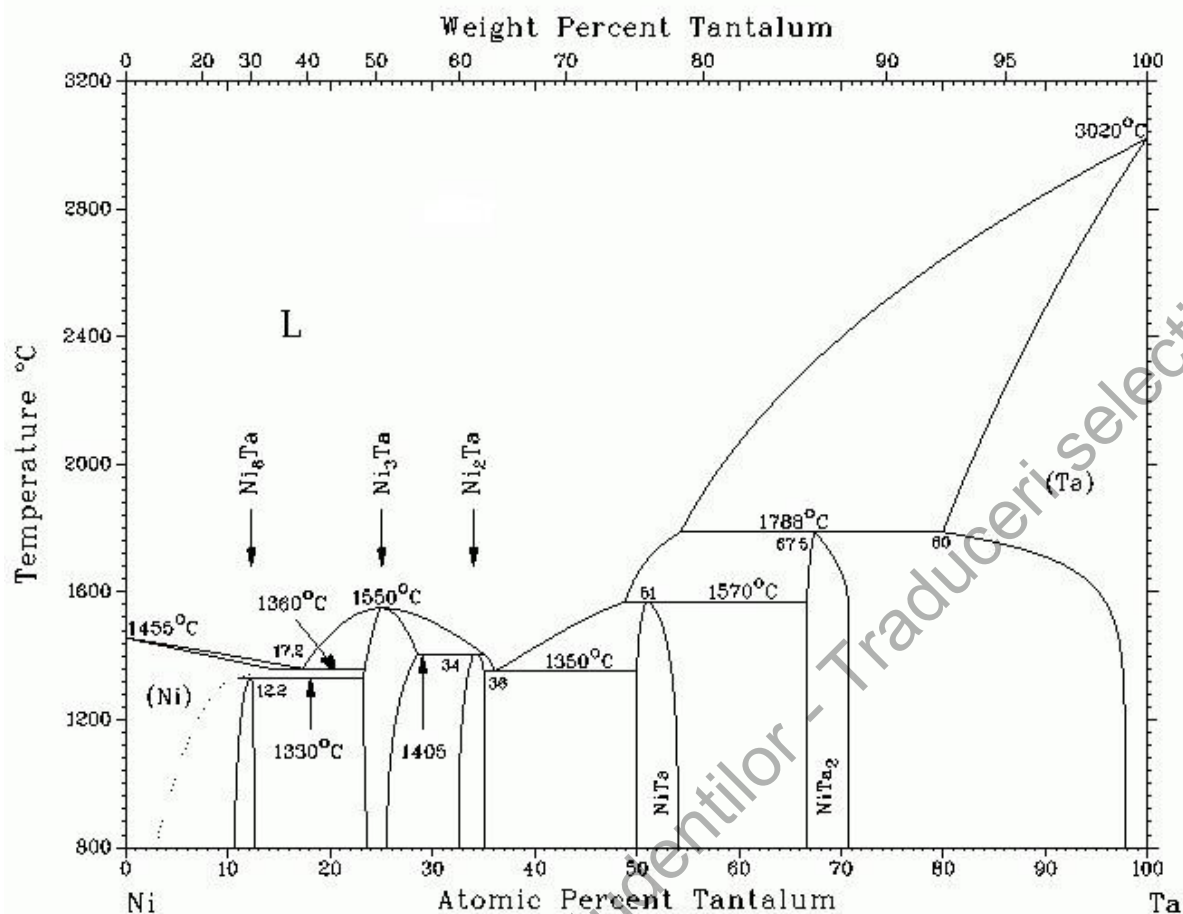


Fig.4.12 Liniile lichidus și solidus ale sistemelor de aliaje binare Ni-Ta [18]

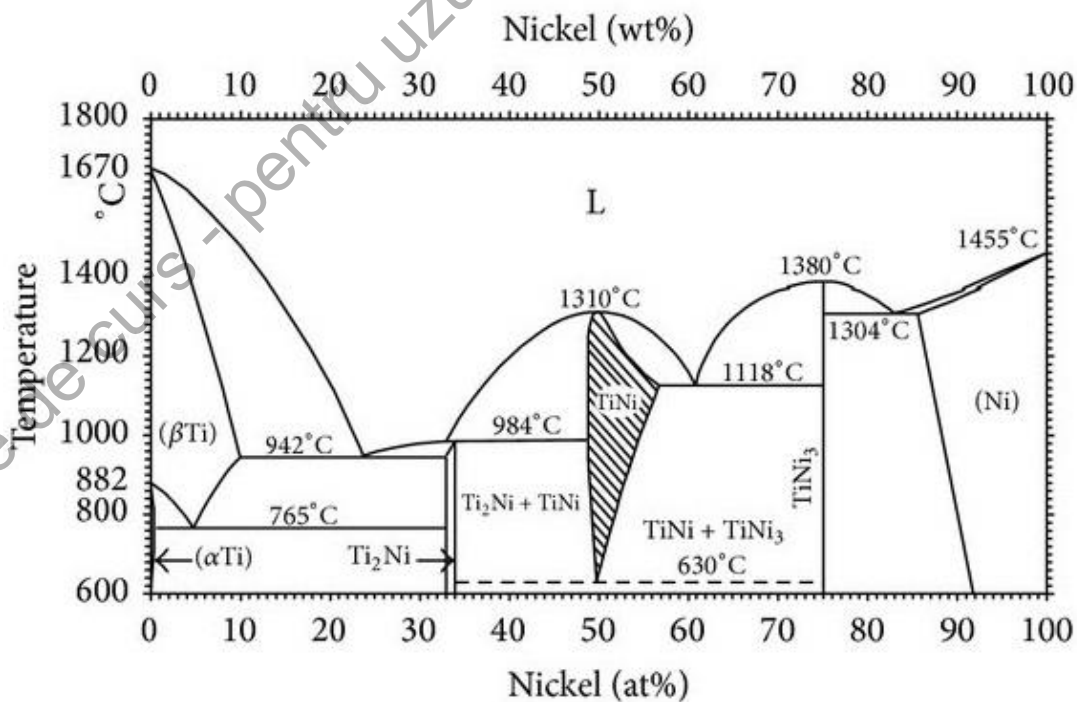
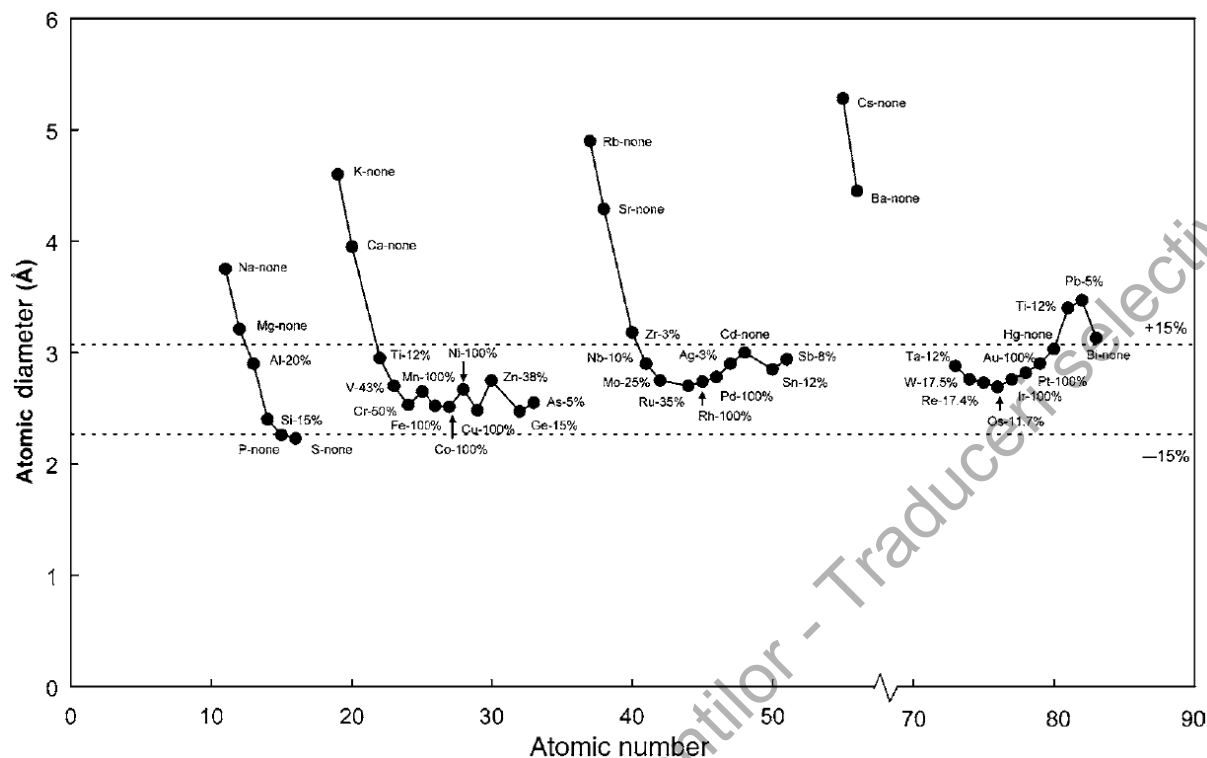


Fig.4.13 Liniile lichidus și solidus ale sistemelor de aliaje binare Ni-Ti [19]

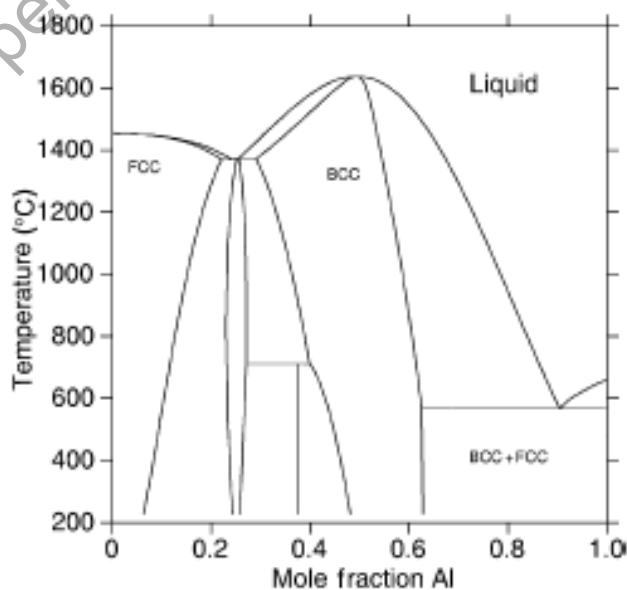
După cum arată **Fig.4.14**, s-a constatat că există o dependență între solubilitatea unui element în rețeaua cfc a nichelului, numărul și diametrul său atomic.



**Fig.4.14** Variația diametrului atomic al elementelor în funcție de numărul lor atomic. Sunt date solubilitățile maxime ale fiecărui element X în  $Ni_{cfc}$ . Liniile orizontale prezintă deviații de  $\pm 15\%$  față de diametrul atomic al Ni [20]

#### 4.1.2 Faza $\gamma'$

Deși Ni și Al sunt izomorfe (cfc), pe diagrama de echilibru a sistemului Ni-Al din **Fig.4.15** apar și alte faze, cu alte sisteme cristaline decât cfc.

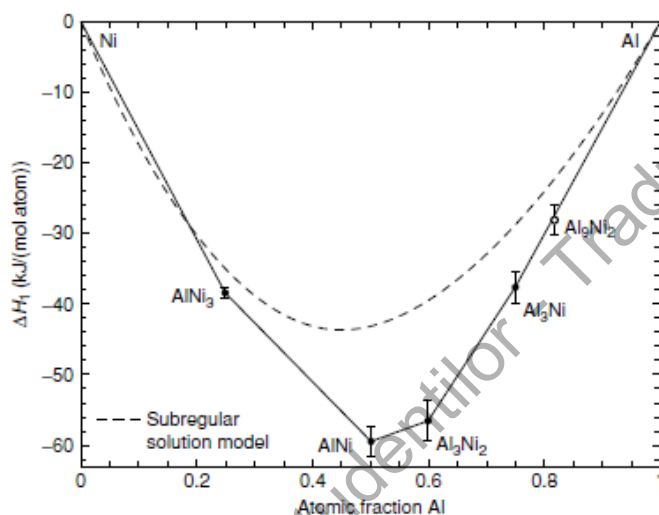


**Fig.4.15** Diagrama de echilibru Ni-Al simplificată [21]

Aceste faze ordonate sunt caracterizate prin:

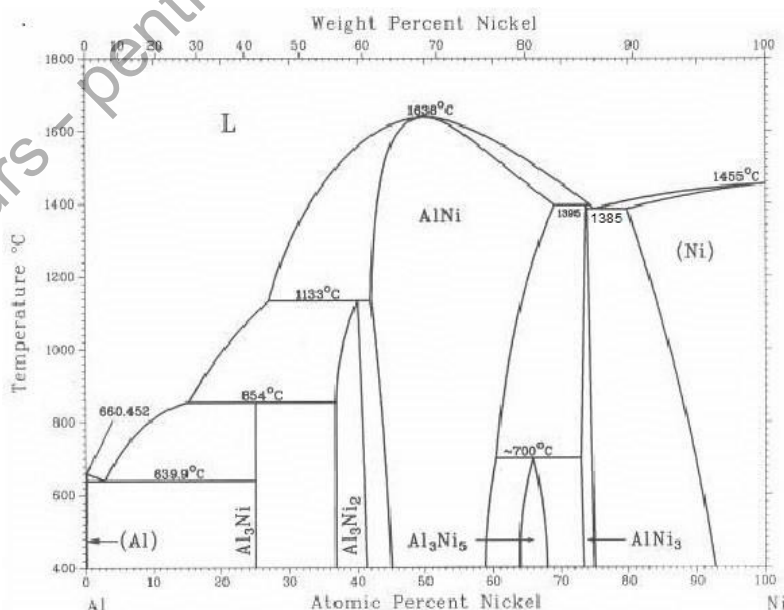
- ❑ legături covalente, direcționale → existentă o relație stoechiometrică precisă între numărul de atomi de Ni și de Al;
- ❑ sunt preferate legăturile Ni-Al față de Ni-Ni sau Al-Al.

Formulele chimice sunt:  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}_3$  și  $\text{Ni}_2\text{Al}_9$ . La fiecare compus, deosebit de importantă este entalpia deordonare (amestec). **Fig.4.16** prezintă o comparație între variația entalpiei de formare la 25 °C a compușilor (linie continuă) și cea a fazei cfc dezordonată (linie întreruptă).



**Fig.4.16** Variația entalpiei de formare pentru compuși intermetalici Ni-Al (linie întreruptă: entalpia de amestec a fazei cfc dezordonată) [22]

Se observă că cea mai mare variație de entalpie este necesară pentru formarea fazei echiatomice  $\beta$ -NiAl cu structură CsCl.



**Fig.4.17** Diagrama de echilibru Al-Ni [23]

În superaliajele pe bază de nichel, elementele de aliere joacă roluri complexe:

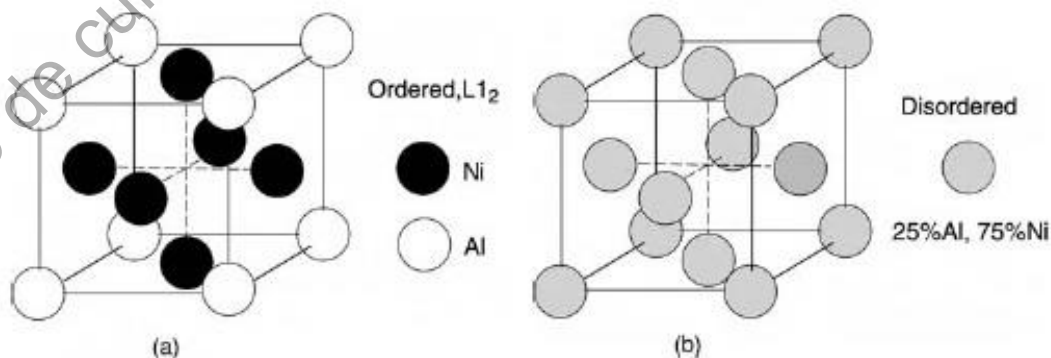
- Al intră în componența fazei  $\gamma'$ ;
- Ti substituie Al în faza  $\gamma'$ , căreia îi mărește cantitatea și îi reduce energia defectelor de împachetare;
- Cr mărește rezistența la oxidare a matricei  $\gamma$ ;
- Mo contribuie la controlul nepotrivirii dintre rețelele cristaline ale fazelor  $\gamma$  și  $\gamma'$ ;
- C poate proveni din:
  - prelucrare;
  - aliere, în vederea formării carburilor;
- Ta poate durifica soluția solidă  $\gamma$  sau poate forma carburi;
- Zr controlează fracțiunea de fază  $\gamma'$  și inhibă migrația limitelor de grăunți;
- Hf mărește turnabilitatea.

Cantitatea uzuală de fază  $\gamma'$  este 25-50 %. La superaliajele moderne faza  $\gamma'$  poate depăși 50 %.

Nepotrivirea dintre rețelele cristaline ale fazelor  $\gamma$  și  $\gamma'$  este  $\delta = (a_\gamma - a_{\gamma'}) / a_{med}$ , unde  $a_\gamma - a_{\gamma'}$  sunt constantele rețelelor cristaline respective iar  $a_{med}$  este parametrul mediu de rețea. Forma fazei  $\gamma'$  variază între sferic ( $\delta$  mic) și cuboidal ( $\delta$  mare, până la 0,4).

Faza  $\gamma$  ( $Ni_3Al$ ) are o bună stabilitate și este principala fază durificatoare din superaliajele pe bază de Ni. Structura  $L1_2$  este caracterizată prin dispunerea atomilor de Al în colțurile celulei și a atomilor de Ni în centrele fețelor. Celula cfc are numărul de coordinație (numărul de atomi aflați cel mai aproape de un atom dat) 12 dar, conform **Fig.4.18**, speciile celor mai apropiați vecini diferă:

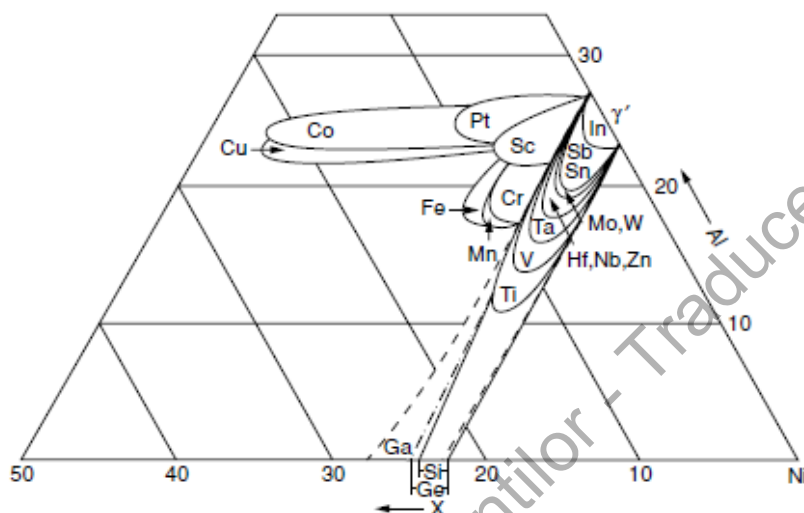
- Ni: 4 atomi de Al și 8 de Ni;
- Al: 12 atomi de Ni.



**Fig.4.18** Aranjamentul atomilor de Ni și Al: (a) în faza ordonată  $Ni_3Al$ ; (b) după dezordonare [9]

Suprapunând secțiuni din diagramele ternare Ni-Al-X, se constată, în **Fig.4.19**, extinderea domeniului de stabilitate al fazei  $\gamma'$  pe o direcție care depinde de solubilitatea elementului X în faza  $\gamma'$ :

- ❖ Co și Pt pot substitui Ni fiindcă produc regiuni paralele cu axa Ni-X (% Al = ct.);
- ❖ Ti, V și Ta pot substitui Al fiindcă produc regiuni paralele cu axa Al-X (% Ni = ct.);
- ❖ Cr, Fe și Mn au comportamente mixte.



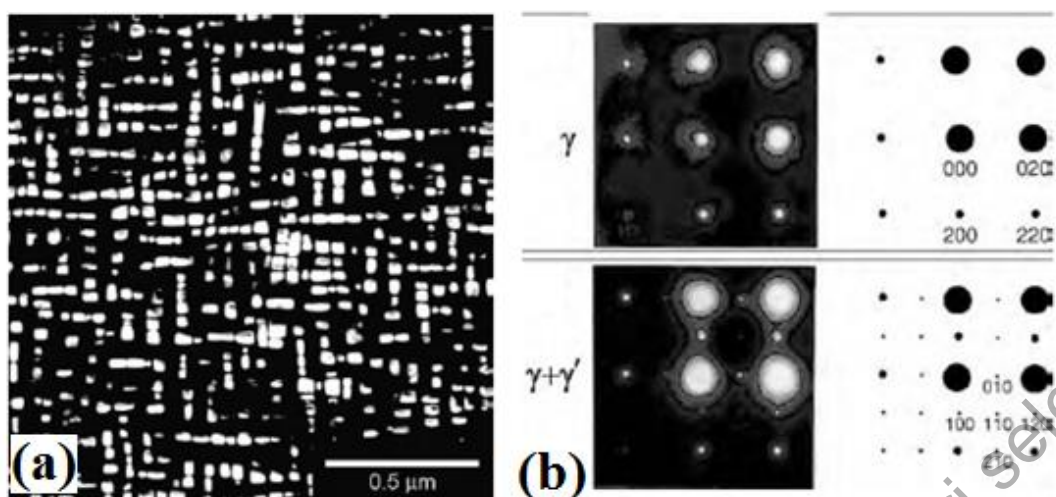
**Fig.4.19** Diagrame ternare Ni-Al-X, suprapuse, ilustrând efectele celui de-al treilea element asupra domeniului de stabilitate al fazei  $\gamma'$  [24]

Comportarea unui element de aliere X, față de Ni și Al, depinde de mărimea relativă a atomilor acestuia față de cele 2 elemente. Parametrul de rețea (distanța dintre 2 atomi de Al din celula elementară) este  $a_{\gamma'} = 0,357 \text{ nm}$ , fiind doar cu 1,5 % mai mare decât parametrul de rețea  $a_{\text{Ni}} = 0,3517 \text{ nm}$ . Cum distanța dintre atomii de Ni și de Al este  $a_{\gamma'}/\sqrt{2} \cong 0,2524 \text{ nm}$ , atunci este favorizată substituția Al ( $R_{\text{atomică}}=125\text{pm}$ ) cu elemente cu raze mari (ex: Ta, Ti) și a Ni ( $R_{\text{atomică}}=124\text{pm}$ ) cu elemente cu raze mici (ex: Co).

Aliajele Ni-Al binare, cu structură bifazică  $\gamma/\gamma'$  conțin precipitate  $\gamma'$  cu formă în general cuboidală.

Micrografiile TEM, ca cea din **Fig.4.20**, arată că există o relație de orientare cub-cub între  $\gamma$  și  $\gamma'$  (ca și cum cele 2 rețele cubice s-ar suprapune). Relația de orientare arată că planele  $\{100\}$  și direcțiile  $\langle 010 \rangle$  se suprapun:  $\{100\}_{\gamma} // \{100\}_{\gamma'}$  și  $\langle 010 \rangle_{\gamma} // \langle 010 \rangle_{\gamma'}$ .

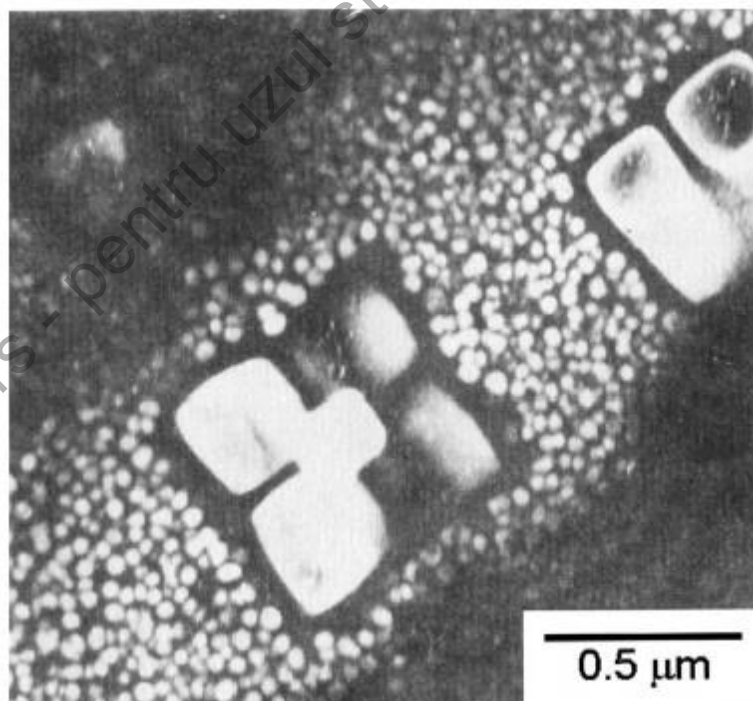
Cum nepotrivirea dintre parametrii rețelelor  $\gamma$  și  $\gamma'$  nu este prea mare, interfața  $\gamma/\gamma'$  rămâne coerentă iar energia interfacială rămâne scăzută.



**Fig.4.20** Structura fazei  $\gamma'$ : (a) micrografie TEM în câmp luminos; (b) modele de difracție pe zone selectate ale domeniilor monofazice și bifazice [3]

Analizând comportarea la îmbătrânire a superaliajului Nimonic 115, pe micrografiile TEM ca cea din **Fig.4.21**, s-a constatat că ordinea de dezvoltare a precipitatelor este:

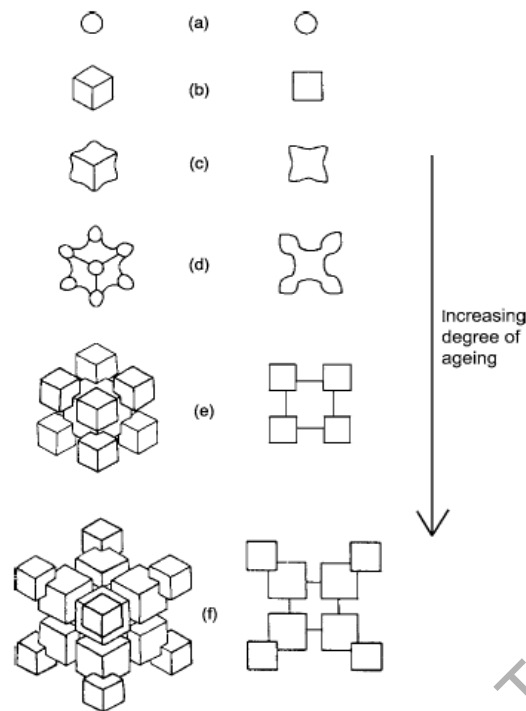
1. sferă;
2. cub;
3. sisteme de cuburi;
4. dendrite în stare solidă, ca în schema din **Fig.4.22**.



**Fig.4.21** Micrografie TEM în câmp întunecat ilustrând precipitarea fazei  $\gamma'$  în aliajul Nimonic 115 îmbătrânit 24 de ore la 1418 K sub forma unei particule primare, înconjurată de o zonă lipsită de precipitate și a unei dispersii de particule sferoidale formate la răcire[3]

**Fig.4.22** Evoluția precipitatelor de  $\gamma'$  la îmbătrânire [3]

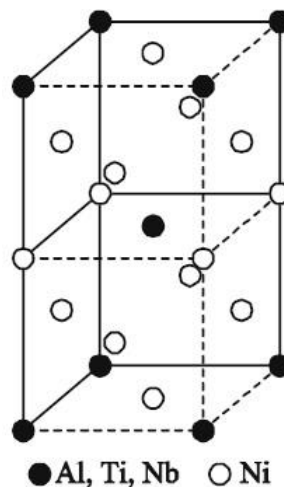




### 5.1.3 Alte faze

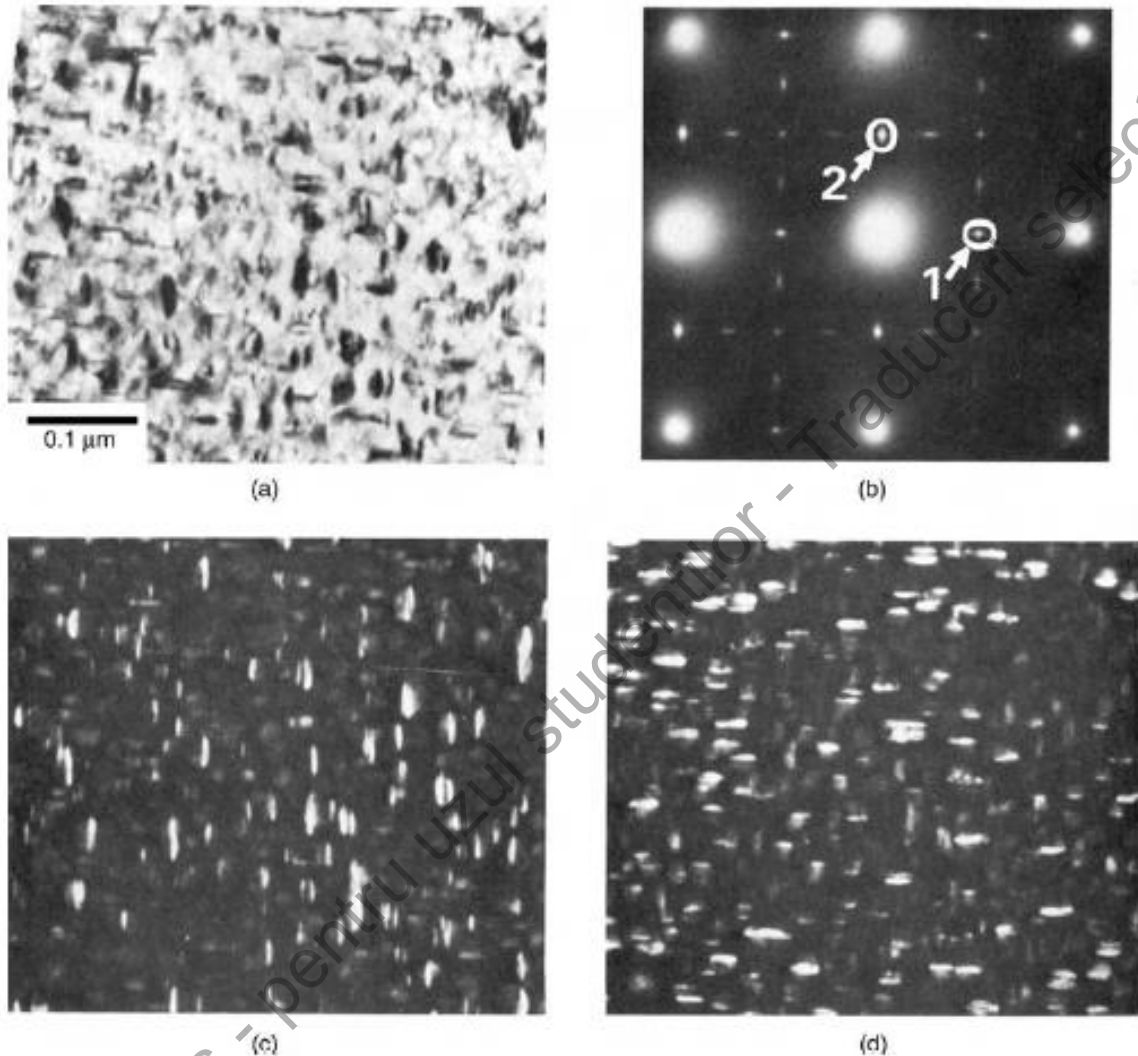
#### A. Faza $\gamma''$

La superaliajele Ni-Fe, cum ar fi IN718 și IN706, care conțin cantități sesizabile de Nb, faza durificatoare este  $\gamma''$ , cu simetrie tetragonală cu volum centrat și rețea cristalină  $D0_{22}$  și formulă stoechiometrică aproximativă  $Ni_3Nb$ . La IN718 parametrii rețelei cristaline a lui  $\gamma''$  sunt  $a=0,362$  nm și  $c=0,74$  nm. În celula elementară, **Fig.4.23**, atomii ocupă un aranjament apropiat de structura  $L1_2$  a fazei  $\gamma'$  (din acest motiv faza este numită tot  $\gamma$ ) dar parametrul  $c$  este aproape dublu. Relațiile de orientare cu matricea sunt similare celor ale fazei  $\gamma'$ :  $\langle 001 \rangle_{\gamma''} // \langle 001 \rangle_{\gamma'}$  și  $\langle 100 \rangle_{\gamma''} // \langle 100 \rangle_{\gamma'}$ .



**Fig.4.23** Celula elementară a precipitatelor de  $\gamma''$  din superaliajele Ni-Fe [3]

Faza  $\gamma''$  prezintă o morfologie de tip disc, ca în **Fig.4.24**, cu grosimi de cca. 10 nm și diametre de aprox. 50 nm. Particulele sunt coerente cu matricea  $\gamma$  și din acest motiv superaliajele durificate prin precipitarea de  $\gamma''$  (cum ar fi IN718, utilizat în formă policristalină obținută prin turnare-forjare) prezintă excelente proprietăți la temperaturi înalte (650 °C).

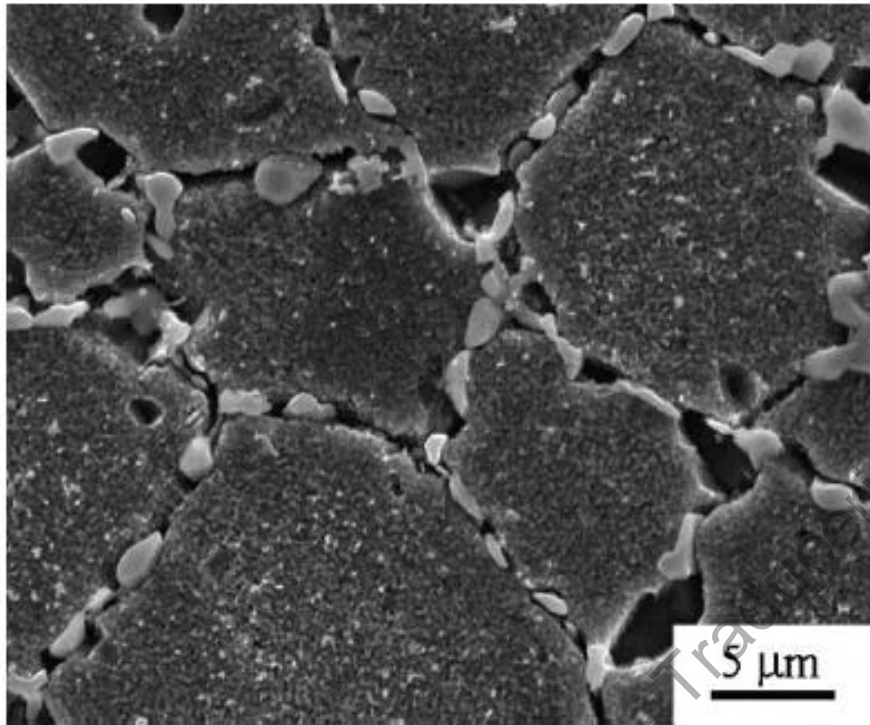


**Fig.4.24** Micrografii TEM ale fazelor  $\gamma$  și  $\gamma''$  din superaliajul IN706 îmbătrânit 16 ore la 732°C: (a) imagine în câmp luminos; (b) model de difracție; (c) imagine în câmp întunecat utilizând spotul 1; (d) imagine în câmp întunecat utilizând spotul 2 [3]

### **B. Fazele topologic compacte**

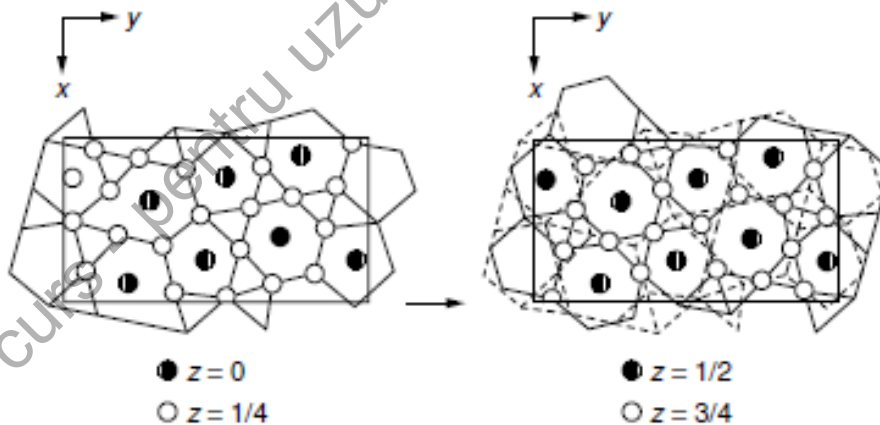
Cantitățile mari de Cr, Mo, W și Re favorizează precipitarea unor faze bogate în aceste elemente, ca în **Fig.4.25**, care au următoarele caracteristici:

- o densitate ridicată și uniformă de împachetare a atomilor;
- un grad de legare direcțională, nemetalică;
- Împachetarea după structuri cristaline complexe, bazate pe straturi în mozaic constând din sisteme de hexagoane, pentagoane și triunghiuri.



**Fig.4.25** Micrografie SEM a superaliajului RR1000 ilustrând precipitarea fazei  $\sigma$  pe limitele grăunților de fază  $\gamma$ , după un tratament de 5000 de ore la 750 °C [3]

Din cauza variației diferite a compactității, pe straturi atomice diferite (de exemplu pe direcția  $z$  în Fig.4.26), aceste faze se numesc topologic compacte (compacte din punct de vedere topologic).



**Fig.4.26** Celula elementară a fazei P prezentând straturi atomice situate pe diverse nivele  $xOy$  [3]

Formula generală a fazelor topologic compacte este  $A_xB_y$  (ca în exemplele din Tab.4.1). A și B sunt metale de tranziție localizate de o parte și de alta a coloanei VIIB (Mn, Tc, Re) în tabelul periodic, conform Fig.4.27.

| IIIB                 | IVB                | VB                  | VIB                | VIIIB               | VIIIB              | VIIIB               | IB                 | IIB                 |                    |
|----------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 21<br>Sc<br>44.956   | 22<br>Ti<br>47.90  | 23<br>V<br>50.942   | 24<br>Cr<br>51.996 | 25<br>Mn<br>54.9380 | 26<br>Fe<br>55.847 | 27<br>Co<br>58.9332 | 28<br>Ni<br>58.71  | 29<br>Cu<br>63.54   | 30<br>Zn<br>65.37  |
| 39<br>Y<br>88.905    | 40<br>Zr<br>91.22  | 41<br>Nb<br>92.906  | 42<br>Mo<br>95.94  | 43<br>Tc<br>[99]    | 44<br>Ru<br>101.07 | 45<br>Rh<br>102.905 | 46<br>Pd<br>106.4  | 47<br>Ag<br>107.870 | 48<br>Cd<br>112.40 |
| * 57<br>La<br>138.91 | 72<br>Hf<br>178.49 | 73<br>Ta<br>180.948 | 74<br>W<br>183.85  | 75<br>Re<br>186.2   | 76<br>Os<br>190.2  | 77<br>Ir<br>192.2   | 78<br>Pt<br>195.09 | 79<br>Au<br>196.967 | 80<br>Hg<br>200.59 |

BCC

HCP

FCC

Liquid

Fig.4.27 Regiunea metalelor de tranziție din tabelul periodic [3]

Tab.4.1 Exemple de faze compacte din punct de vedere topologic

| Tip fază | Formulă stoechiometrică | Exemple                                        | Nr. at./ cel. elem. | Tipul rețelei         |
|----------|-------------------------|------------------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| $\mu$    | $A_6B_7$                | $W_6Co_7$ , $Mo_6Co_7$                         | 13                  | romboedric            |
| $\sigma$ | $A_2B$                  | $Cr_2Ru$ , $Cr_{61}Co_{39}$ , $Re_{67}Mo_{33}$ | 30                  | tetragonal            |
| P        |                         | $Cr_{18}Mo_{42}Ni_{40}$                        | 56                  | primitivă ortorombică |
| R        |                         | $Fe_{52}Mn_{16}Mo_{32}$                        | 53                  | romboedric            |

### C. Carburi și boruri

Carburi: MC,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$ ;

Boruri:  $M_3B_2$

**Carburile primare MC** sunt în general bogate în elementele cel mai puternic carburigene (Ti, Zr, Hf) și precipită prin cristalizare primară. Au fost observate sub mai multe morfologii, ca de exemplu: globulare, în blocuri, etc. Ca exemplu sunt micrografiile SEM din Fig.4.28 și Fig.4.29.

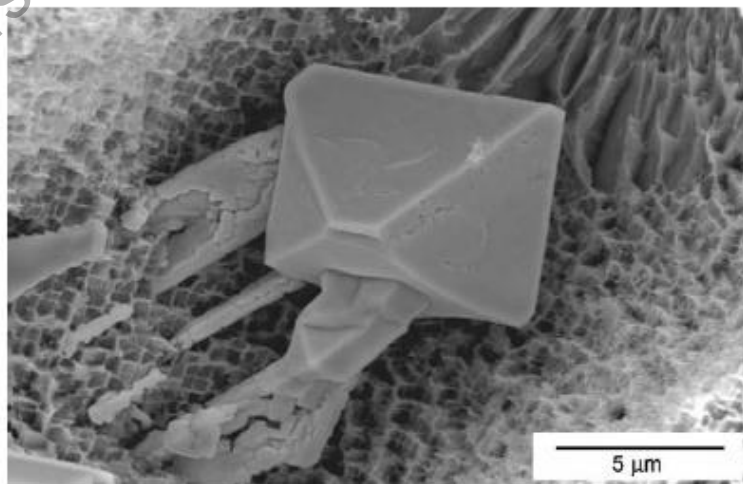
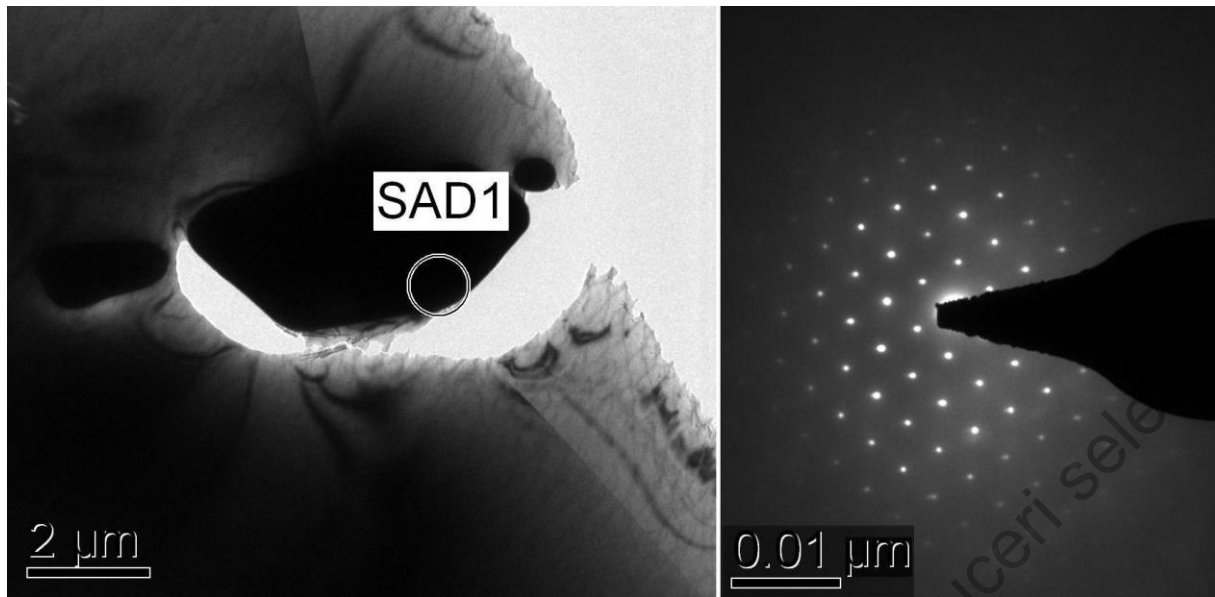


Fig.4.28 Bloc de carbură primară într-un monocristal de superaliaj pe bază de nichel [3]



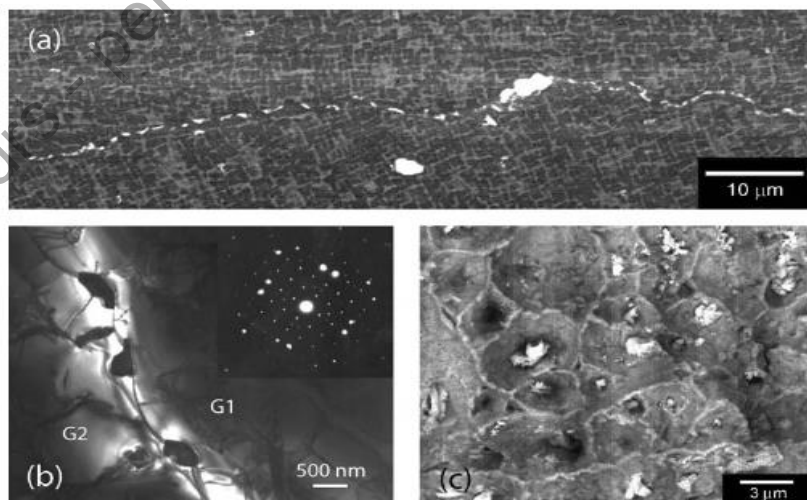


**Fig.4.29** Carbură într-un superaliaj nichel-titan (NiTi)

Carburile primare apar mai ales în regiunile interdendritice și nu prezintă relații de orientare cu matricea.

**Carburile  $M_{23}C_6$**  precipită intercristalin, la temperaturi de cca. 750 °C, în timpul expunerilor îndelungate, în special la superaliajele bogate în Cr, prin descompunerea carburilor primare:  $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ . Se consideră că rolul carburilor și borurilor este benefic comportării la fluaj datorită precipitării intercristaline care ranforcează limitele de grăunți. Prezența a 0,09 %C și 0,01 %B, (necesară numai la superaliajele policristaline sau solidificate direcțional), a mărit rezistența la fluaj de la 10 la 100 ore, măbind caracterul ductil,

**Fig.4.30**



**Fig.4.30** Precipitarea carburilor  $M_{23}C_6$ , într-un monocristal de superaliaj dopat cu C și B, în urma fluajului la 950 °C sub o tensiune aplicată de 290 MPa: (a) micrografie SEM; (b) micrografie TEM și model SAD de identificare a carburii; (c) suprafață de rupere la fluaj, cu scobituri, evidențiind caracterul ductil al ruperii [3]

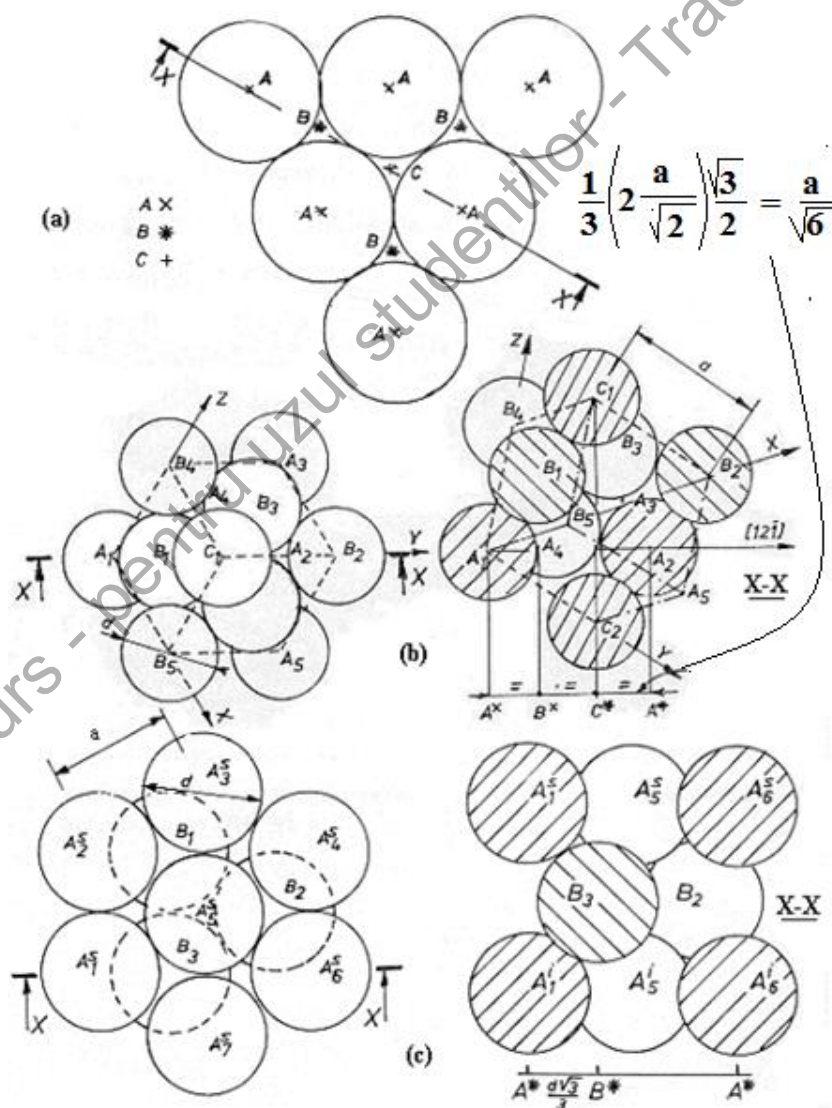
## 4.2 Defecte în nichel și superaliajele pe bază de nichel

Defectele din superaliajele pe bază de nichel pot fi:

- de suprafață (defecte de împachetare);
- liniare (dislocații);
- punctiforme (vacanțe, interstițiali).

### 4.2.1 Defecte în faza $\gamma$

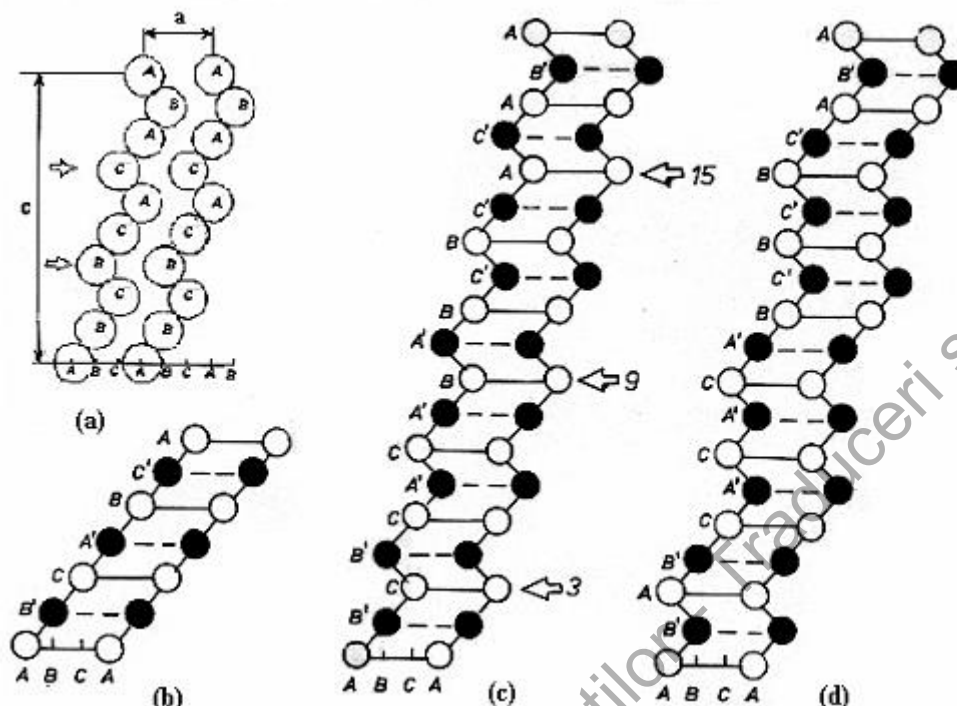
Faza  $\gamma$  cu celula elementară cfc are ordinea de împachetare ABC (A, B și C fiind pozițiile planurilor atomice compacte) în **Fig.4.31**. Distanța dintre 2 atomi ai aceluiași plan compact este  $a/\sqrt{2}$  ( $a$  fiind parametrul celulei). Distanța între 2 proiecții succesive ale atomilor planelor compacte, pe oricare dintre acestea, este  $a/\sqrt{6}$ . Distanța dintre 2 planuri compacte, succesive, este  $a/\sqrt{3}$ .



**Fig.4.31 Împachetarea în straturi compacte: (a) poziții de împachetare; (b) celula cfc cu ordine ABC; (c) celula hc cu ordine AB [25]**

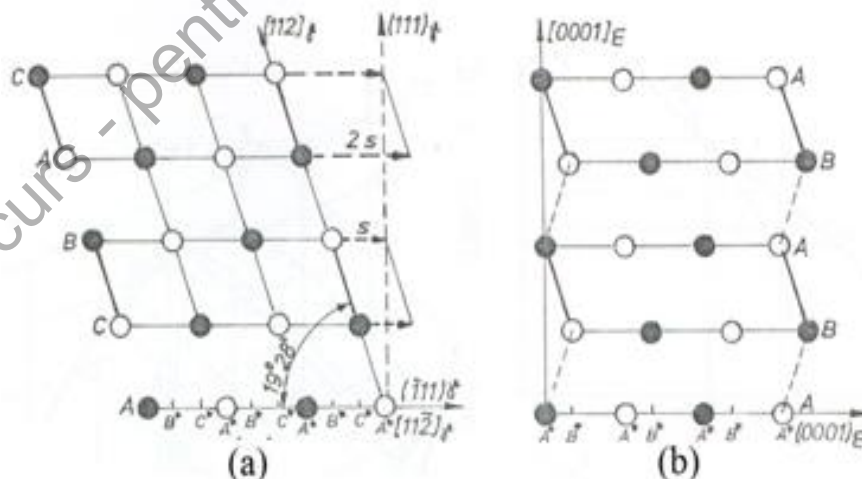


**A. Defectele de împachetare** (de suprafață) constau din intercalarea unor ordini de împachetare intermediare, în cadrul unui sistem de împachetare inițial, **Fig.4.32**.



**Fig.4.32 Diferite ordini de împachetare:** (a) (b) ABC BCA CAB; AB'C A'BC'; (c) AB'C B'CA' CA'B A'BC' BC'A C'AB'; (d) AB'A B'CA' CA'C A'BC' BC'B C'AB' [25]

Dacă, în cadrul ordinii de împachetare ABC a celulei cfc se consideră că primele două straturi sunt forfecate cu  $s$ , următoarele două cu  $2s$  și așa mai departe, structura cfc se transformă în hc prin intermediul defectelor de împachetare, **Fig.4.33**.



**Fig.4.33 Rolul defectelor de împachetare în transformarea cfc $\leftrightarrow$ hc:**(a) ordinea de împachetare cfc; (b) ordinea de împachetare hc [25]

Pe un plan compact  $\{111\}$  dat, defectele de împachetare necesare formării structurii hc pot fi create prin intermediul a 3 vectori de deplasare posibili, cu forma generală  $1/6\langle 112 \rangle$ .

## B. Dislocațiile (defecte liniare)

În rețeaua cfc sistemul de alunecare este  $a/2 \langle 110 \rangle \{111\}$  astfel încât vectorul Burgers (cel care dă mărimea deplasării la alunecare) este  $a/\sqrt{2}$ . Totuși deplasarea nu se poate face direct ci în două etape care marchează disocierea dislocației de alunecare în două dislocații parțiale Shockley (Fig.4.34):  $a/2 \langle 110 \rangle \{111\} \rightarrow a/6 \langle 211 \rangle \{111\} + a/6 \langle 12\bar{1} \rangle \{111\}$

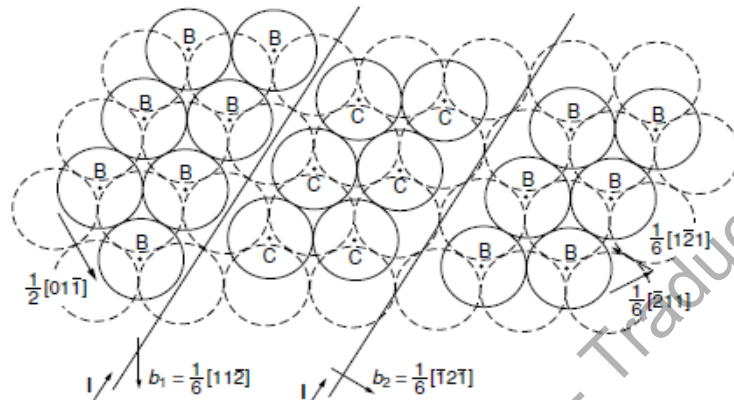


Fig.4.34 Disocierea dislocațiilor de pe un plan  $\{111\}_\gamma$  în două dislocații parțiale Shockley [3]

Mărimea vectorului Burgers, al fiecărei dislocații Shockley, este  $a/\sqrt{6}$ , Fig.4.35, adică exact valoarea deplasării simple a unui plan atomic compact.

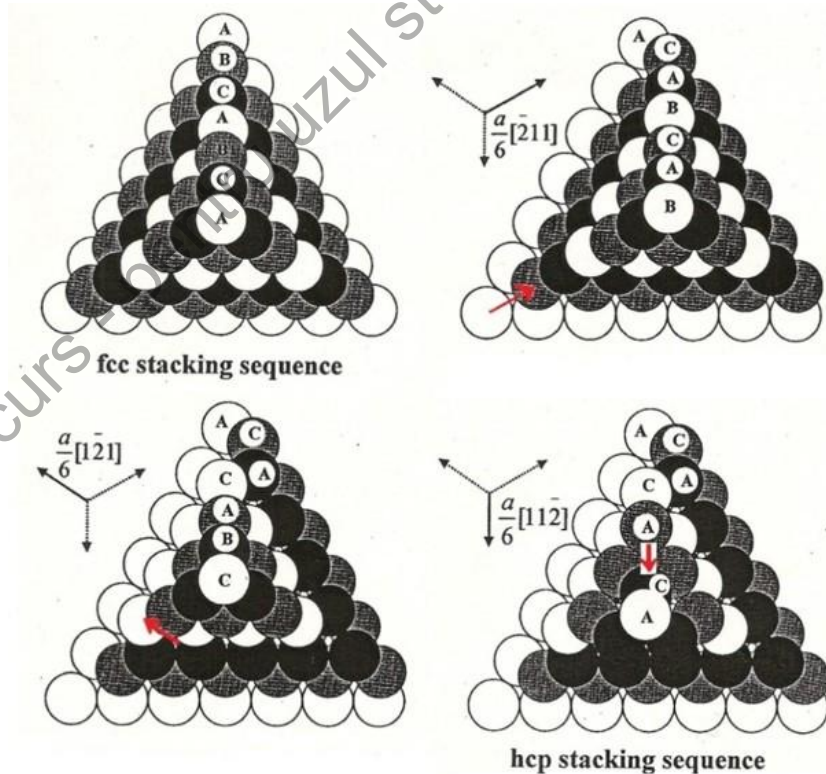
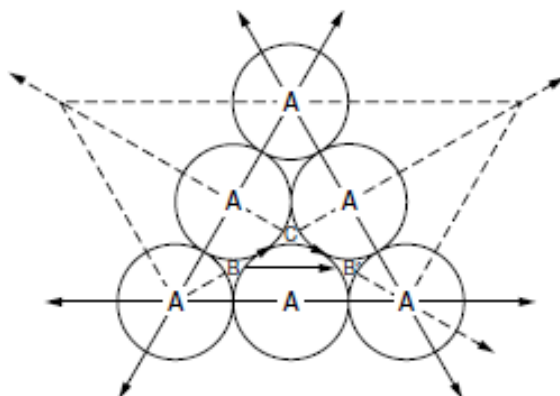


Fig.4.35 Alunecare schematică a dislocațiilor parțiale Shockley ( $a/6[112]$ ) la transformation cfc $\leftrightarrow$ hc [25]

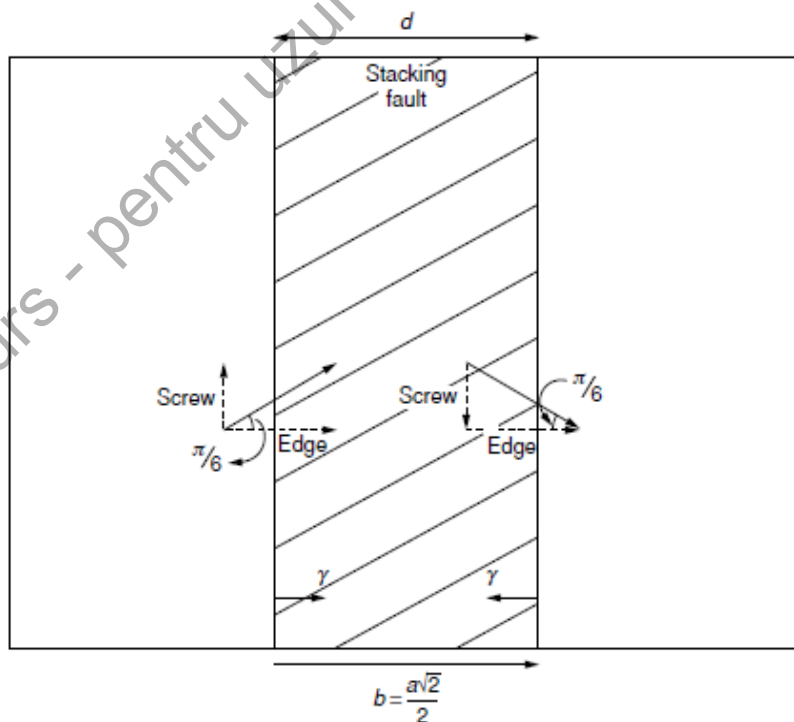
Crearea fiecărei dislocații parțiale duce la introducerea câte unui defect de împachetare, care este înlăturat prin acțiunea defectului de împachetare următor, **Fig.4.36**.



**Fig.4.36 Geometria planului atomic compact, ilustrând disocierea în dislocații parțiale Shockley: săgețile lungi sunt dislocații de alunecare,  $a/2\langle 110 \rangle$  iar cele scurte corespund dislocațiilor  $a/6\langle 211 \rangle$  și  $a/6\langle 121 \rangle$  [3]**

Se notează  $\gamma_{SF}$  - energia defectelor de împachetare, reprezentând energia pe unitatea de suprafață a defectului de împachetare dintre două dislocații parțiale. Considerând o dislocație marginală, se notează cu  $d$  distanța dintre dislocațiile parțiale, de vector Burgers  $a/\sqrt{6}$ .

Fiecare dislocație parțială se descompune într-o componentă marginală (edge) și într-una elicoidală (screw). Considerând  $30^\circ$  unghiul dintre dislocațiile disociate și cele nedisociate, componenta marginală este  $b_m = a \cos 30^\circ / \sqrt{6}$ , conform **Fig.4.37**, **Fig.4.38** și **Fig. 4.39**.



**Fig.4.37 Ilustrare schematică a disocierii unei dislocații marginale în 2 dislocații parțiale Shockley cu componentă marginală și elicoidală [3]**

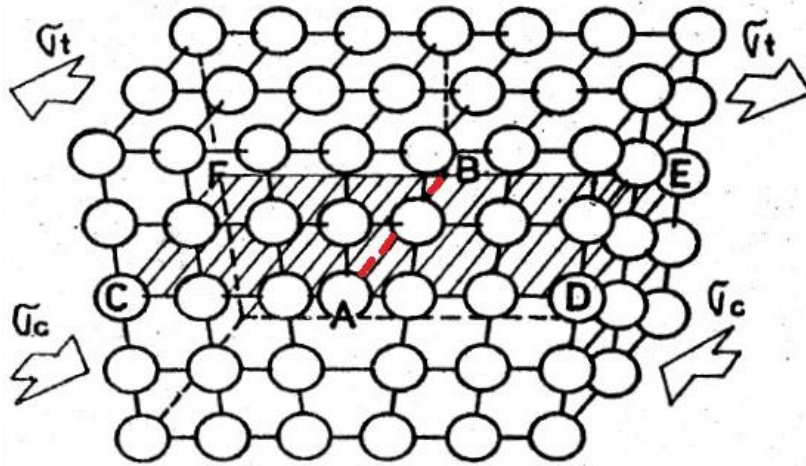


Fig.4.38 Ilustrare schematică a disocierii unei dislocații marginale [25]

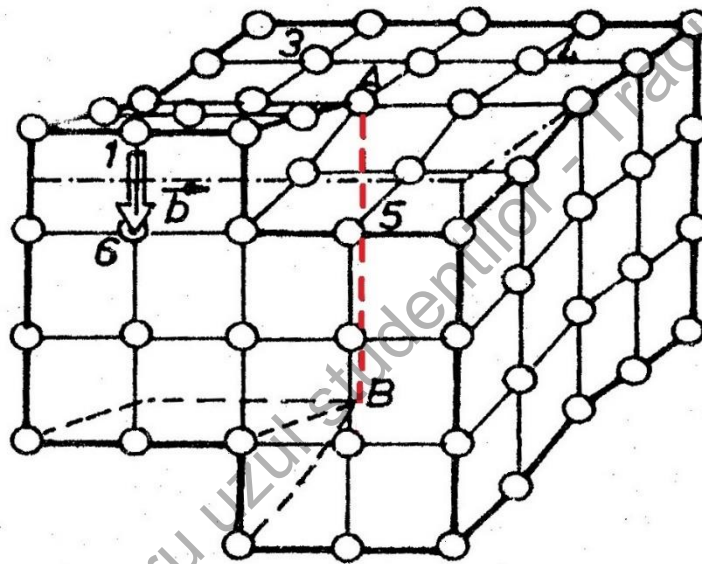


Fig.4.39 Ilustrare schematică a disocierii unei dislocații elicoidale [25]

În mod analog, componenta elicoidală va fi  $b_e = a \sin 30^\circ / \sqrt{6}$ . Din Fig.4.37 se observă că cele două componente elicoidale ale dislocațiilor parțiale sunt de sens opus și exercită o forță de atracție ce contribuie la mărirea energiei defectelor de împachetare.

Componentele marginale au același semn deci se resping, și acest efect constituie **forța motrice a disocierii**. Bilanțul de forțe din Fig.4.37 consideră forța de respingere, pe unitatea de lungime, între componentele marginale ale dislocațiilor parțiale, forța de atracție, pe unitatea de lungime, între componentelor elicoidale ale dislocațiilor marginale și energia însăși a defectelor de împachetare:

$$\gamma_{SF} + G \frac{b_e^2}{2\pi d} = G \frac{b_m^2}{2\pi d(1-\nu)} \quad (4.1)$$

în care:

$$b_m = a \sin 30^\circ / \sqrt{6} = a \sqrt{3} / (2\sqrt{6}) = a / (2\sqrt{2}) = a \sqrt{2} / 4 - \text{componenta marginală}$$

$$b_e = a \cos 30^\circ / \sqrt{6} = a / (2\sqrt{6}) = a\sqrt{6}/12 - \text{componenta elicoidală}$$

$G$  = modulul de forfecare

$\nu$  = coeficientul lui Poisson

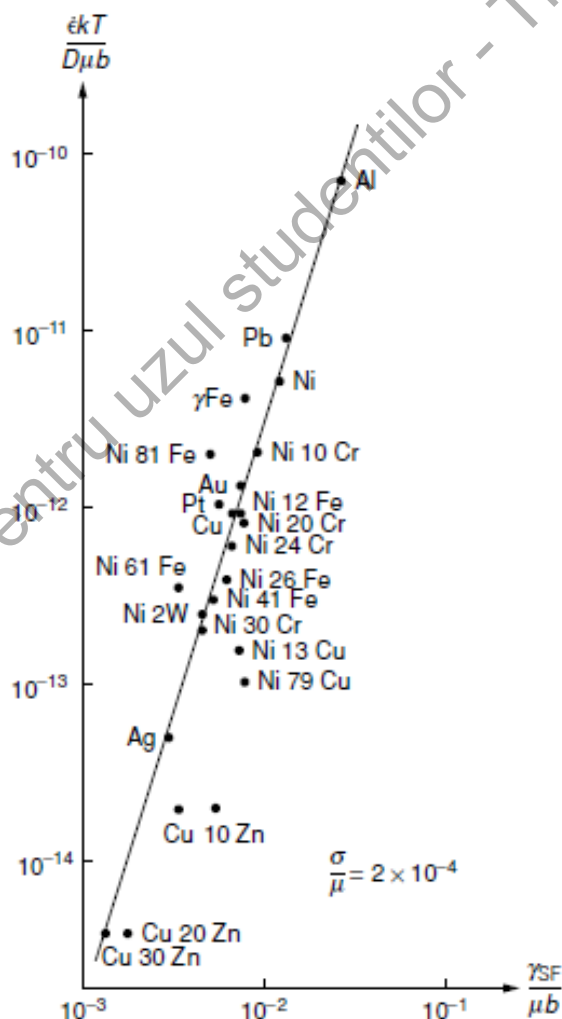
Din relația de mai sus se obține expresia distanței dintre dislocațiile parțiale:

$$d = Ga^2 / (48\pi\gamma_{SF}) \times (2 + \nu) / (1 - \nu) \quad (4.2)$$

Se observă că distanța dintre dislocațiile parțiale Shockley,  $d$ , este invers proporțională cu energia defectelor de împachetare  $\gamma_{SF}$ .

Pentru aplicații la temperaturi ridicate, valoarea energiei defectelor de împachetare este foarte importantă. Dacă se doresc valori ridicate ale proprietăților la temperaturi înalte distanța dintre dislocații trebuie să fie mare iar energia defectelor de împachetare  $\rightarrow$  mică.

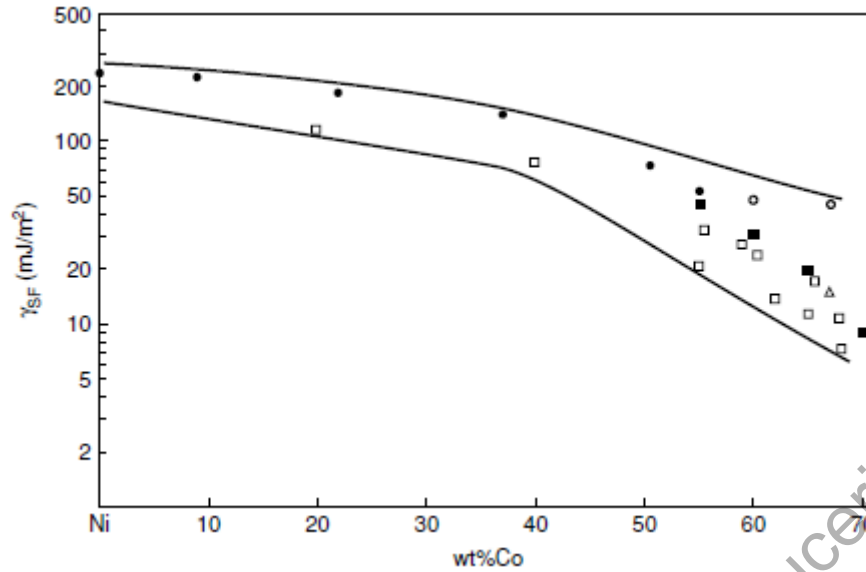
**Fig.4.40** prezintă variația normalizată a vitezei de fluaj în funcție de energia normalizată a defectelor de împachetare.



**Fig.4.40** Dependența vitezei normalizate de fluaj de energia defectelor de împachetare [3]

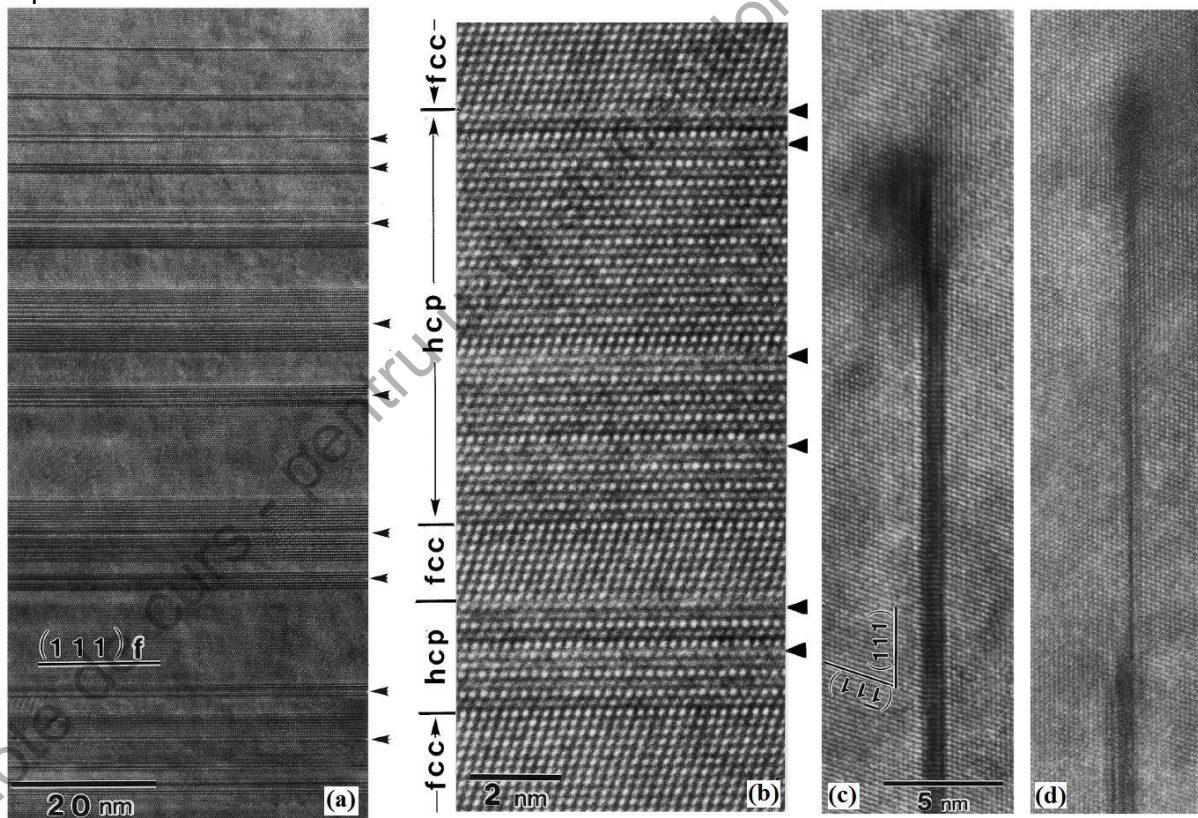
Elementele de aliere reduc  $\gamma_{SF}$ , ca în **Fig.4.41**.





**Fig.4.41** Variația energie defectelor de împachetare cu compoziția la o serie de superaliaje Ni-Co [3]

**Fig.4.42** redă o serie de micrografii HRTEM ilustrând formarea defectelor de împachetare cfc-hc-cfc.



**Fig.4.42** Micrografii HRTEM ale transformării cfc-hc: (a) apariția defectelor hc pe grosimi de cca. 0,4 nm, după alungirea cu 4%; (b) identificarea defectelor de împachetare în hc; (c) formarea primelor plăci de martensită hp, în matricea cfc, pe doar aprox. 6 planuri atomice compacte; (d) vârful plăcii hc are o grosime de doar 2 planuri atomice compacte [26]

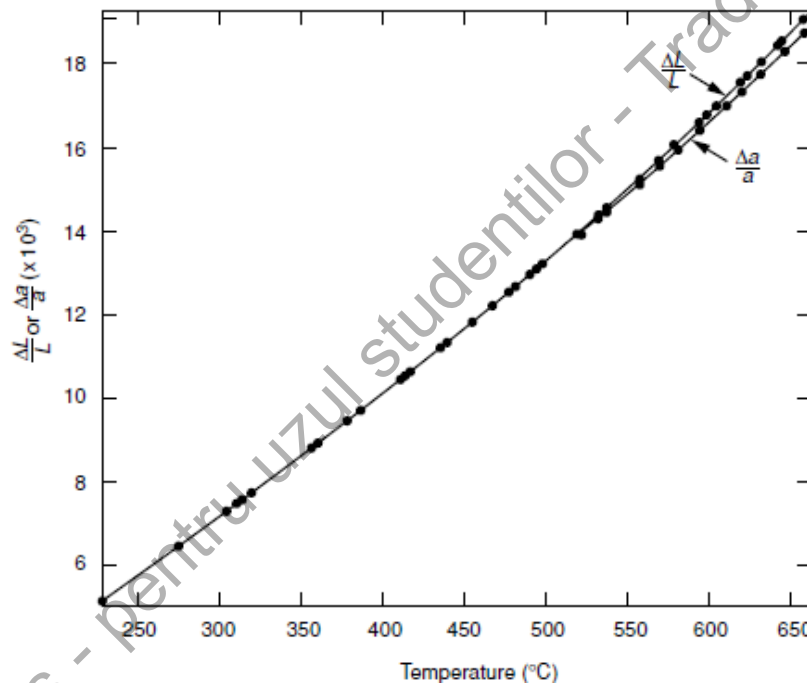


**C. Vacanțele** (defecte punctiforme) apar în superaliajele de bază de nichel ca urmare a ruperii legăturilor interatomice din cauza valorii ridicate a entropiei de vibrație. Prezența vacanțelor poate fi evidențiată prin difractometrie combinată cu dilatometrie, care permit determinarea constantei de rețea și respectiv a coeficientului de dilatare termică. Acest efect se datorează faptului că, de fiecare dată când se formează câte o vacanță, apare câte un atom nou.

**Fig.4.43** arată o întârziere a variației parametrului rețelei cristaline, la creșterea temperaturii, față de dilatarea termică. Această întârziere este datorată vacanțelor.

Vacanțele contribuie la următoarele fenomene dependente de curgerea difuzională:

1. fluajul;
2. creșterea grăunților de  $\gamma'$ ;
3. oxidarea.



**Fig.4.43** Întârzierea variației parametrului de rețea  $\Delta a/a$ , la creșterea temperaturii, față de dilatarea termică,  $\Delta L/L$  [3]

**Legea lui Bragg:**

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

$$\text{dacă } n = 1 \rightarrow d = \lambda / 2 \sin\theta$$

**pentru sistemul cubic:**

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

rezultă:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

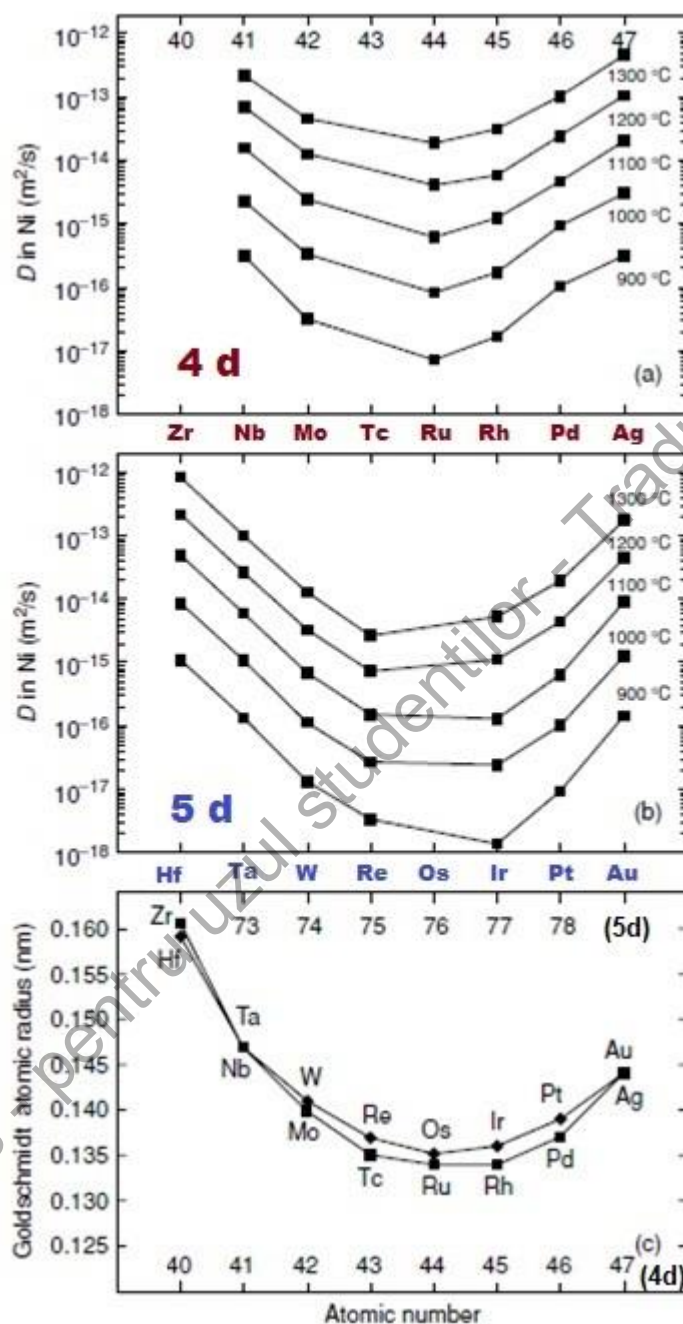
**Coeficientul de dilatare termică liniară**

$$L_f = L_0(1 + L_f = L_0(1 + \alpha \Delta T))$$

**Coeficientul de dilatare termică în volum**

$$\alpha_v = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

Analizând cuplurile de difuzie Ni/ aliaje binare de Ni cu metale de tranziție din liniile 4d și 5d, ilustrate în Fig.4.27, se constată în Fig.4.44 că elementele din mijlocul liniilor au coeficienți de difuzie mai mici decât restul elementelor.



**Fig. 4.44** Efectele numărului atomic asupra difuziei în cuplurile de difuzie Ni/Ni-X: (a) coeficienți de difuzie în cazul metalelor 4d; (b) coeficienți de difuzie în cazul metalelor 5d; (c) variația razei metalice [3]

Acest rezultat dovedește că difuzia se produce mai lent în rețeaua solventului (Ni) atunci când solvitului (metalul de tranziție respectiv) este mai dens (are raza atomică mai mică), conform Fig. 4.44(c).

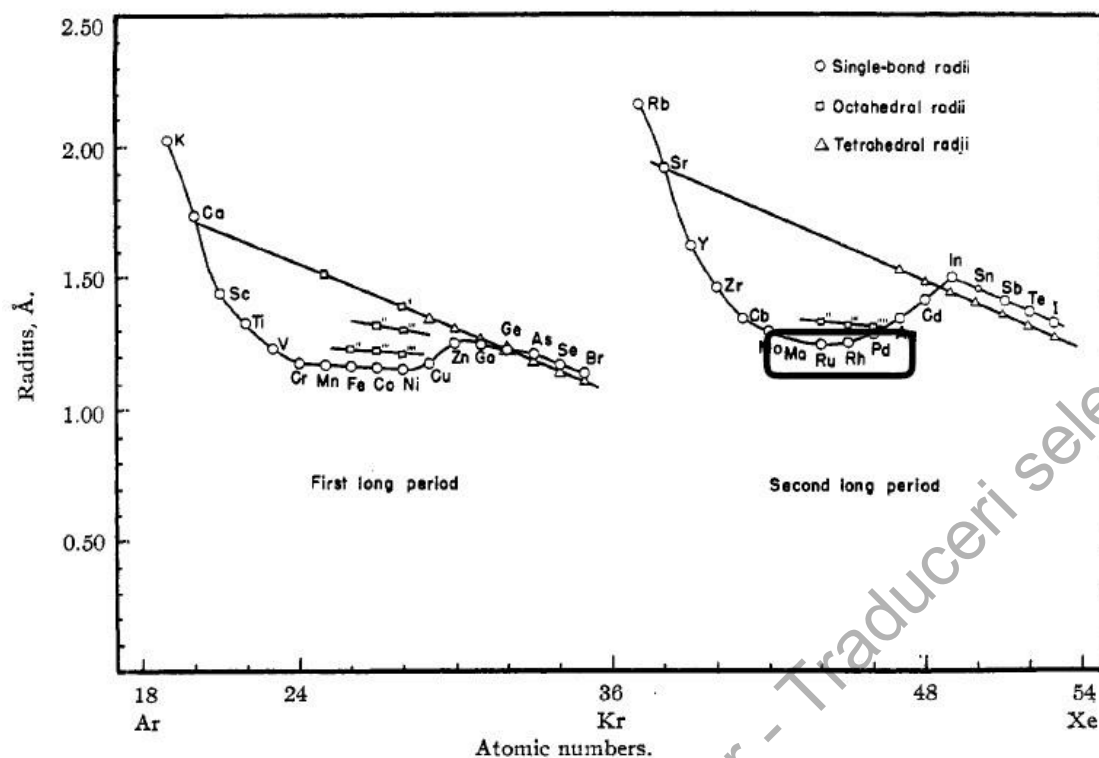


Fig.4.45 Razele covalente ale elementelor celor două perioade lungi [3]

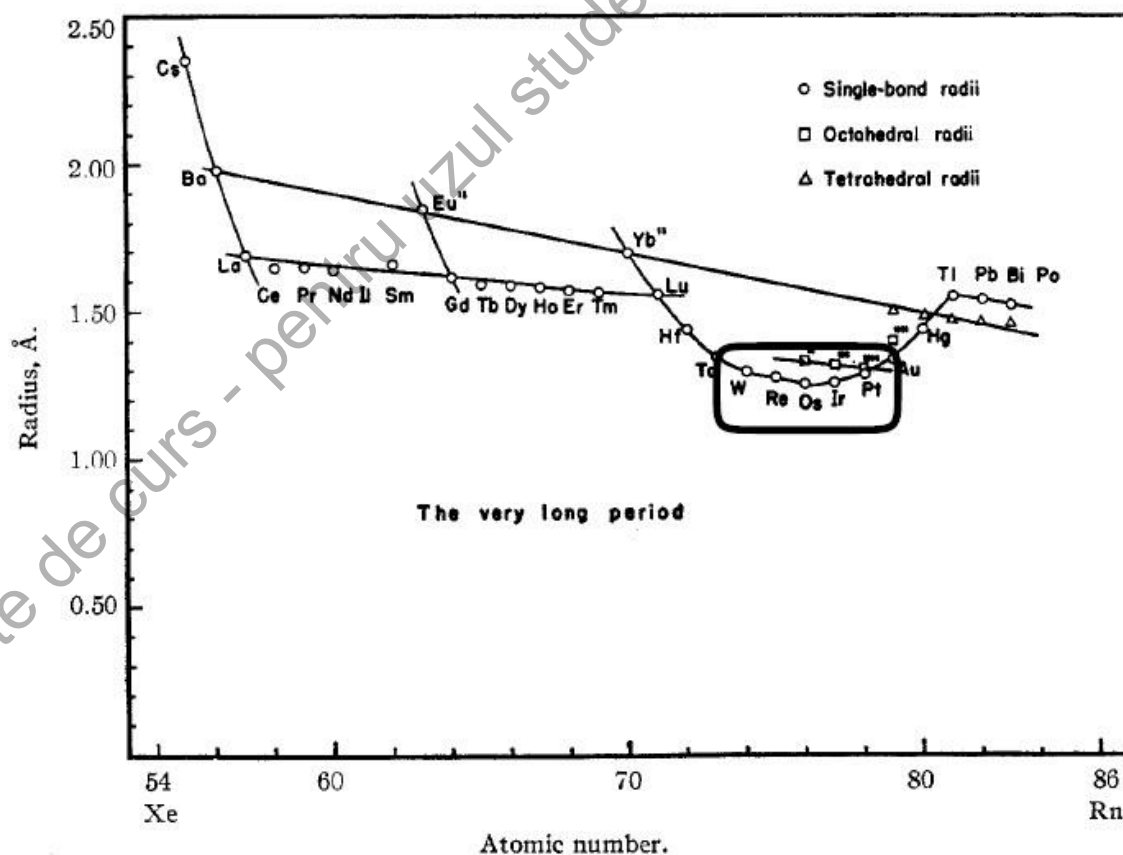
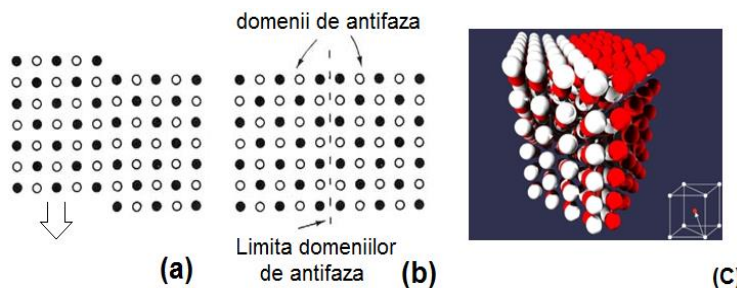


Fig.4.46 Razele covalente ale elementelor celor două perioade foarte lungi

#### 4.2.2 Defecte în faza $\gamma'$

##### A. Defecte planare (limitele domeniilor de antifază)

După cum arată **Fig.4.47**, o limita de antifază se formează prin deplasarea una față de alta a două regiuni ordonate ale unui cristal ionic.

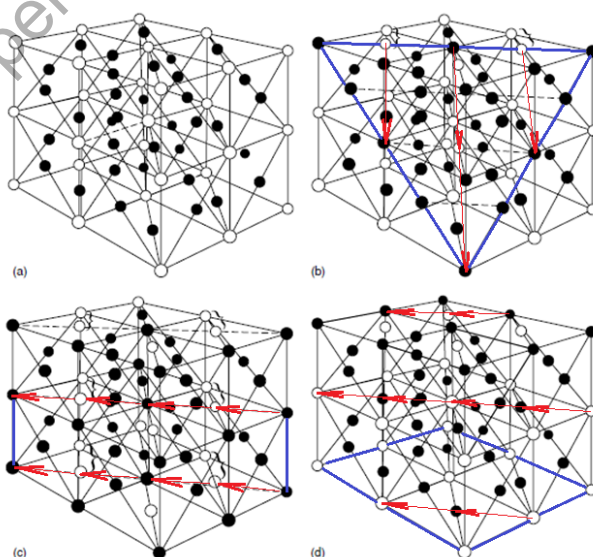


**Fig.4.47 Domenii de antifază: (a) rețea cristalină ordonată bidimensională; (b) crearea unei limite de antifază prin deplasarea unei regiuni; (c) apariția unei limite de antifază într-o rețea cristalină ordonată, tridimensională [27]**

Pe limita de antifază se formează ”legături interzise” între atomi cu sarcină electrică de același tip. În 3D, o limită de antifază se obține prin deplasarea unei anumite regiuni din cristalul ordonat cu vectorul  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Dacă cele două tipuri de atomi nu au aspecte diferite, un cristal cu limită de antifază arată ca un cristal perfect.

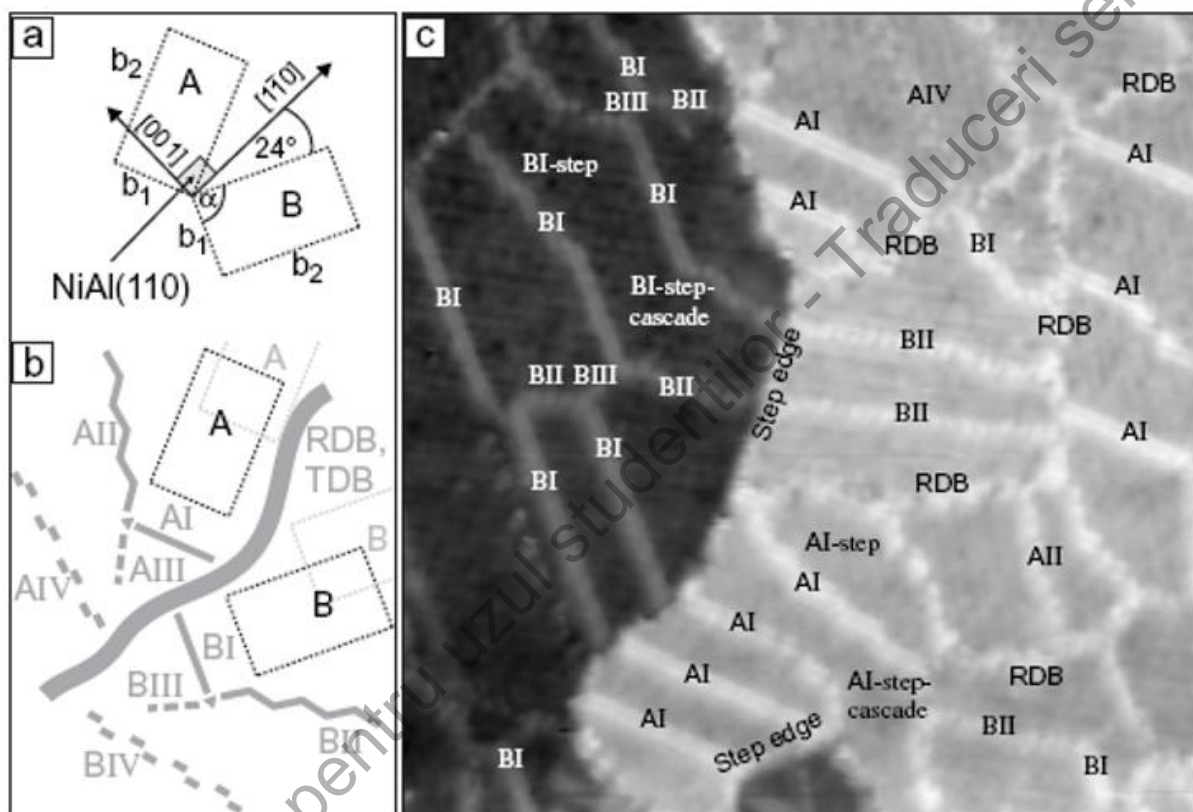
Dacă se consideră două cristale perfecte de fază  $\gamma'$  deplasate cu  $a/2(101)$ , domeniul de antifază (**anti-phase boundary=APB**) este interfața care separă cele două rețele cristaline perfecte.

În vecinătatea APB, numărul de legături interatomice Ni-Al este mult redus din cauza formării legăturilor ”interzise” Ni-Ni și Al-Al, care apar în această zonă. **Fig.4.48** arată APB de diverse sisteme de alunecare.



**Fig.4.48 Structura rețelei  $L_{12}$  perfecte și a limitelor de antifază (APB) produse de pe diferite plane în faza  $\gamma'$ : (a)  $L_{12}$ ; (b) APB (111)[110]; (c) (110)[110]; (d) (001)[110][3]**

Cu ajutorul microscopiei de forță dinamică cu modulație de frecvență (En.: frequency modulation dynamic force microscopy = FM-DFM) se pot observa defecte planare complexe de suprafață, de exemplu în cazul filmelor ultrasubțiri de alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depuse pe suport de  $\text{NiAl}(110)$ . Tehnica FM-DFM permite observarea unei dezordini aproape amorse, la nivelul sub-rețelei atomilor de oxigen, la zona limitelor domeniilor de reflexie (En.: reflection domain boundaries = RDBs). **Fig.4.49** prezintă relația epitaxială dintre film și substrat, o diagramă schematică a două clase diferite de limite de domenii și o imagine a filmului de oxid, pe două niveluri (terase) învecinate, permițând vizualizarea diferitelor tipuri de limite.

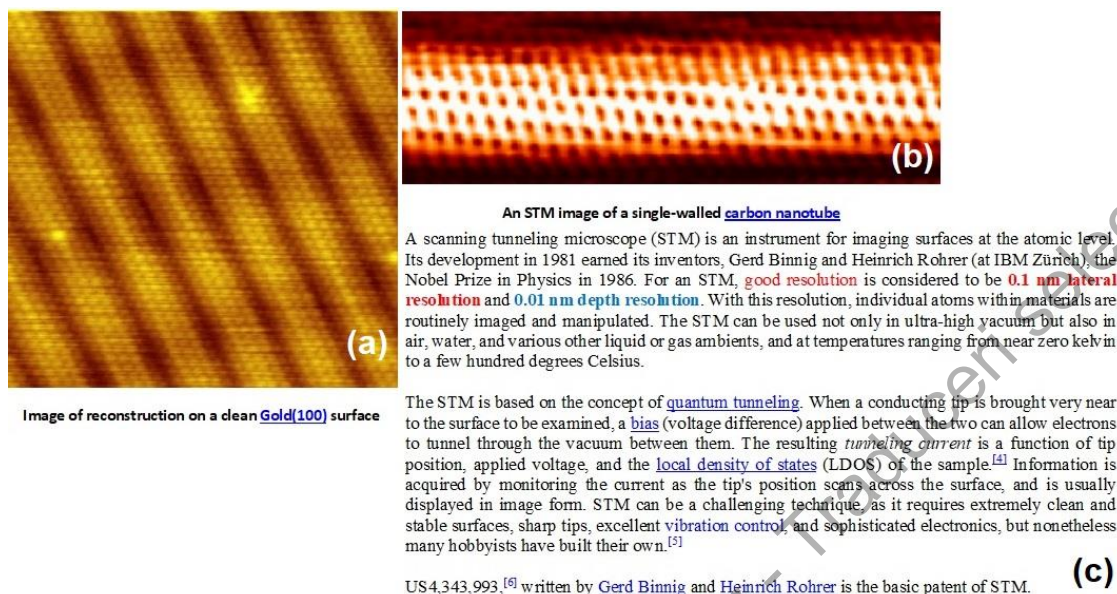


**Fig.4.49** Rețeaua limitelor de domenii la filmele subțiri de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pe substrat de  $\text{NiAl}(110)$ : (a) diagrama schematică ilustrând geometria celulelor elementare, ( $b_1=10,55 \text{ \AA}$ ,  $b_2=17,88 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=88,7^\circ$ ) și relația de orientare dintre acestea (rotația celor două domenii A și B față de direcția  $\text{NiAl} [\bar{1}10]$  este de  $\pm 24^\circ$ ); (b) orientarea limitelor domeniilor de translație și de reflexie ( $\text{TDB} \equiv \text{APDB}$  respectiv  $\text{RDB}$ ) față de rețeaua de oxid; (c) imagine obținută prin scanning tunnelling microscopy, STM) a diferitelor limite de domenii, pe două nivele (terase) APBD de diferite tipuri (I-IV) precum și limitele de tip treaptă (step) și treaptă-cascadă (step-cascade) la APBD de tip I. Porțiune scanată:  $100 \times 100 \text{ nm}$  [28]

În cazul filmelor de  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{NiAl}(110)$ , creșterea 2D se produce continuu, observându-se muchii în trepte. Filmele de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prezintă limite de domenii de translație legate de relieful deformației (En.: strain-relief-related translation domain boundaries=TDBs), cunoscute drept limite de domenii de antifază (En.: antiphase domain boundaries=APDBs).



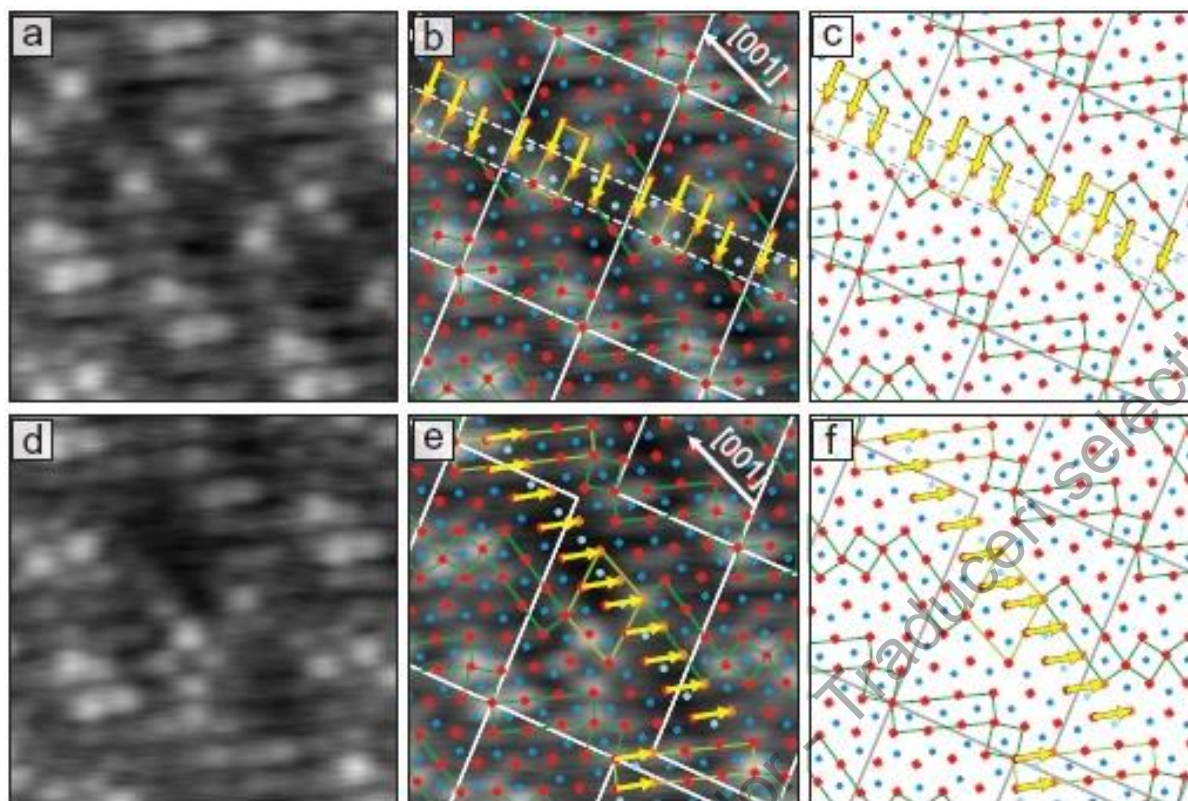
Limitele RDBs rezultă din simetriile punctiforme diferite, din film și substrat. APDB se formează în aglomerările cu densități mari de oxid, formând domenii care au raportul lungime/lățime  $\geq 10$ .



**Fig.4.50 Imagine STM: (a) Aur pur (100); (b) suprafața unui nanotub de carbon simplu strat; (c) descrierea conceptului de STM [28]**

Obținerea filmelor subțiri de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  cu grosimi de ordinul diametrelor miezurilor de dislocații a permis observarea unor APBD cu lungimi egale cu vectorul Burgers. Din acest motiv, rețeaua limitelor de domeniu poate fi identificată în cadrul rețelei de dislocații de pe interfața film/ substrat, la nivel 2D. Planul de alunecare a dislocațiilor este chiar interfața film-substrat.

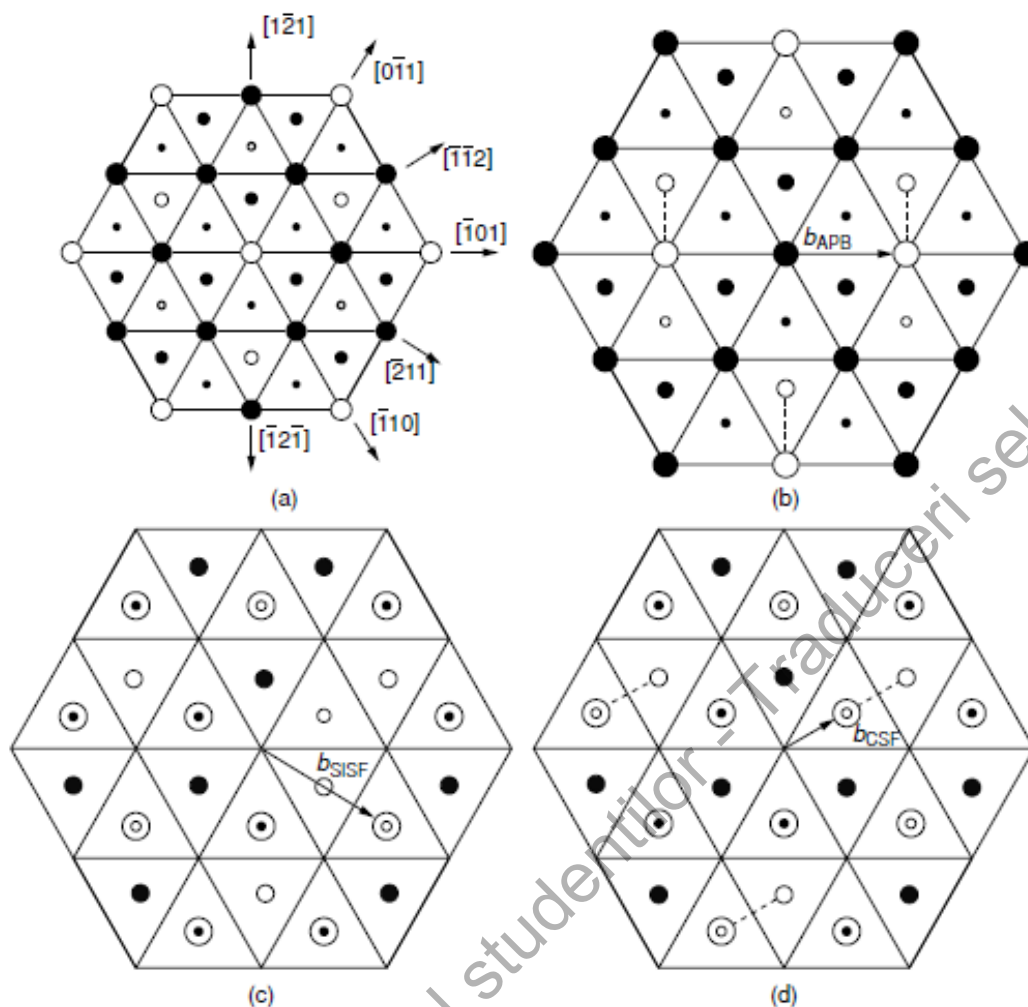
Cele mai frecvente APBD la filmele de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  sunt de tip I și II. Acestea au fost identificate atât la domeniile de tip A cât și la cele de tip B. Prin STM (microscopie de tunelling prin baleiaj) APBD de tip I se observă ca linii drepte paralele cu latura  $b_1$  a rețelei de oxid, având trepte ocazionale. Segmentele drepte permit determinarea orientării domeniului. APBD de tip II apar sub forma unor linii ușor neregulate. Orientarea domeniului respectiv se determină în raport cu direcția  $\text{NiAl} [1\bar{1}0]$ . Structurile de bază ale APBD de tipurile I și II pot observate în **Fig.4.51**, fiind determinate de pozițiile atomilor de Al și de  $\text{O}_2$  de la suprafața stratului de oxid. APBD de tip I și II pot traversa întreaga aglomerare de oxid, de la o RDB, TDB sau muchie, în trepte, la alta formând joncțiuni între acestea (săgețile galbene din **Fig.4.51**).



**Fig.4.51** Fig.4.36 Imagine FMDFM la rezoluție atomică a filmului ultrasubțire  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pe substrat de  $\text{NiAl}(110)$ , cu identificarea APDB (săgeți galbene): (a) APDB de tip I; (b) reproducerea imaginii APDB de tip I, acoperită cu pozițiile atomilor de Al și de O de pe suprafața filmelor; (c) modelul dispunerii atomilor la APDB de tip I (pătratele și dreptunghiurile verde-închis indică blocurile structurale principale determinate din câte 4 și respectiv 8 atomi iar pătratele și dreptunghiurile verde-deschis arată aceleași blocuri deplasate, după apariția APDB); (d) APDB de tip II; (e) reproducerea imaginii APDB de tip II, acoperită cu pozițiile atomilor de Al și de O de pe suprafața filmelor; (f) modelul dispunerii atomilor la APDB de tip II cu identificarea blocurilor structurale inițiale, deplasate în același mod ca în (c). Zona scanată:  $3.1 \text{ nm} \times 3.1 \text{ nm}$  [28]

Alte defecte planare din faza  $\gamma'$  sunt:

- ❑ defectele de împachetare intrinseci de superrețea, (SISF, En.: superlattice intrinsic stacking fault) formate prin forfecarea cu  $\frac{a}{3} < \bar{2}11 >$  a stratului atomic de sus, în **Fig.4.52(c)**;
- ❑ defecte complexe de împachetare, (CSF, En.: complex stacking fault) formate prin forfecarea cu  $\frac{a}{6} < \bar{1} \bar{1} 2 >$  a stratului atomic de sus, în **Fig.4.52(d)**;



**Fig.4.52 Diferite defecte posibile ale structurii  $L1_2$  a fazei  $\gamma'$ , formate prin forfecarea planelor  $\{111\}$ :** (a) 3 plane  $\{111\}$  succesive de sus în jos (cercuri mari, medii și mici); (b) formarea unei limite ABP după forfecarea stratului de jos cu  $\frac{a}{2} < \bar{1}01 >$ ; (c) formarea unui defect de împachetare intrinsec de superrețea (SISF) după forfecarea stratului de sus cu  $\frac{a}{3} < \bar{2}11 >$ ; (d) formarea unui defect complex de împachetare (CSF) prin forfecarea cu  $\frac{a}{6} < \bar{1}\bar{1}2 > [3]$

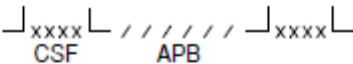
### B. Defectele liniare (dislocațiile)

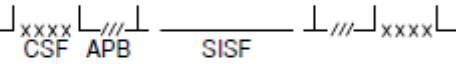
Acestea sunt mai lungi decât dislocațiile din faza  $\gamma$ , ca urmare a ordonării atomice. O serie de reacții de disociere a dislocațiilor sunt prezentate în **Fig.4.53**. Se observă că atât formarea unei limite de antifază (APB) cât și a unui defect de împachetare intrinsec de superrețea (SISF) este însoțită de formarea a câte 2 dislocații  $\rightarrow$  perechi de dislocații.

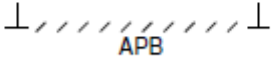
### C. Defectele punctiforme

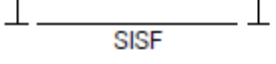
Din cauza intervalului de stabilitate relativ îngust (23-27%Al) al fazei  $\gamma'$ , deviația de la relația stoechiometrică  $Ni_3Al$  este foarte mică. Aceste deviații sunt însoțite de formarea defectelor punctiforme:

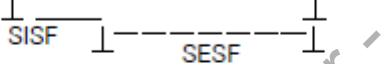
2. *vacante constitutionale* care apar atunci când lipsesc atomi de Ni sau de Al.

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

cauza defectelor de antilectie, densitatea și parametrul de ratea vari

Figure 1 consists of two plots, (a) and (b), showing the relationship between Al concentration (at %) and material properties for the Al-Ni system.

Plot (a) shows Density ( $\text{g/cm}^3$ ) versus Al concentration (at %). The density increases linearly from approximately 7.31  $\text{g/cm}^3$  at 23 at % Al to 7.60  $\text{g/cm}^3$  at 27 at % Al.

Plot (b) shows Lattice parameter ( $\text{\AA}$ ) versus Al concentration (at %). The lattice parameter decreases linearly from approximately 3.570  $\text{\AA}$  at 23 at % Al to 3.557  $\text{\AA}$  at 27 at % Al.

| Al concentration (at %) | Density ( $\text{g/cm}^3$ ) | Lattice parameter ( $\text{\AA}$ ) |
|-------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 23                      | 7.31                        | 3.570                              |
| 24                      | 7.37                        | 3.567                              |
| 25                      | 7.44                        | 3.563                              |
| 26                      | 7.51                        | 3.560                              |
| 27                      | 7.60                        | 3.557                              |

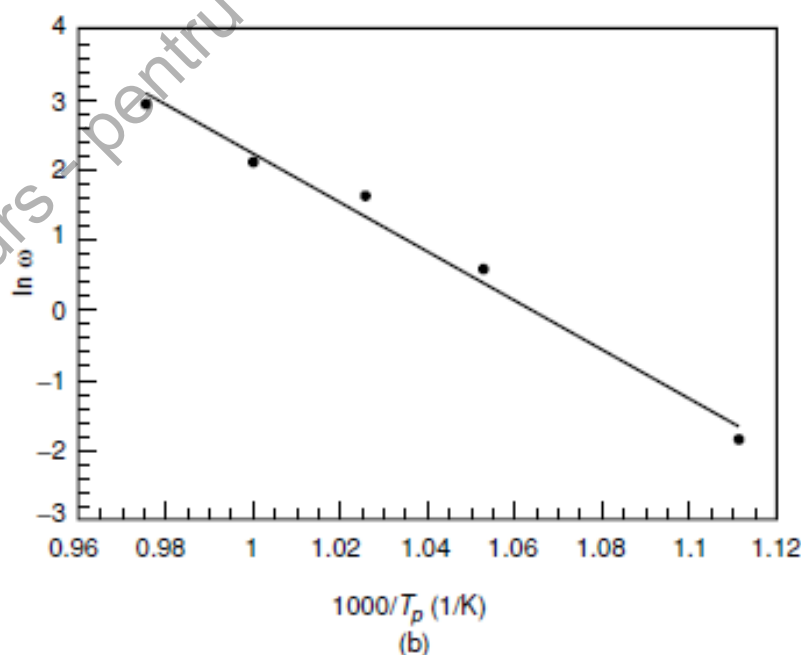
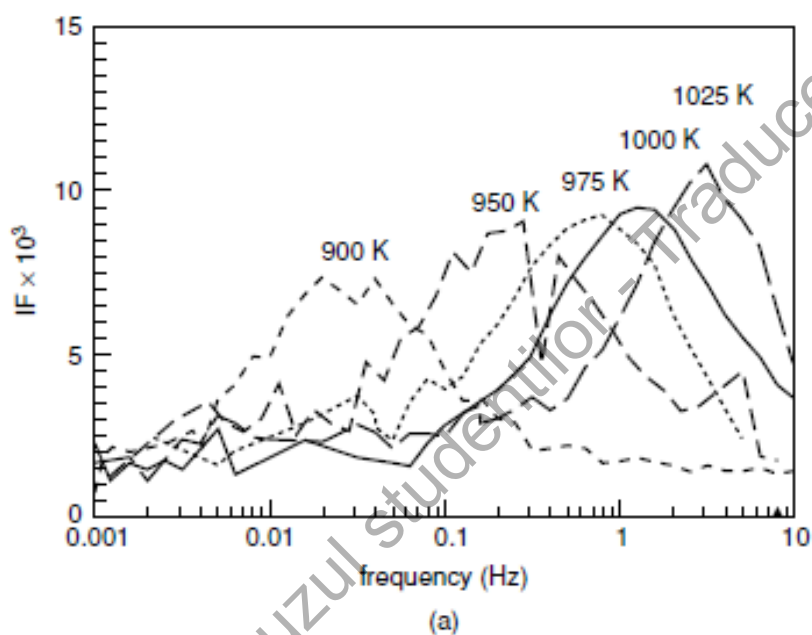
83



La monocristalele de  $\text{Ni}_3(\text{Al,Ta})$  s-a măsurat variația frecării interne (IF=internal friction) la care contribuie și deplasarea defectelor punctiforme, dintr-o locație într-alta.

Frecarea internă prezintă un maxim la frecvențe din intervalul 0,03 – 3 Hz. Valoarea maximului variază odată cu temperatura cum se întâmplă și cu coeficientul de difuziune, conform Fig.4.55.

**Energia de activare**, în jur de 3 eV, este mult mai mare decât valoarea necesară formării unei vacanțe constituționale dar rezonabilă dacă se consideră *suma dintre energiile de activare pentru formarea vacanței și migrația defectului de antilocație*.



**Fig.4.55** Efecte mecanice ale defectelor de antilocație: (a) frecarea internă; (b) curba Arrhenius de variație a coeficientului de difuzie cu temperatura [3]



Coeficientul de difuzie se determină cu relația:  $D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Ecuția drepte Arhenius se obține din expresia coeficientului de difuzie, prin logaritmare:

$$\ln D = \ln D_0 - \left( \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \right),$$

care se poate exprima sub forma:

$$\ln D = - \left( \frac{E_a}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} + \ln D_0.$$

Aceasta este o dependență liniară de tip

$$y = ax + b$$

unde

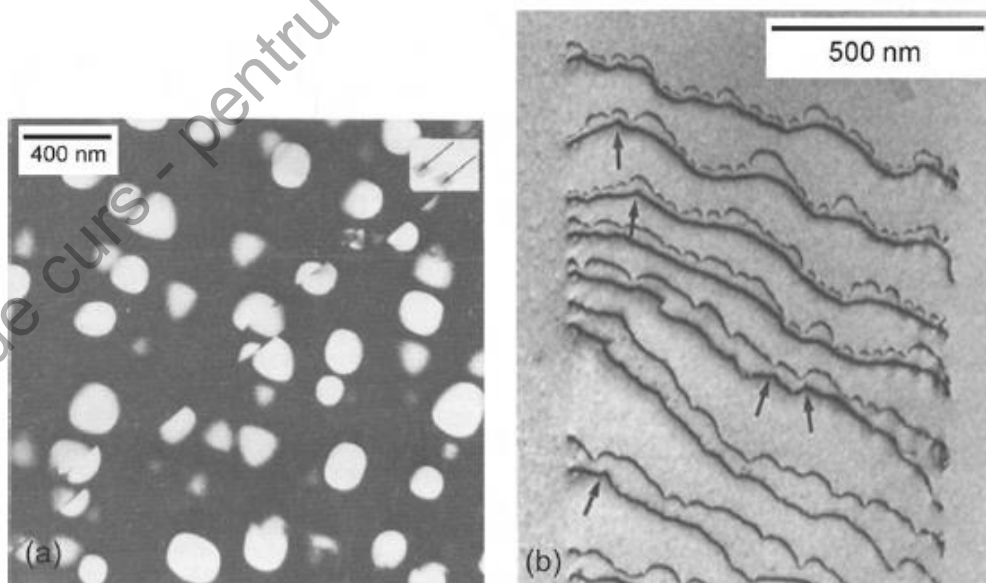
$$y = \ln D, a = -\frac{E_a}{R}, x = \frac{1}{T}, b = \ln D_0.$$

### 4.3 Efecte durificatoare în superaliajele pe bază de nichel

Proprietățile mecanice ale superaliajelor pe bază de nichel depind puternic de microstructură care, la rândul ei, este controlată prin compoziția chimică și condițiile de prelucrare.

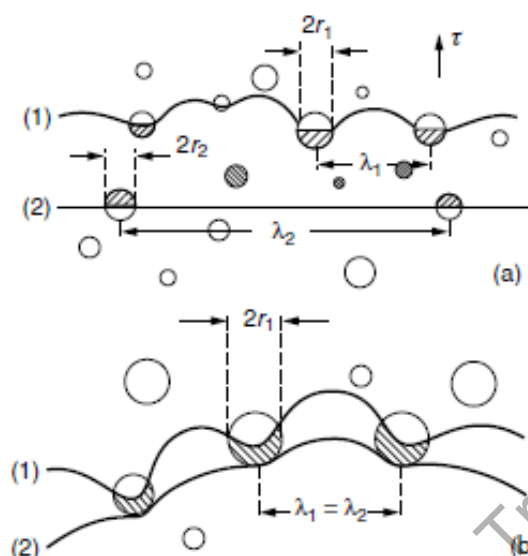
#### 4.3.1 Durificarea prin particule de fază $\gamma'$

**Fig.4.56** arată că prin TEM s-au observat dislocațiile de alunecare obișnuite, care se deplasează prin faza  $\gamma$  și nu pot traversa precipitatele de  $\gamma'$  **decât în perechi**: prima dislocație crează o limită de antifază iar cea de-a doua anulează această limită. Pentru forfecarea particulelor de  $\gamma'$  trebuie depășită bariera energetică,  $\gamma_{APB}$ , reprezentată de energia limitei de antifază care atinge valori ridicate când se produce *durificarea prin ordonare*.



**Fig.4.56** Micrografie TEM prezentând migrarea dislocațiilor în perechi printr-o structură bifazică  $\gamma/\gamma'$ : (a) micrografie în câmp întunecat a particulelor de fază  $\gamma'$ , forfecate, din superaliajul Nimonic 105; (b) perechi de dislocații în Nimonic PE16, deformat [3]

În funcție de distanța mare sau mică dintre ele, cele două dislocații care produc forfecarea particulelor de fază  $\gamma'$  pot fi slab sau respectiv puternic cuplate, după cum s-a ilustrat în Fig.4.57.



**Fig.4.57 Caracterul cuplajului dintre perechea de dislocații care foarfecă particulele de  $\gamma'$ : (a) cuplaj slab; (b) cuplaj puternic [3]**

**A. Dislocațiile cuplate slab** sunt plasate la o distanță mare în comparație cu diametrul particulelor de fază  $\gamma'$  și în timpul deplasării, apar particule între cele 2 dislocații. La forfecarea particulei de fază  $\gamma'$  apar forțe de:

- forfecare propriu-zisă sub acțiunea solicitării aplicate;
- respingere elastică, deoarece dislocațiile sunt de același sens;
- de fixare, ca efect al energiei limitelor de antifază.

În aceste condiții pentru tensiune sa critică de forfecare s-a obținut expresia:

$$\tau_c = \frac{\gamma_{APB}}{b} \left( \frac{2r_1 - 2r_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) \cong \frac{\gamma_{APB}}{b} \left( \frac{2r_1}{\lambda_1} - \frac{2r_2}{\lambda_2} \right) \quad (4.3)$$

în care:

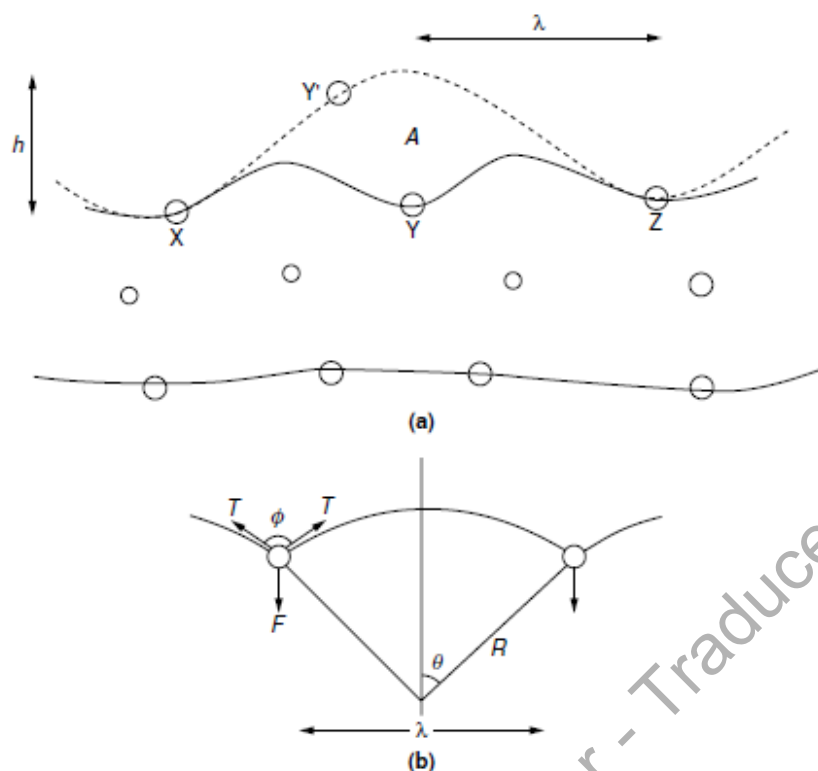
$\gamma_{APB}$  - energia limitei de antifază;

$r_{1,2}$  - razele particulelor de pe straturile atomice succesive 1 și 2;

$\lambda_{1,2}$  - distanțele dintre particulele care intersectează dislocațiile din straturile atomice succesive 1 și 2.

Deci tensiunea critică de forfecare a particulelor de fază  $\gamma'$  de către o pereche de dislocații cuplate slab, depinde de dimensiunile particulelor și de distanța dintre acestea.

S-a constatat că, pentru a iniția forfecarea, prima dislocație se curbează atunci când învinge forțele de blocare induse de particule iar cea de-a doua dislocație rămâne dreaptă, ca în Fig.4.58.



**Fig.4.58 Forfecarea particulelor de fază  $\gamma'$  de către dislocațiile cuplate slab: (a) desprinderea dislocației conducătoare din punctul de blocare Y și deplasarea în Y' necesită deplasarea peste aria A; (b) echilibrul de forțe între tensiunea dislocației și forța de blocare produsă de durificarea prin ordonare [3]**

Prima dislocație este blocată în punctele X, Y și Z. După desprindere, și forfecarea particulei din Y, dislocația este din nou blocată în punctul Y' după ce a „măturat” aria A, de pe planul de alunecare. Considerând că noua curbare are raza R și unghiul la centru  $\theta$  atunci, la echilibru, suma componentelor tangențiale ale tensiunii din dislocație ( $T$ ), după direcția de deplasare, este egală cu forța de blocare ( $F$ ):

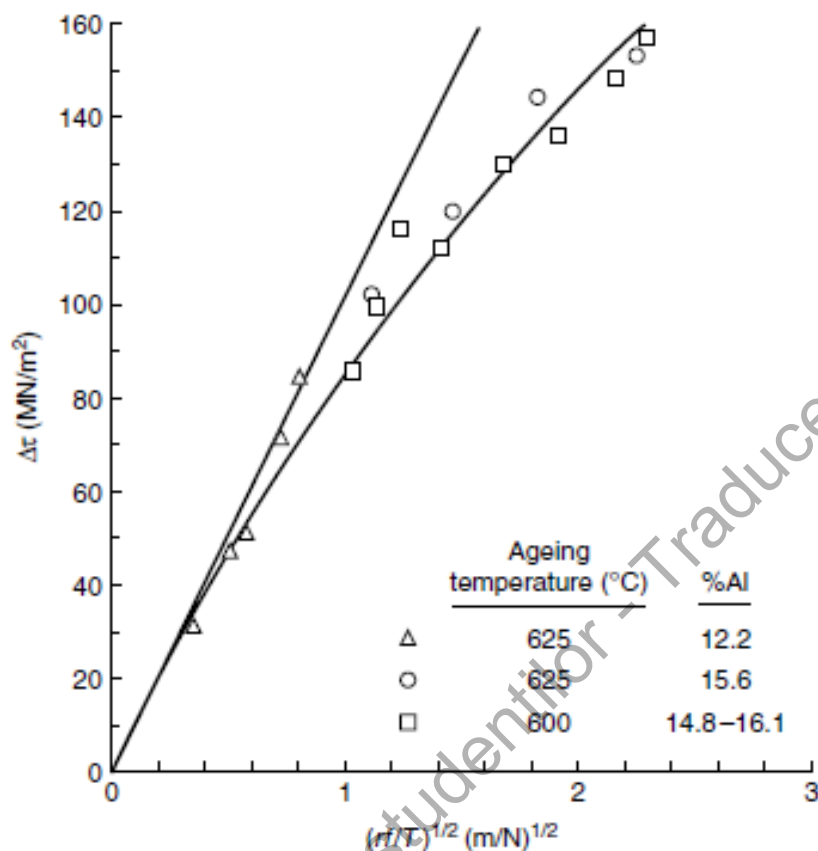
$$2T\cos(\Phi/2)=F \quad (4.4)$$

unde  $\Phi/2=\pi/2-\theta$ .

Dacă, în relația (4.3) se consideră că cea de-a doua dislocație este liniară, atunci  $2r_2/\lambda_2 \approx f$  (fracțiunea volumului de precipitat). Pentru particule de precipitat mari, se consideră că **tensiunea critică de forfecare  $\tau_c$  este proporțională cu  $\sqrt{fr}$** . Așadar durificarea prin ordonare va fi cu atât mai intensă cu cât particulele de precipitat vor fi mai mari și vor ocupa o fracțiune de volum mai mare.

Rezultatele experimentale, obținute pe monocristale de Ni-Al testate la comprimare la temperatura camerei, după ce au fost îmbătrânite, au arătat că proporționalitatea dintre  $\tau_c$  și  $\sqrt{fr}$  este valabilă doar la fracțiuni mici de precipitat, conform **Fig.4.59**.

La fracțiuni mari distanța dintre dislocații trebuie să scadă și astfel acestea devin puternic cuplate.



**Fig.4.59** Dependența gradului de durificare prin ordonare ( $\Delta\tau$ ), produsă în urma îmbătrânirii monocristalelor de Ni-Al încercate la compresiune la temperatura camerei, de produsul dintre fracțiunea de precipitat ( $f$ ) și raza particulelor ( $r$ ) împărțit la tensiunea în dislocație ( $T$ ) [3]

**B. Dislocațiile puternic cuplate** sunt plasate la distanțe comparabile cu intervalele dintre particule (din cauză că particulele de fază  $\gamma'$  au crescut foarte mult ca, de exemplu, după supraîmbătrânire). Din acest motiv, particulele cuprind perechi de dislocații cuplate puternic, ca în Fig.4.57(b). În acest caz, reacția particulei depinde de forța de respingere elastică care condiționează pătrunderea celei de-a doua dislocații în particulă.

Considerând  $x$  distanța de penetrare a dislocației în particula de rază  $r$ , **Fig.4.60**, atunci:

$$h(x) = 2\sqrt{r^2 - (r - x)^2} = 2\sqrt{2rx - x^2}.$$

Tensiunea de forfecare critică se obține când cea de-a doua dislocație încearcă să penetreze particula iar prima dislocație a ajuns la distanța  $x_m$ , ca în **Fig.4.61**.

S-a constatat că **tensiunea critică de forfecare  $\tau_c$  este proporțională cu  $\frac{1}{\sqrt{r}}$**  deci durificarea nu se mai produce dacă particulele de fază  $\gamma'$  sunt prea mari.

Așadar, tensiunea critică de forfecare a particulelor de fază  $\gamma'$  este proporțională cu:

- $\sqrt{r}$  în cazul forfecării produse de **dislocațiile cuplate slab**, care apar atunci când particulele au dimensiuni reduse;
- $\frac{1}{\sqrt{r}}$  în cazul **dislocațiilor cuplate puternic**, când particulele au dimensiuni mari.

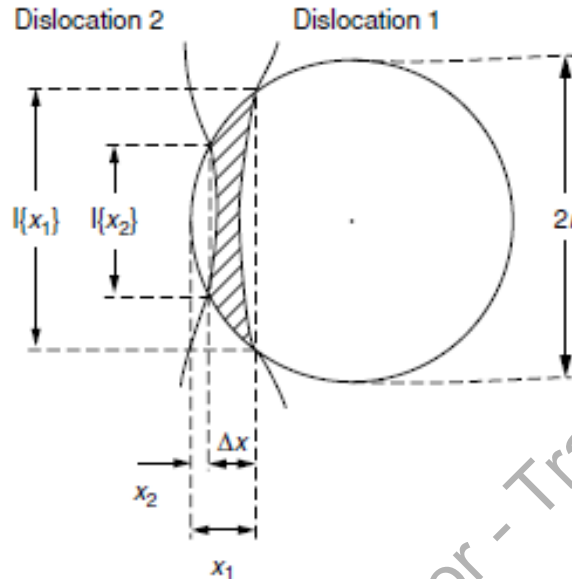


Fig.4.60 Interacțiunea dintre o pereche de dislocații cuplate puternic și o particulă mare, sferică de fază  $\gamma'$ . Zonă hașurată este limita de antifază [3]

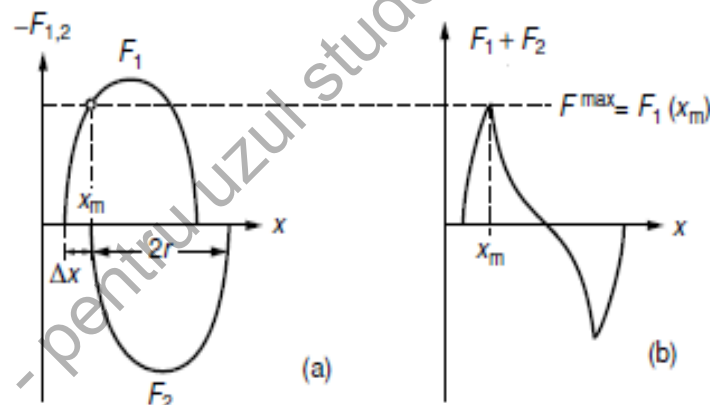


Fig.4.61 Variații forță-distanță ale dislocațiilor cuplate puternic care foarfecă a particulă de fază  $\gamma'$ : (a) forțele de blocare ce acționează pe cele 2 dislocații; (b) forța totală ce acționează asupra perechii de dislocații

**Durificarea optimă**, prin precipitarea fazei  $\gamma'$  în superaliajele pe bază de nichel, **se produce** atunci **când dimensiunile particulelor fac tranziția** între cuplajul slab și cel puternic al dislocațiilor. Raza optimă a particulelor este:

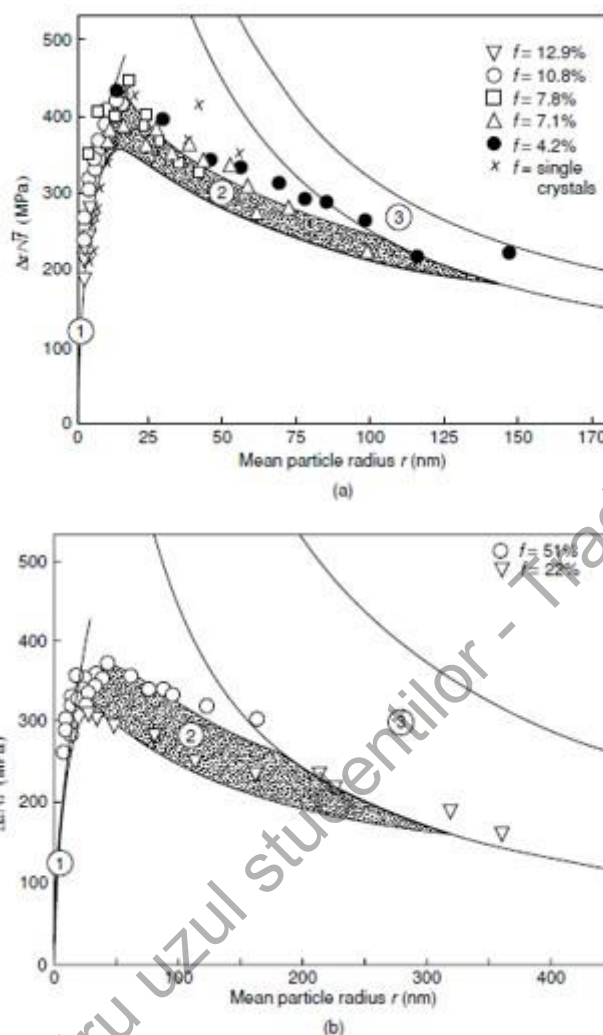
- ❖ 26-30 nm la PE16;
- ❖ 55-85 nm la Nimonic 105.

Conform **Fig.4.62**, durificarea se realizează prin:

- perechi de dislocații cuplate slab (1);



- perechi de dislocații cuplate puternic (2);
- multiplicarea dislocațiilor (3), mecanism Orowan.



**Fig.4.62** Variațiile tensiunii critice de forfecare împărțită la rădăcina pătrată a fracțiunii de volum ocupată de particule în funcție de raza medie a particulei, la două superaliaje pe bază de nichel: (a) Nimonic PE16; (b) Nimonic 105 [3]

#### 4.3.2 Dependența durificării de temperatură, la superaliajele pe bază de nichel

La superaliajele pe bază de nichel rezistența la curgere nu scade puternic la creșterea temperaturii, ca în cazul majorității aliajelor. Ba mai mult chiar, în unele cazuri se constată o creștere ușoară până la cca. 800 °C. **Fig.4.63** arată că la o serie de superaliaje pe bază de nichel rezistența la curgere la aproximativ 800 °C, atinge un maxim mai mare de 1000 MPa. Această valoare este de aproximativ 50 de ori mai mare decât cea obținută la Ni pur, ceea ce confirmă intervenția unui efect substanțial de durificare metalurgică. Peste 800 °C rezistența la curgere scade rapid.

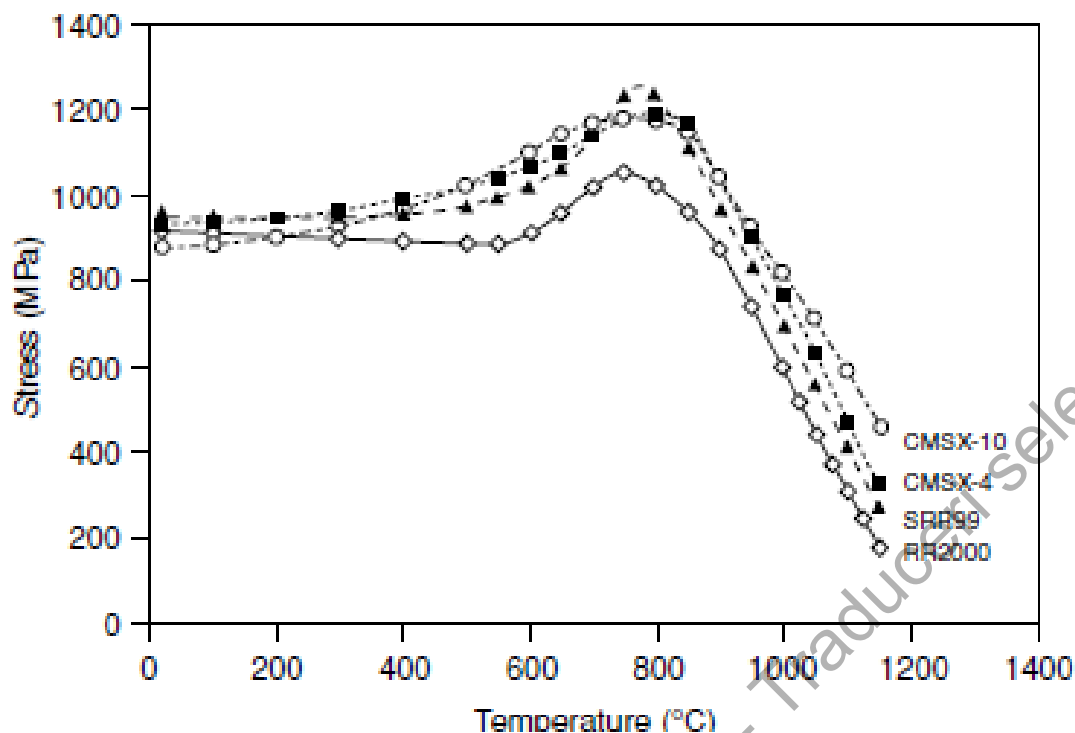


Fig.4.63 Variația tensiunii de curgere cu temperatura la câteva superaliaje monocristaline [3]

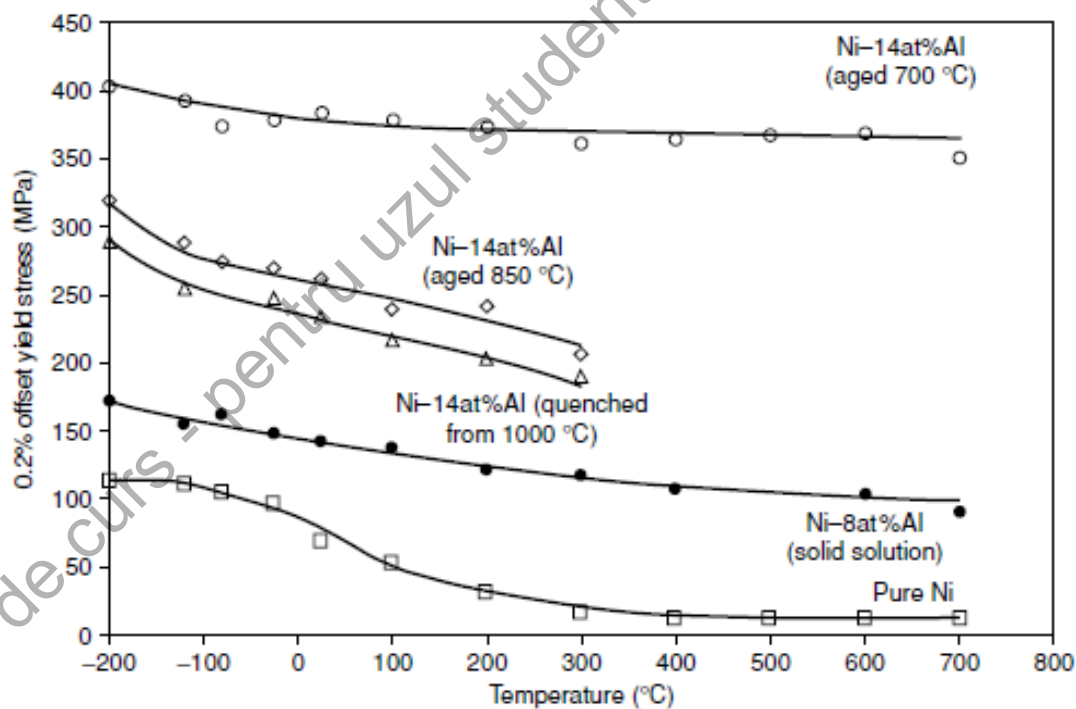
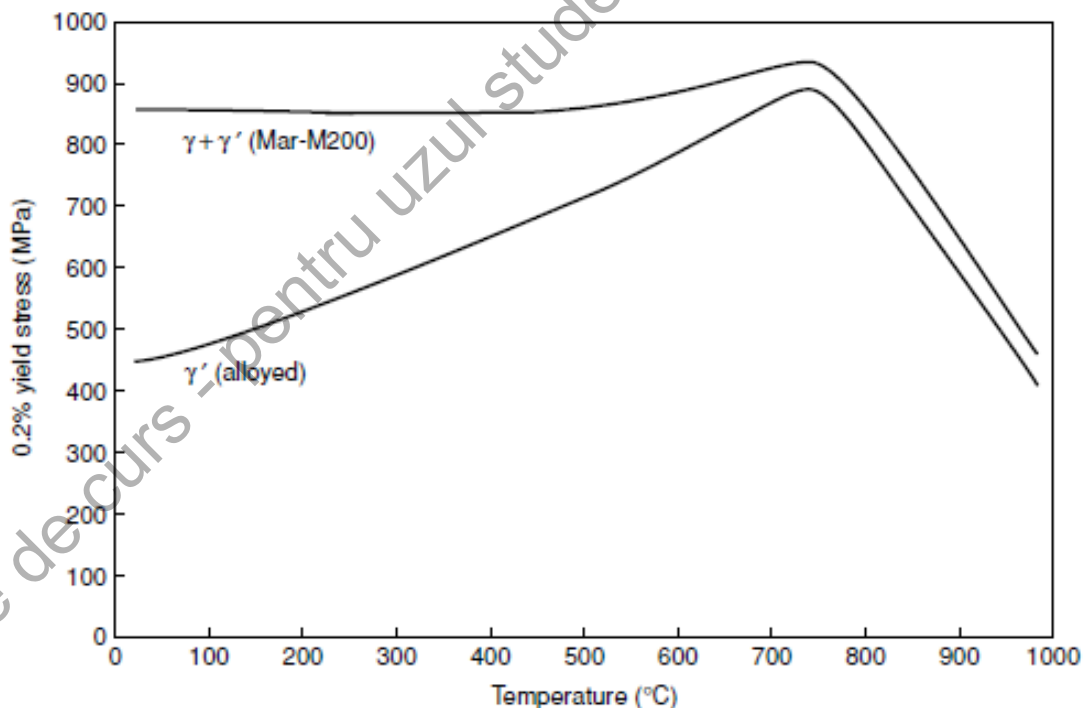


Fig.4.64 Variația cu temperatura și compoziția chimică a rezistenței de curgere a aliajelor Ni-Al [3]

Analizând variația rezistenței la curgere cu compoziția și temperatura, în cazul aliajelor binare din Fig.4.64, s-a constatat că:

- Ni-8 %Al este insuficient aliat pentru a favoriza precipitarea fazei  $\gamma'$  și de aceea prezintă doar durificare prin alierea fazei  $\gamma$ , la rezistențe de curgere care cresc cu 50 până la 100 MPa, față de Ni pur;
- Ni-14 %Al a prezentat durificare prin dispersie într-o măsură care depinde de fracțiunea, mărimea și distribuția particulelor de fază  $\gamma'$ :
  - călirea de la 1000 °C a produs doar precipitate foarte fine de  $\gamma'$ , greu de observat chiar și cu TEM;
  - îmbătrânirea la 850 °C a dus la precipitarea unor particule de  $\gamma'$  distanțate la 200-250 nm, ceea ce a favorizat durificarea prin multiplicarea dislocațiilor;
  - îmbătrânirea la 700 °C a dus la precipitarea unor particule de  $\gamma'$  distanțate la 40-60 nm, ceea ce a favorizat durificarea prin forfecarea dislocațiilor, însoțită de o variație aproape constantă a limitei de curgere cu temperatura.

Atunci când s-au analizat variația cu temperatura a limitei de curgere la monocristalele de superaliaj MAR-M200, care conține cca. 60 % fază  $\gamma'$  și la monocristalele de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , care conțin 100 % fază  $\gamma'$ , s-a constatat că aliajul monofazic prezintă o creștere clară a rezistenței de curgere cu temperatura, de la temperatura ambiantă până la cca. 800 °C, conform **Fig.4.65**.

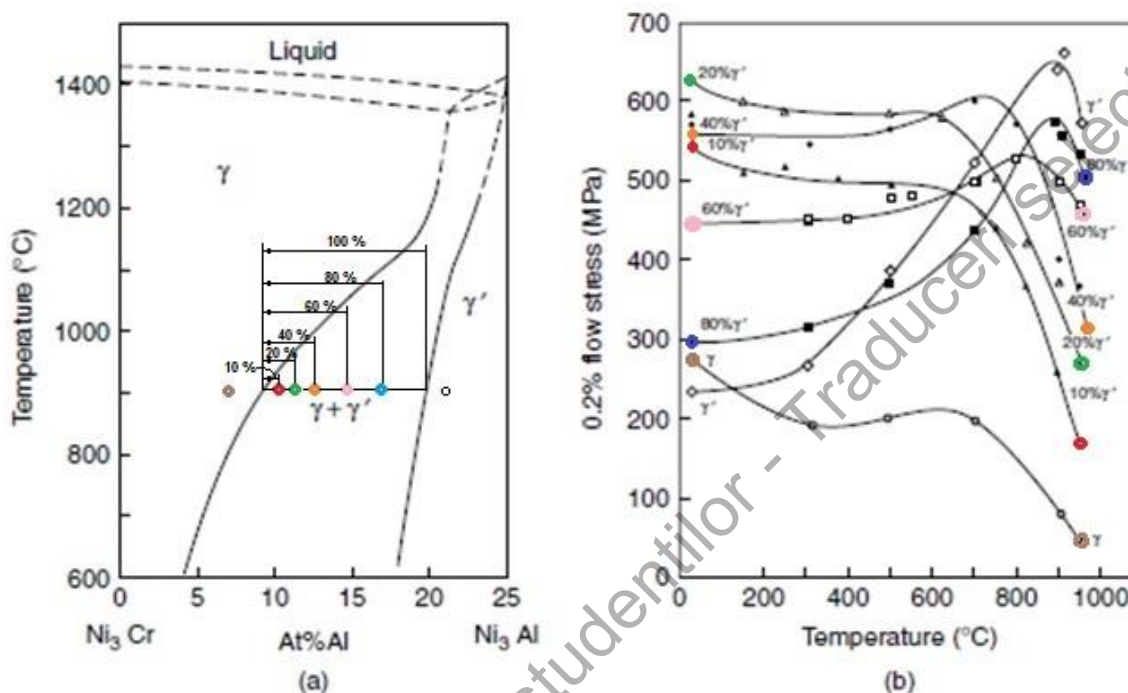


**Fig.4.65** Variația rezistenței la curgere cu temperatura la monocristalele de superaliaj MAR-M200 și la un monocristal  $\text{Ni}_3\text{Al}$  monofazic [3]

Analizând variația rezistenței la curgere cu temperatura, la o serie de superaliaje care conțin fracțiuni diferite de fază  $\gamma'$ , s-a constatat că aliajul care conținea 100 % fază  $\gamma'$  a prezentat

cea mai clară tendință de creștere a limitei de curgere cu temperatura, de la temperatura ambiantă până la cca. 800 °C.

În plus, valoarea maximă a limitei de curgere atinsă la 800 °C se supune regulii amestecurilor, reflectând proporția cantităților de faze  $\gamma'/\gamma$ , pentru 80 și 60 %  $\gamma'$ , ca în **Fig.4.66**. Însă la temperaturi scăzute această regulă nu este valabilă.



**Fig.4.66** Influența fazei  $\gamma'$  asupra rezistenței la curgere: (a) secțiunea prin diagrama ternară de fază Ni-Cr-Al, la 75 %Ni, ilustrând superaliajele situate pe o linie care leagă Ni<sub>3</sub>Al și Ni-25%Al; (b) variația rezistenței la curgere cu temperatura pentru aliajele nominalizate [29]

#### 4.3.3 Efecte anormale de curgere la superaliajele pe bază de nichel durificate prin precipitarea de fază $\gamma'$

S-a constatat că la creșterea temperaturii în superaliajele pe bază de nichel se produce o alunecare încrucișată (**cățărare**) a dislocațiilor care foarfecă faza  $\gamma'$ . Acestea migrează de pe planul octaedric {111} pe planul cubic {001}. Experimentele au arătat că tensiunea critică de alunecare este mai mare la tracțiune decât la compresiune, în **Fig.4.67**, pentru orientări apropiate de (001).

Atât creșterea limitei de curgere cu temperatura cât și obținerea unor valori mai mici la compresiune decât la întindere sunt efecte anormale de curgere.

Pentru explicarea acestor efecte a fost enunțat mecanismul Kear-Wilsdorf (KW), de blocare și de cățărare prin disociere a superdislocațiilor elicoidale (superparțiale), de pe planele octaedrice pe cele cubice.

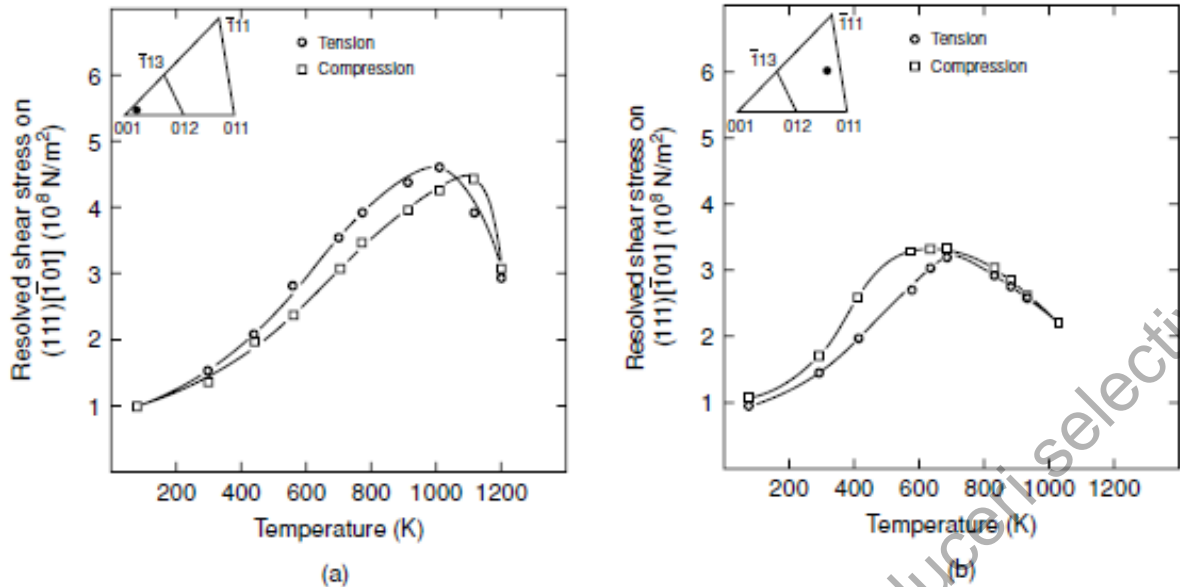


Fig.4.67 Variația tensiunii critice de alunecare cu temperatura, pentru alunecarea  $[-101]\{111\}$  la monocristalele de  $\text{Ni}_3(\text{Al,Nb})$  având două orientări, testate la tracțiune și compresiune: (a)  $\{001\}$ ; (b)  $\{111\}$  [3]

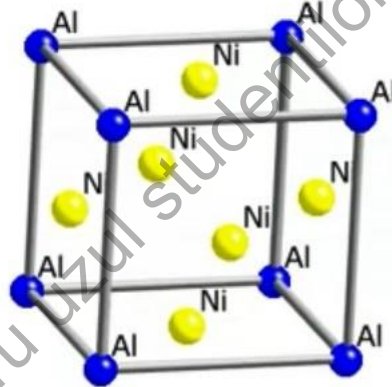


Fig.4.68 Celula elementară a superaliajului NiAl [30]

Mecanismul KW ia în considerație **activarea complexă**,

- prin încălzire (**termică**) și
- prin deformare plastică (**mecanică**) prin intermediul:
  - ❖ macroîngenunchierilor (macrokink = MK),
  - ❖ a salturilor complexe (complex jogs = CJ)

și cu formarea unor segmente blocate Kear-Wilford complete sau incomplete (KW, respectiv IKW), cu contribuția limitelor de antifază (APB) între cele 2 dislocații ce foarfecă particula de faza  $\gamma'$ .

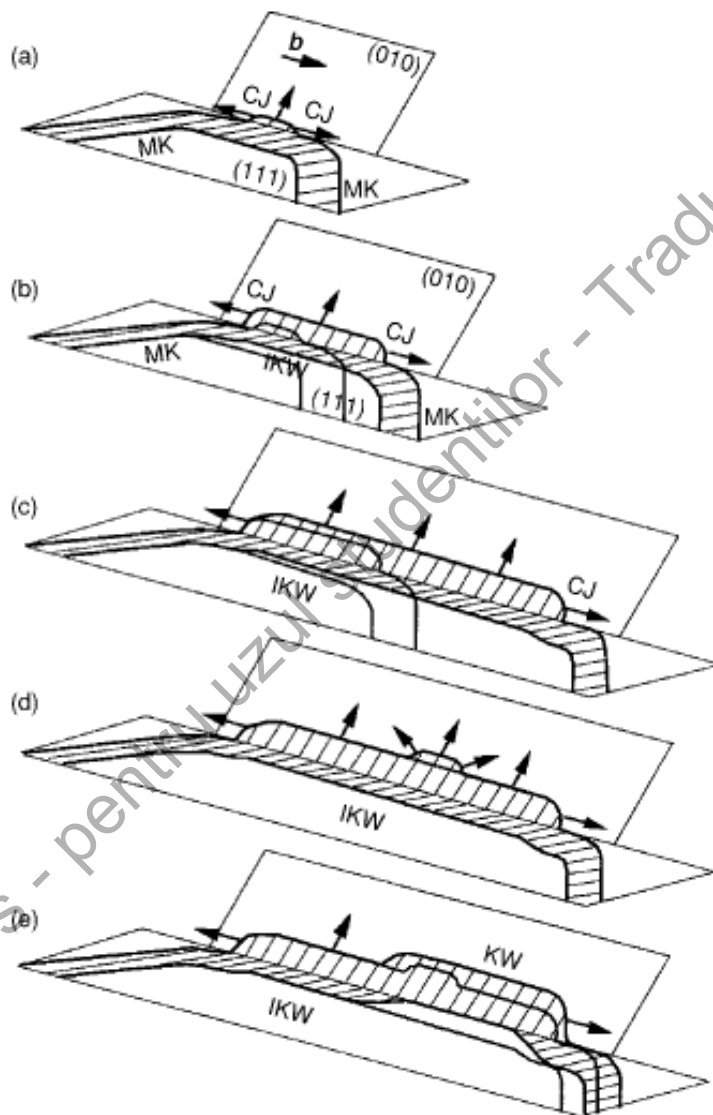
După deformarea plastică, superdislocațiile disociază complet pe planul cubic (010) însă în planul octaedric se păstrează **segmente blocate incomplete, IKW** pe care se găsește o



porțiune a limitei de antifază. Segmentele blocate incomplete, **IKW sunt mecanic-instabile** și se formează mai ales după deformația la temperaturi scăzute.

Prin TEM a fost confirmată blocarea dinamică a dislocațiilor elicoidale prin cățărare. Surprinzător, superdislocațiile nu se curbează ci rămân drepte.

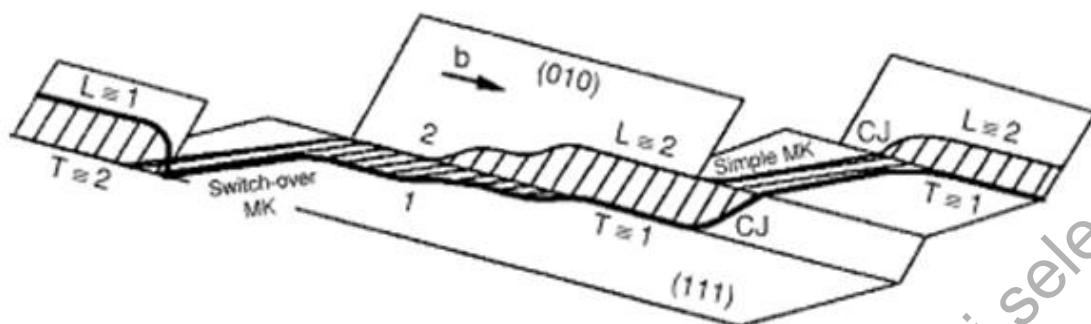
Blocarea superdislocațiilor se produce pe lungimi semnificative care rămân aproape liniare. În timpul disocierii superdislocațiilor pe planele octaedrice, viteza lor este foarte ridicată însă mișcarea este întreruptă, după cum s-a ilustrat în **Fig.4.69**.



**Fig.4.69 Pași în transformarea unei superdislocații elicoidale prin cățărare, de pe un plan octaedric (111) pe unul cubic (010), prin intermediul salturilor complexe (CJ), produse de macroîngenunchieri (MK) și al segmentelor blocate Kear-Wilford, complete și incomplete (KW și respectiv IKW) de pe planul cubic și respectiv octaedric [3]**

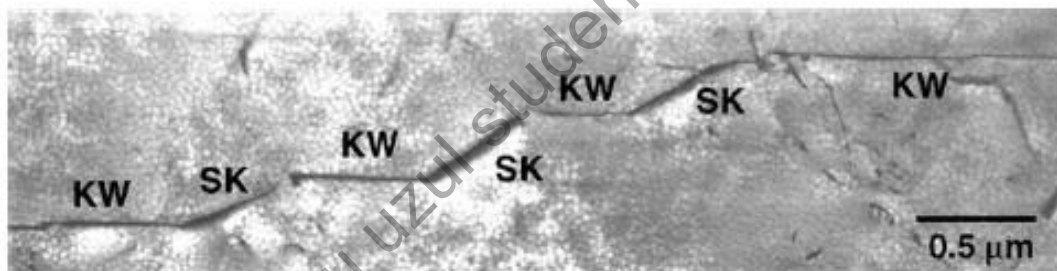
Pe măsură ce superdislocația conducătoare se cațără pe planul cubic, ea se extinde lateral, prin intermediul unor salturi complexe (CJ) în direcții opuse, ca efect al deplasării laterale a macroîngenunchierilor (MK) pe planul octaedric.

**Macroîngenunchierile** pot fi de două tipuri, simple și comutate. După cum arată **Fig.4.70**, MK simplu se formează pe super-dislocația conducătoare ( $L=leading$ ) în timp ce MK comutat (*switch-over*) se formează pe dislocația condusă ( $T=trailed$ ).



**Fig.4.70** Bandă de superdislocații cățărare cu macroîngenunchieri de tip simplu și comutat, după cum se suprapun peste superparțialul conducător sau peste cel condus [3]

Astfel, în urma cățărărilor multiple, apare o „bandă” de superdislocații, care include segmente blocate prin mecanismul Kear-Wilford (KW) și macroîngenunchieri simple (SK). Micrografia TEM din **Fig.4.71** arată că înălțimea macroîngenunchierilor este de ordinul a zece limite de antifază.

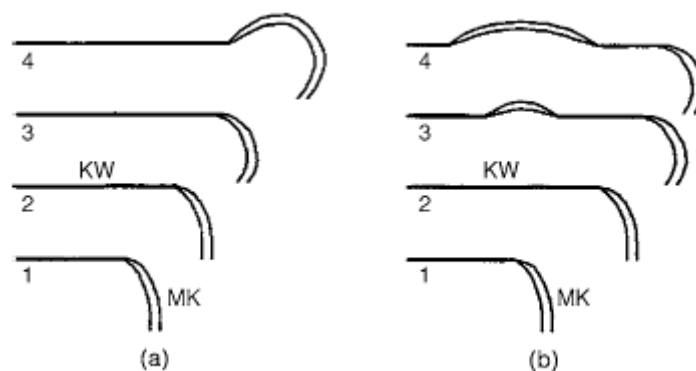


**Fig.4.71** Micrografie TEM a unei superdislocații în apărute în urma deformării fazei  $\gamma'$  [3]

S-a observat că Hf are o puternică influență asupra creării defectelor de împachetare complexe, formate prin disocierea superdislocațiilor  $L$  și  $T$ .

La dezvoltarea unui model al comportării la curgerea macroscopică a fazei  $\gamma'$  s-a ținut cont de influențele pe care le au atât rezistența opusă de obstacole cât și distanța dintre obstacole asupra modului de deplasare a dislocațiilor. Din acest motiv, după cum ilustrează **Fig.4.72**, s-au formulat teorii care încearcă să explice curgerea anormală luând în considerație:

- ❑ depășirea obstacolelor prin propagarea macroîngenunchierilor, Fig.4.72(a);
- ❑ blocarea-deblocarea dislocațiilor prin intermediul procesului de desprindere, prin care apar dislocații mobile (glisile) la nivelul miezurilor superdislocațiilor, ca în Fig.4.72(b), ceea ce explică durificarea sub efectele dopării cu Hf, Ta, Ti.



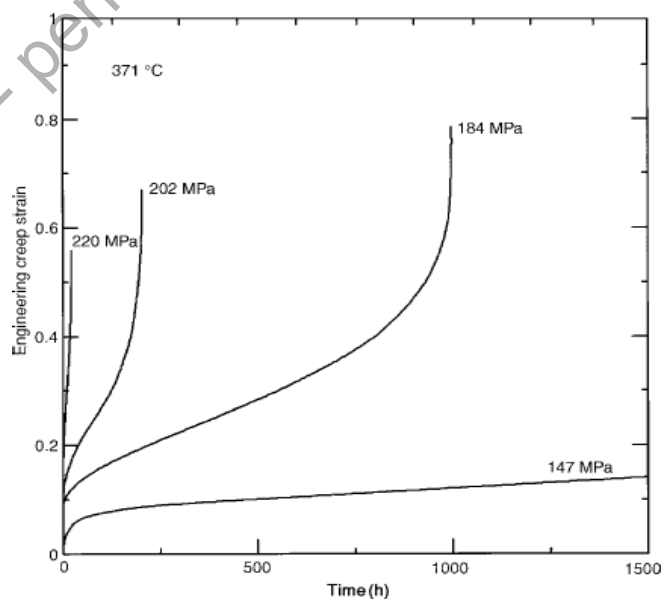
**Fig.4.72 Ilustrare schematică a metodelor prin care poate fi depășit un blocaj KW: (a) prin macroîngenunchiere care se extinde; (b) prin formarea unei configurații glisile cu dublă îngenunchiere [3]**

#### 4.4 Comportarea la fluaj a superaliajelor pe bază de nichel

În practica proiectării curente se consideră că, în condiții date de sarcină și de temperatură, superaliajele pe bază de nichel suferă o anumită valoare a deformării plastice acceptabile. Cu toate acestea, la temperaturi ridicate, deformarea plastică se acumulează în timp, în urma apariției fenomenului de fluaj.

##### 4.4.1 Comportarea la fluaj a nichelului

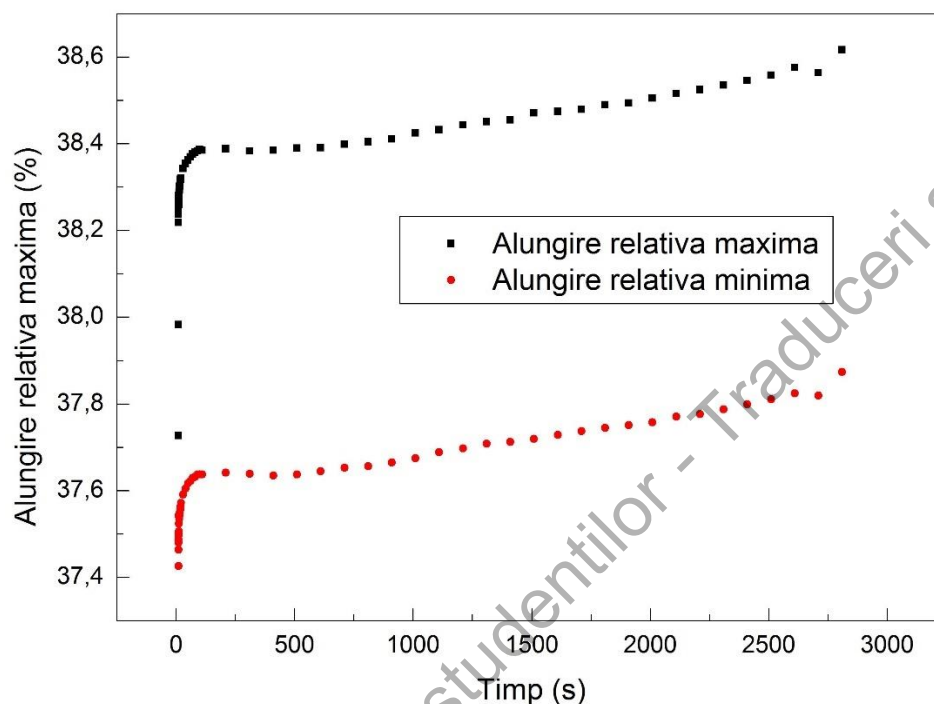
Durificarea la fluaj a aliajelor policristaline se datorează durificării soluției solide de către atomii de solvit și precipitării fazelor durificatoare cum ar fi  $\gamma'$ . În **Fig.4.73** sunt prezentate datele de fluaj ale nichelului pur, supus la sarcini constante, între 147 și 220 MPa, la temperatura de 371°C. Se remarcă reducerea timpului până la rupere și creșterea deformației la fluaj odată cu creșterea tensiunii aplicate.



**Fig.4.73 Curbe de fluaj ale nichelului pur testat la 371 °C [3]**

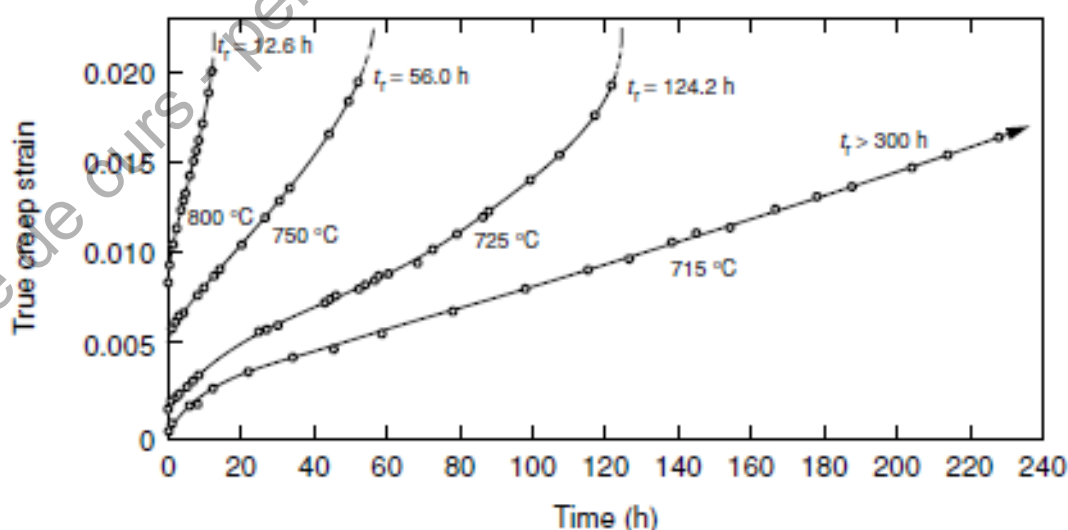
Curbele de fluaj din **Fig.4.74** sunt împărțite în 3 stadii:

- fluaj primar, care cuprinde regiunea inițială tranzitorie, cu deformare rapidă;
- fluaj secundar, care cuprinde regiunea de mijloc, pe care viteza de fluaj este aproximativ constantă;
- fluaj terțiar, care include inițierea ruperii și creșterea vitezei de deformare.



**Fig.4.74 Curba de fluaj Fe28Mn6Si5Cr laminat**

**Fig.4.75** prezintă curbele de fluaj ale nichelului dopat cu  $\text{ThO}_2$  și ilustrează timpul până la rupere sub o sarcină de 28 MPa, la diverse temperaturi.



**Fig.4.75 Curbe de fluaj ale nichelului policristalin dopat cu particule de  $\text{ThO}_2$ , prezentând timpul până la rupere la diverse temperaturi sub efectul unei sarcini de 28 MPa [3]**

Se observă o creștere puternică a vitezei de fluaj la creșterea temperaturii cu doar 25 °C: practic viteza de fluaj se dublează la creșterea temperaturii de la 725 °C la 750 °C. Viteza fluajului secundar este dată de:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (4.5)$$

în care:

A - constantă;

$\sigma$  - tensiunea aplicată;

Q - energia de activare a fluajului, (energia de activare a auto-difuziei), n-coeficient de fluaj.

Datele experimentale de fluaj au arătat că în relația (4.5) coeficientul de fluaj este  $n \approx 4$ .

Dependența vitezei de fluaj secundar (stabilizat) de puterea a patra a tensiunii aplicate s-a observat la majoritatea metalelor pure, după cum se observă în Fig.4.76, în coordonate logaritmice.

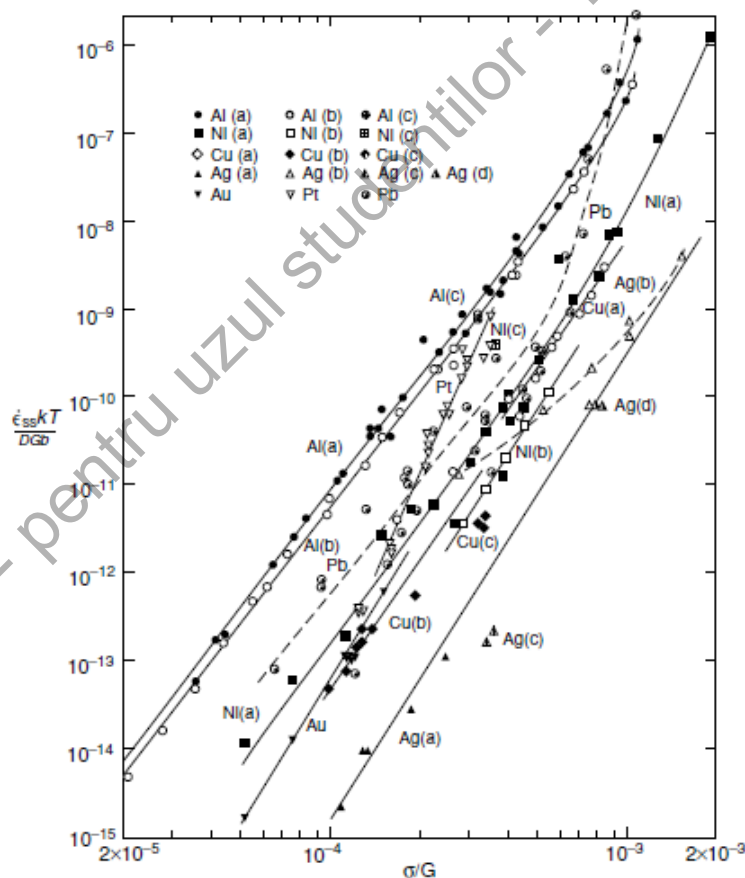
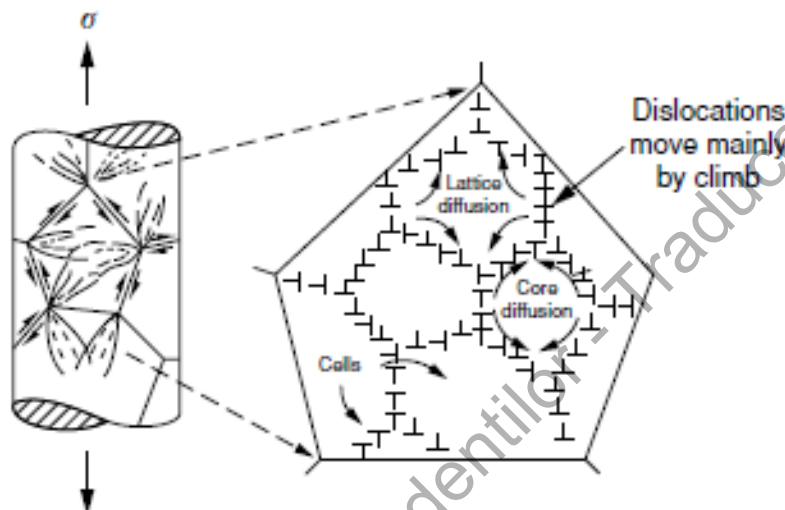


Fig.4.76 Efectul tensiunii aplicate asupra vitezelor de fluaj în etapa curgerii stabilizate [3]

Viteza constantă de fluaj din etapa stabilizată a fost explicată prin compensarea scăderii modului de înmuiere (anihilarea dislocațiilor) de către intensificarea modului de durificare (multiplicarea dislocațiilor) astfel încât densitatea de dislocații rămâne constantă.

La temperaturi suficient de mari, fluajul se produce printr-un mecanism combinat de cățărare și alunecare (atunci când o dislocație devine blocată, intervine cățărarea pe un plan perpendicular și blocajul este îndepărtat).

În regim staționar, prin TEM, au fost observate substructuri de dislocații bine stabilite, cu sublimite asociate, formate prin fluaj. În general, formarea subgrăunților apare ca rezultat al poligonizării, în urma cățărării dislocațiilor marginale prin difuzie intergranulară, ilustrată schematic în Fig.4.77.



**Fig.4.77 Ilustrare schematică a formării celulelor prin cățărare în timpul fluajului [3]**

Subgrăunții și deorientarea ating o valoare constantă în timpul fluajului primar, mărimea subgrăunților fiind invers proporțională cu tensiunea aplicată. În faza fluajului stabilizat se dezvoltă aceeași mărime de subgrăunți, indiferent de stările anterioare de ecruisare și de pre-fluaj.

În continuare se caută un mod de raționalizare a dependenței vitezei de fluaj stabilizat,  $\dot{\epsilon}_{ss}$ , de  $\sigma^4$ . Se obișnuiește să se exprime dimensiunea unei dislocații,  $\lambda$ , în funcție de densitatea de dislocații,  $\rho$ , sub forma:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{\rho}} \quad (4.6)$$

în care  $\lambda$  și  $\rho$  sunt variabile de stare, ce caracterizează defectele din material.

Densitatea de dislocații acumulate este proporțională cu viteza de fluaj, sub forma:

$$\dot{\rho} = M\dot{\epsilon} \quad (4.7)$$

unde  $M$  este o constantă de multiplicare a dislocațiilor (durificare).

Considerând că creșterea structurii cu celule de dislocații, care este cauza înmuierii prin fluaj, este analogă creșterii tridimensionale a grăunților, atunci se poate presupune că dimensiunea dislocațiilor va varia în timp, de la o dimensiune inițială  $\lambda_0$ , după:



$$\lambda^3 - \lambda_0^3 = KDt \quad (4.8)$$

unde D - coeficient de difuzie și K - constantă cinetică.

O viteză constantă de fluaj necesită o structură de subgrăunți constantă astfel încât  $\lambda$  și  $\rho$  să fie invariabili în timp. În aceste condiții variațiile elementare ale densității de dislocații,  $d\rho_{\text{hardening}}$  și  $d\rho_{\text{softening}}$ , produse de variații elementare ale deformației,  $d\epsilon$  și respectiv ale mărimii subgrăunților,  $d\lambda$ , se pot scrie:

$$d\rho_{\text{total}} = d\rho_{\text{softening}} + d\rho_{\text{hardening}} = 0 \quad (4.9)$$

Se consideră  $d\rho_{\text{hardening}} = Md\epsilon$ , conform (4.7). Prin derivarea relației (4.6) rezultă:

$$d\rho_{\text{softening}} = -2\rho\sqrt{\rho}d\lambda = -\frac{2\rho\sqrt{\rho}KD}{3\lambda^2}dt \quad (4.10)$$

atunci ecuația (4.9) devine:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{2\rho\sqrt{\rho}KD}{3\lambda^2M} = \frac{2}{3} \times \frac{1}{\lambda^5} \times \frac{KD}{M} \quad (4.11)$$

unde s-a considerat  $\rho\sqrt{\rho} = 1/\lambda^3$ , conform relației (4.6).

Relația (4.11) arată că viteza de fluaj stabilizat este proporțională cu puterea a cincea a mărimii subgrăunților.

Tensiunea care crează această viteză de fluaj trebuie să depășească obstacole dispuse la distanța  $\lambda$  și este aproximativ egală cu tensiunea de generare a dislocațiilor  $\sigma = Gb/\lambda$ . Înlocuind valoarea lui  $\lambda$ , astfel exprimată, rezultă:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{2}{3} \left( \frac{\sigma}{G} \right)^5 \frac{KD}{Mb^5} \quad (4.12)$$

Exprimând coeficientul de difuzie  $D = D_0 e^{-(Q/RT)}$  și substituind  $A = 2KD_0/(3Mb^5)$ , rezultă:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = A \left( \frac{\sigma}{G} \right)^5 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.13)$$

în care se consideră că factorul constant A depinde de energia normalizată a defectelor de împachetare:

$$A = A' \left( \frac{\gamma_{SF}}{Gb} \right)^3 \quad (4.14)$$

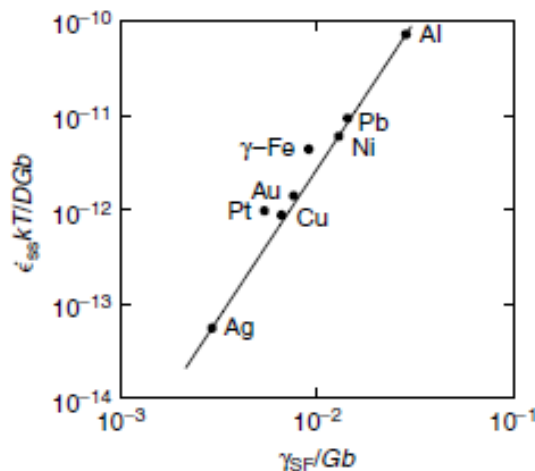
Rezultă:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = A' \left( \frac{\gamma_{SF}}{Gb} \right)^3 \left( \frac{\sigma}{G} \right)^5 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.15)$$

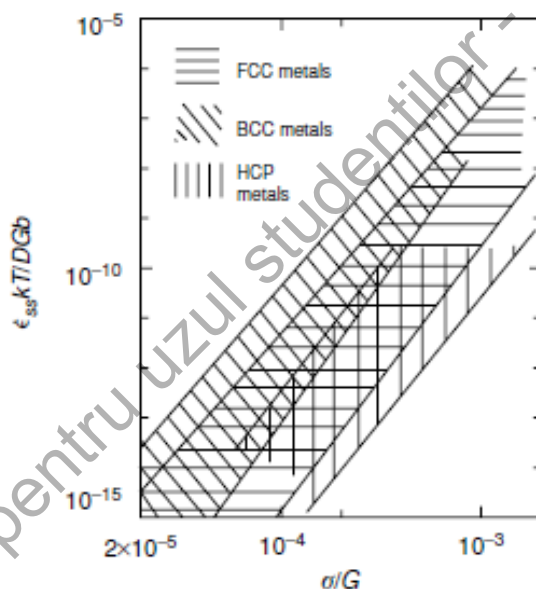
Viteza normalizată a fluajului secundar  $\dot{\epsilon}_{ss} kT/DGb$  e proporțională cu energia normalizată a defectelor de împachetare  $\gamma_{SF}/Gb$ , în coordonate logaritmice.

**Fig.4.78** ilustrează această proporționalitate pentru o serie de metale pure. Deși există o oarecare împrăștiere a datelor obținute de la metalele pure, vitezele de fluaj stabilizat ale

metalelor cvc sunt cu până la două ordine de mărime mai mari decât cele ale metalelor cfc, după cum ilustrează **Fig.4.79**.



**Fig.4.78** Variația vitezei normalizate a fluajului secundar în funcție de energia normalizată a defectelor de împachetare, pentru câteva metale pure [3]



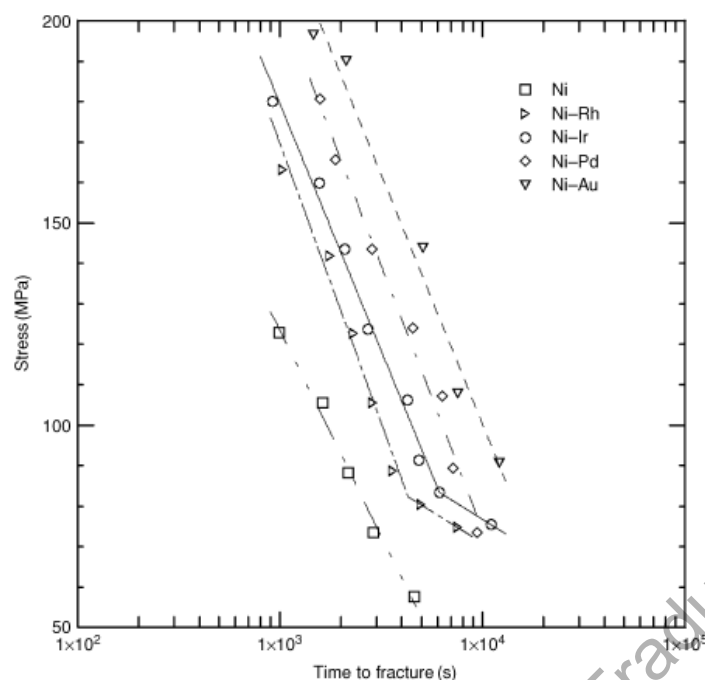
**Fig.4.79** Evidențierea efectului sistemului de cristalizare asupra variației vitezei normalizate de fluaj stabilizat [3]

În Fig.4.79 se observă că, la metalele hc, vitezele normalizate de fluaj stabilizat sunt mai mici decât la metalele cvc și cfc, din cauza *numărului mai redus de sisteme de alunecare*.

#### 4.4.2 Durificarea la fluaj a superaliajelor pe bază de nichel durificate prin alierea soluției solide

S-au analizat efectele adărilor a 0,1 % solviți (Au, Pd, Rh, Ir) la pulberea de Ni cu granulația medie de 80 μm, asupra timpului de rupere la 500 °C, la tensiune constantă.

**Fig.4.80** arată dependența timpilor de rupere de tensiunea aplicată, pentru Ni pur și pentru cele 4 aliaje binare.

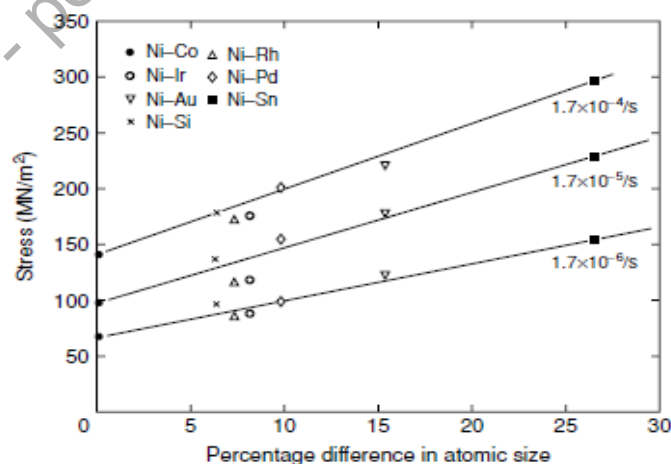


**Fig.4.80** Relația dintre tensiunea aplicată și timpul până la rupere, la 500 °C, al nichelul policristalin dopat cu diverse elemente în cantitate de 0,1 %at. [3]

Se constată că, față de nichelul pur, solvitul cu cel mai puternic efect de durificare este aurul iar solvitul cu cel mai slab efect este rhodiul.

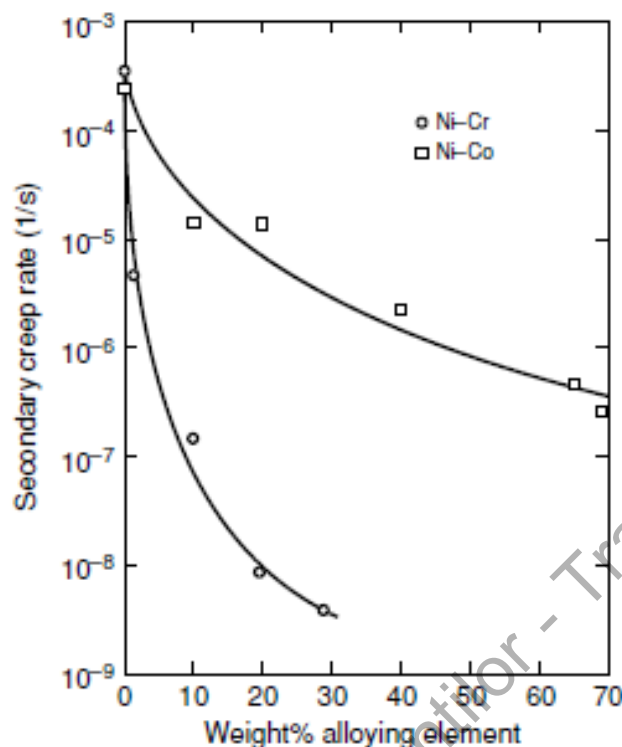
Valoarea deformației din faza fluajului primar a crescut în ordinea: 1.Ni pur (2 %) → 2. adiție Rh (4 %) → 3. adiție Ir (5 %) → 4. adiție Pd (6 %) → 5. adiție Au (6 %).

Cumulând efectele alierii separate a nichelului cu cobalt, iridiu, aur, siliciu, rhodiu, paladiu și staniu, **Fig.4.81** prezintă corelația dintre creșterea durificării la fluaj și diferența procentuală dintre diametrele atomice ale solventului (Ni) și solviților.



**Fig.4.81** Variația rezistenței la fluaj (definită ca tensiunea de atingere a unei viteze constante de fluaj stabilizat) în funcție de diferența procentuală dintre diametrele atomilor de solvit și solvent (Ni), pentru șapte aliaje pe bază de nichel la 500 °C [3]

În **Fig.4.82** se observă creșterea durificării la fluaj (însoțită de scăderea vitezei de fluaj secundar) odată cu creșterea cantității de solvit.



**Fig.4.82** Variația vitezei de fluaj secundar, la 500 °C, al aliajelor nichelului cu crom și cobalt [3]

Pentru materialele durificate prin alierea soluției solide s-a introdus un sistem de clasificare care interpretează efectele alierii:

Aliajele de clasa I – sunt aliajele care se comportă diferit față de metalele pure;

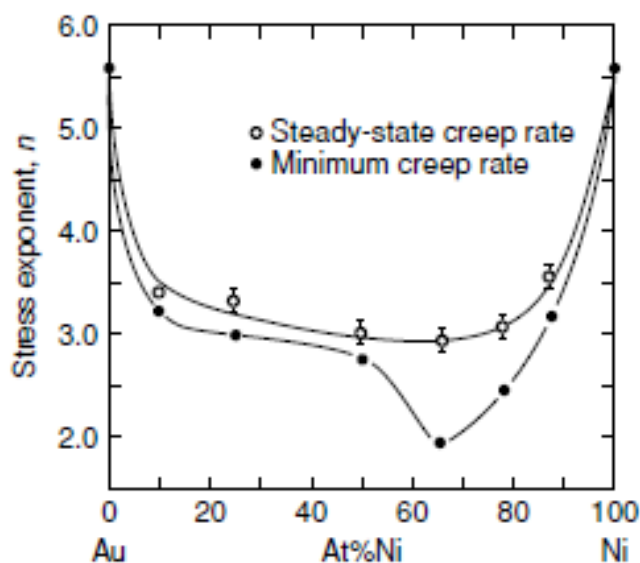
Aliajele de clasa II – sunt aliajele care nu se comportă diferit față de metalele pure.

Aliajele de clasa II:

- prezintă o dependență de gradul 5 a exponentului tensiunii în expresia vitezei de fluaj secundar;
- au valori ridicate ale deformației fluajului primar;
- sunt influențate de energia defectelor de împachetare.

Aliajele de clasă I au  $n \approx 3$ , valori mici ale deformației fluajului primar și nu sunt influențate de energia defectelor de împachetare.

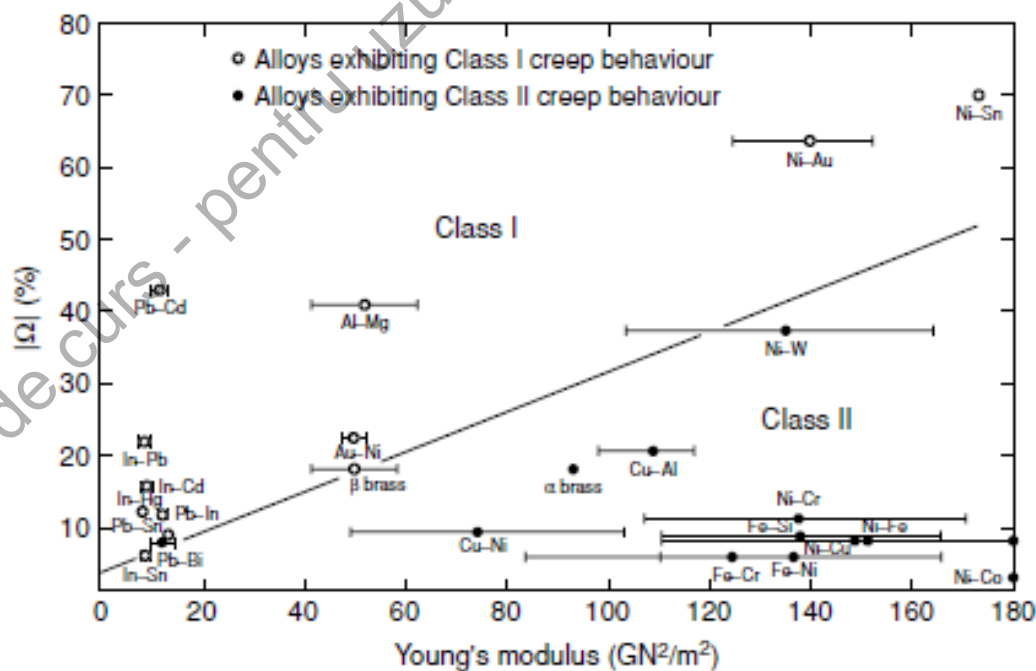
**Fig.4.83** arată că, în cazul aliajului Au-Ni, cu solubilitate totală, exponentul tensiunii din expresia vitezei de fluaj stabilizat variază (scade) de la 5, în cazul componentelor pure, la aprox. 3 pentru majoritatea aliajelor.



**Fig.4.83** Variația exponentului tensiunii în funcție de compoziția aliajelor Ni-Au, în timpul fluajului prin comprimare sub tensiune constantă, la 860 °C [3]

Se consideră că, la aliajele de clasa I interacțiunea dintre atomii de solvit și dislocații induce o mișcare de tip „vâscos-liniară” a dislocațiilor. Comportarea de clasa I apare atunci când diferența dintre diametrele atomilor de solvent și de solviți sunt mari, din cauză că în acest caz sunt favorizate interacțiunile elastice cu dislocațiile.

La aliajele de clasă I diferențele de rază atomică sunt mari iar modulul de elasticitate este mic, după cum arată **Fig.4.84**.



**Fig.4.84** Împărțirea în clase de comportament la fluaj, în funcție de relația dintre valoarea diferenței procentuale,  $\Delta$ , dintre raza atomilor solventului și cea a atomilor solvitului și valoarea modulului de elasticitate [3]

Expresia generală a vitezei de fluaj este:

$$\dot{\epsilon}_{net} = \frac{KA''\sigma^5}{E^3(KE^2 + A''\sigma^2)} \quad (4.16)$$

Dacă  $KE^2 \ll A''\sigma^2$ , aliajele sunt de clasa I:

$$\dot{\epsilon}_{net} \cong \frac{KA''\sigma^5}{E^3A''\sigma^2} = \frac{K\sigma^3}{E^3} = K \left(\frac{\sigma}{E}\right)^3 \quad (4.17)$$

Dacă  $KE^2 \gg A''\sigma^2$ , aliajele sunt de clasa II:

$$\dot{\epsilon}_{net} \cong \frac{KA''\sigma^5}{E^3KE^2} = \frac{A''\sigma^5}{E^5} = A'' \left(\frac{\sigma}{E}\right)^5 \quad (4.18)$$

Din Fig.4.84 se observă că superaliajele comerciale au modulul de elasticitate în jur de 130 MPa. Aliajele Ni cu elemente de tranziție Fe, Co și Cr au diferențe de raze atomice mici și module relativ mari și din acest motiv de aceea aparțin clasei II.

#### 4.4.3 Durificarea la fluaj a superaliajelor pe bază de nichel durificate prin călirea de punere în soluție urmată de precipitare

Prezența fazei  $\gamma'$ , favorizată prin alierea cu Al, Ti și Ta, are puternică influență asupra rezistenței la fluaj a superaliajelor pe bază de nichel. La superaliajele Nimonic, cu diverse cantități de Al și Ti, s-au obținut fracțiuni diferite de fază  $\gamma'$ , (vezi **Tab.4.2**).

**Tab.4.2 Compozițiile superaliajelor Nimonic**

| Denumirea   | C    | Cr   | Ti  | Al  | Co | Mo  | Ni   | $\gamma'$ |
|-------------|------|------|-----|-----|----|-----|------|-----------|
| Nimonic 80A | 0,07 | 19,5 | 2,4 | 1,4 | -  | -   | Rest | 17 %      |
| Nimonic 90  | 0,08 | 19,5 | 2,4 | 1,4 | 17 | -   | Rest | 18 %      |
| Nimonic 105 | 0,13 | 15,0 | 4,7 | 1,3 | 20 | 5,0 | Rest | 32 %      |
| Nimonic 115 | 0,15 | 14,5 | 3,8 | 5,0 | 13 | 3,3 | Rest | 62 %      |

**Fig.4.85** arată că, dacă tensiunea aplicată nu este prea ridicată, creșterea proporției de fază  $\gamma'$  produce o substanțială mărire a rezistenței de rupere la fluaj.

Acest puternic efect de durificare prin precipitare a fost fructificat de superaliajele Nimonic în anii '40 - '50.

La superaliajele Nimonic s-a măsurat rezistența la fluaj sub forma temperaturii de rupere după cel puțin 1000 ore de funcționare, sub efectul unei tensiuni aplicate de 137 MPa. S-a constatat că între Nimonic 80A (N80A, cu cea mai mică cantitate de fază  $\gamma'$ ) și Nimonic 115 (N115, cu cea mai mare cantitate de fază  $\gamma'$ ) s-a produs o creștere a temperaturii de rupere cu cca. 120 °C, după cum arată Fig.3.2. În plus, **Fig.4.86** arată că efectul durificator al fazei  $\gamma'$  este mai puternic atunci când grăunții acestei faze sunt mai mari (când viteza minimă de fluaj este relativ redusă).



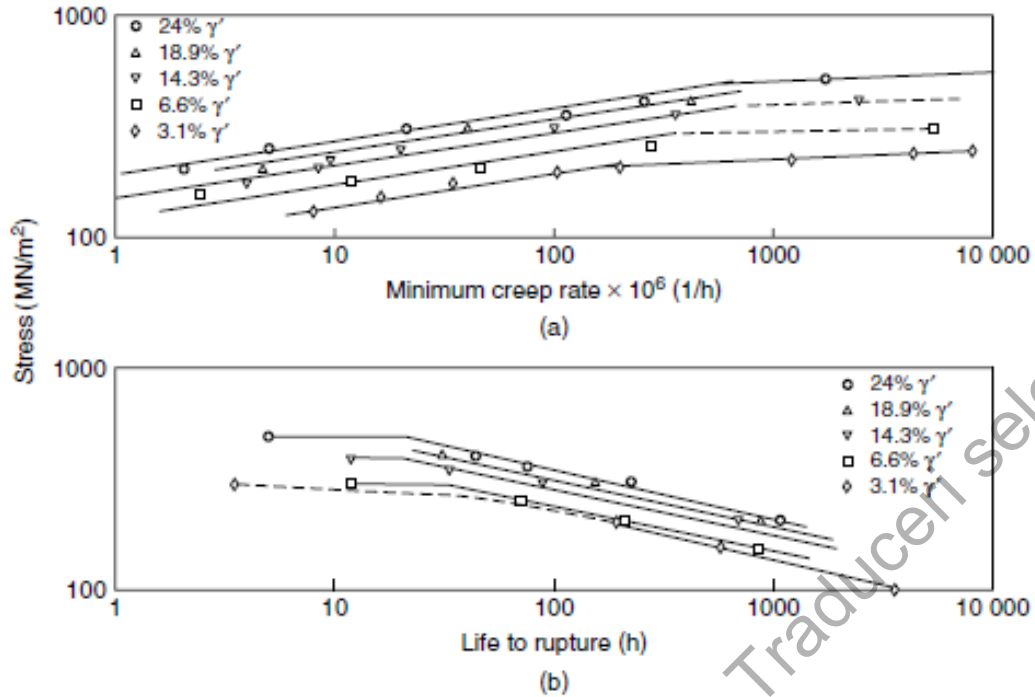


Fig.4.85 Variația rezistenței la fluaj, a unor superaliaje cu diferite fracțiuni de fază  $\gamma'$  în funcție de: (a) viteza minimă de fluaj; (b) durata până la rupere [3]

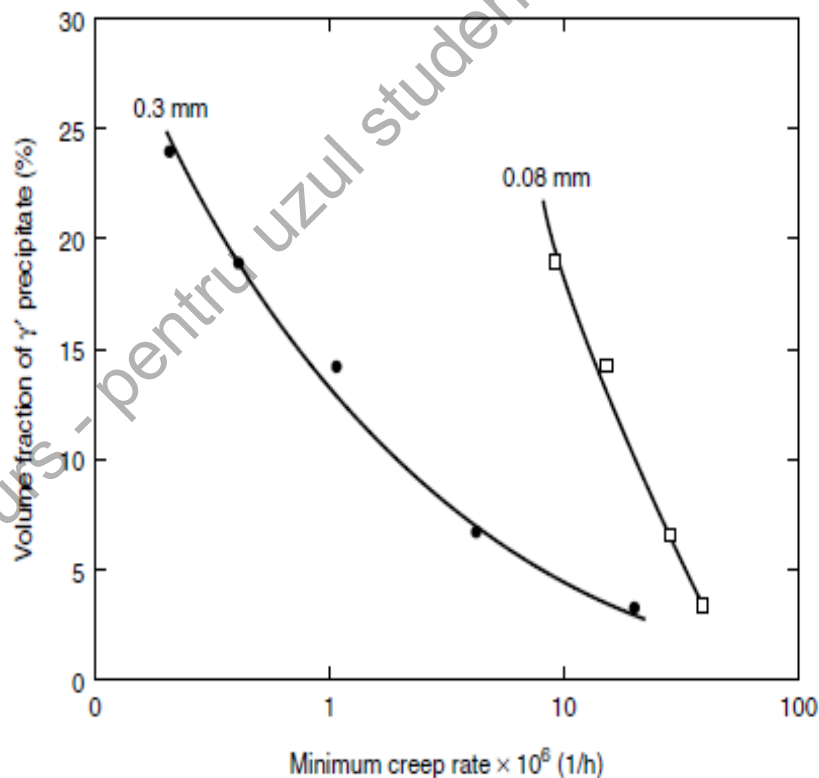
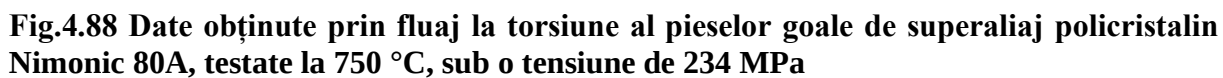


Fig.4.86 Relația dintre fracțiunea de volum de precipitat și viteza minimă de fluaj, la 800 °C și 150MPa, pentru superaliaje cu granulații fine și grosolane [3]

La limită, cele mai bune rezultate se obțin la monocristale. Comportamentul la fluaj al superaliajelor monocristaline de nichel este foarte diferit de cel al policristalelor:

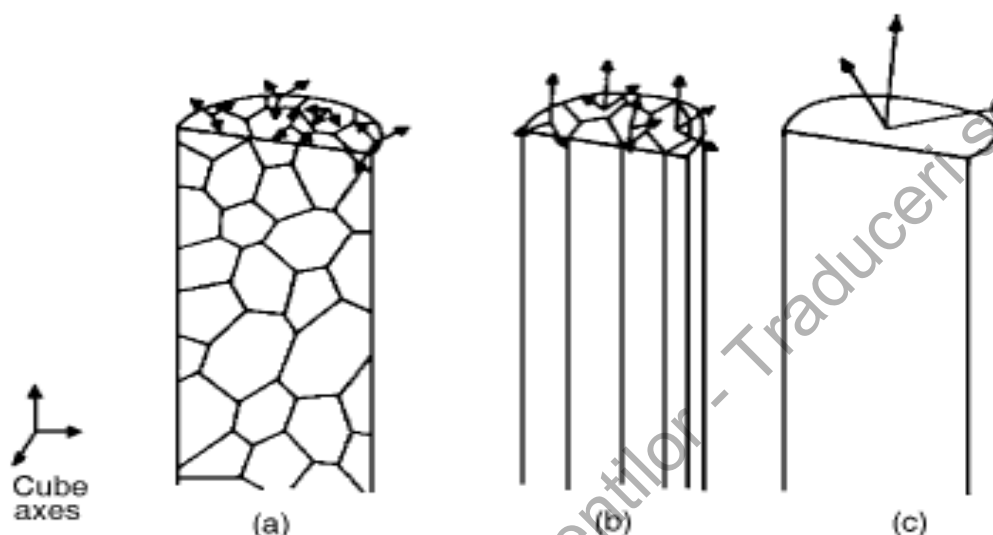
- 
- Figure 1 is a graph showing the evolution of creep resistance of nickel-based alloys from 1940 to 2010. The Y-axis represents Temperature for 1000 h creep life at 137 MPa (°C), ranging from 700 to 1100. The X-axis represents Year, ranging from 1940 to 2010. The graph shows a series of data points for various alloys, categorized by processing method: Wrought (circles), Conventionally cast (squares), Directionally solidified (triangles), and Single crystal (diamonds). Two curves are drawn through the data, showing the progression of creep resistance over time. Key alloys highlighted with red circles are Q80 (1945), Q90 (1948), and N115 (1960).

Un comportament similar s-a constatat și la superaliajul policristalin Nimonic 80A, care conține cca. 17 % fază  $\gamma'$ , conform **Fig.4.88**.



Deoarece superaliajele monocristaline pe bază de nichel,, sunt puternic anizotrope, rigiditatea aliajului (care dă valoarea tensiunii atunci când trebuie menținută o anumită valoare a deformației) depinde de orientarea cristalografică în raport cu axa tensiunii aplicate.

Din acest motiv, probele prelucrate în mod întâmplător, din monocristale pot avea proprietăți diferite. În practică lamele turbinelor au adesea structuri monocristaline sau columnare, conform **Fig.4.89**, cu texturi după  $\langle 100 \rangle$ .



**Fig.4.89 Ilustrare schematică a structurilor utilizate pentru lame de turbine: (a) policristalin echiaxial; (b) columnar; (c) monocristal [3]**

Considerând rigiditatea ca inversa modulului longitudinal de elasticitate, se obține:

$$E_{\langle 100 \rangle} = \frac{\sigma_{11}}{\epsilon_{11}} = \frac{1}{S_{11}} \quad (4.19)$$

Considerând pe direcția  $\langle 100 \rangle$   $S_{11} = 0,799 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$ , se obține  $E_{\langle 100 \rangle} = 125 \text{ GPa}$ , pentru nichelul monocristalin cu textură după direcția  $\langle 100 \rangle$ . Cum pentru nichelul policristalin s-a obținut un modul de elasticitate de cca.  $207 \text{ GPa}$ , rezultă în mod clar că nichelul texturat după  $\langle 100 \rangle$  este mai puțin rigid decât cel policristalin. Acest aspect este valabil pentru majoritatea celorlalte metalele cubice.

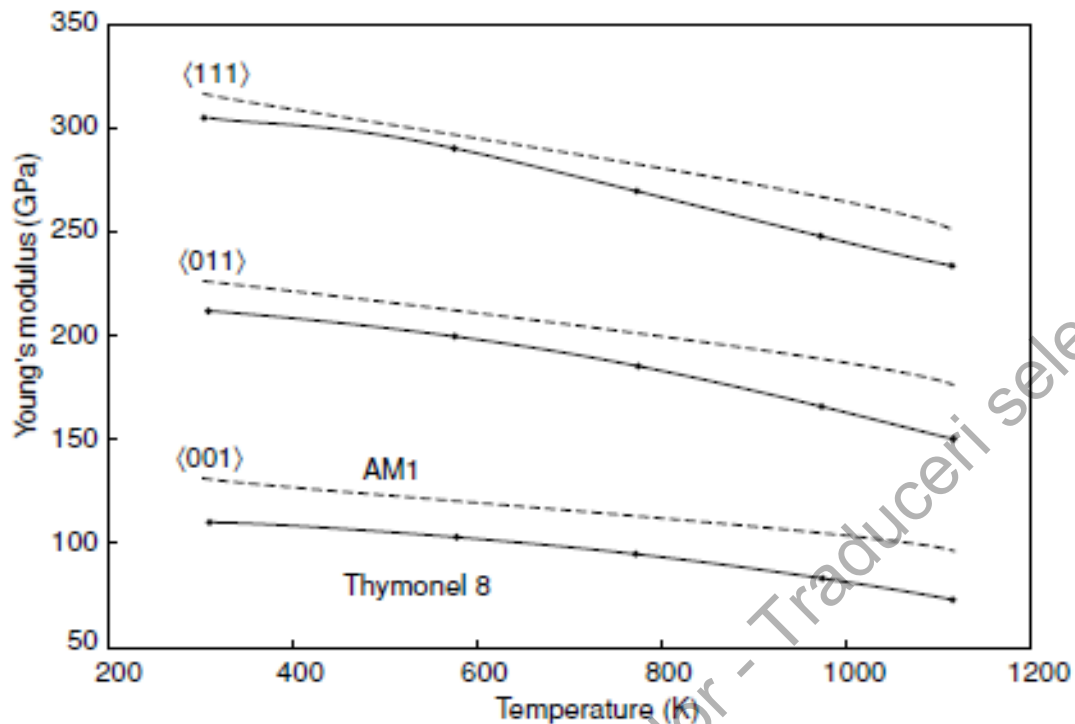
Din cauza anizotropiei cristaline, se obțin valori diferite ale modulului de elasticitate al nichelului, după direcții diferite:

$$E_{\langle 100 \rangle} = 125 \text{ GPa}; E_{\langle 110 \rangle} = 220 \text{ GPa}; E_{\langle 111 \rangle} = 294 \text{ GPa};$$

Valorile modulului de elasticitate diferă în funcție de direcția cristalografică și la superaliajele comerciale, după cum arată **Fig.4.90**, în cazul mărcilor Thymonel și AM1. La fel se întâmplă și cu modulul de forfecare:

$$G_{\text{Ni} \langle 100 \rangle} = 73 \text{ GPa};$$

$$G_{\text{Ni policristalin}} = 82 \text{ GPa}.$$



**Fig.4.90** Variația modului elastic al monocristalelor de superaliaj Thymonel (linie continuă) și AM1 (linie punctată) în funcție de orientarea cristalografică și de temperatură [3]

Anizotropia elastică este dată de:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.20)$$

în care:

$C_{11}$ ,  $C_{12}$  și  $C_{44}$  sunt constantele de rigiditate.

În urma determinărilor experimentale s-au obținut următoarele valori ale anizotropiei elastice:

$$A_{Ni}=2,44;$$

$$A_{Cu}=3,19;$$

$$A_{Ag}=2,97;$$

$$A_{Au}=2,9;$$

$$A_{Ge}=1,65;$$

$$A_{Si}=1,57;$$

$$A_{Al}=1,22$$

## 5. APLICAȚIILE SUPERALIAJELOR

### 5.1 Aplicații tip disc de turbină pentru temperaturi ridicate

Discurile de turbină sunt printre componentele motoarelor de avioane care funcționează în cele mai critice condiții. Ponderea lor reprezintă:

- cca. 20 % din masa totală și 10 % din costul motorului, la avioanele moderne civile;
- cca. 5 % din masa totală și 25 % din costul motorului, la avioanele militare.

Funcția primară a discurilor de turbină este de a asigura fixarea lamelor de turbină, localizate în fluxul de gaz, de la care este extrasă energia mecanică.

Ansamblul discurilor cu lamele de turbină transmite puterea la ventilator și compresor, prin intermediul arborilor care se extind pe aproape întreaga lungime a motorului.

În stagiile de proiectare ale discurilor de turbină, geometria acestora trebuie optimizată prin realizarea unui compromis între trei condiții contradictorii:

- minimizarea masei;
- stabilitatea dimensională;
- integritatea mecanică.

Distrugerea metalurgică din cauza oboselii la funcționare și a oxidării și coroziunii trebuie cuantificată și anticipată astfel încât fiecare disc să fie scos din funcționare după un anumit număr de cicluri de decolare-aterizare, denumit durată de funcționare sigură.



**Fig.5.1 Turbină în secțiune [31]**

### 5.1.1 Prelucrarea discurilor de turbină

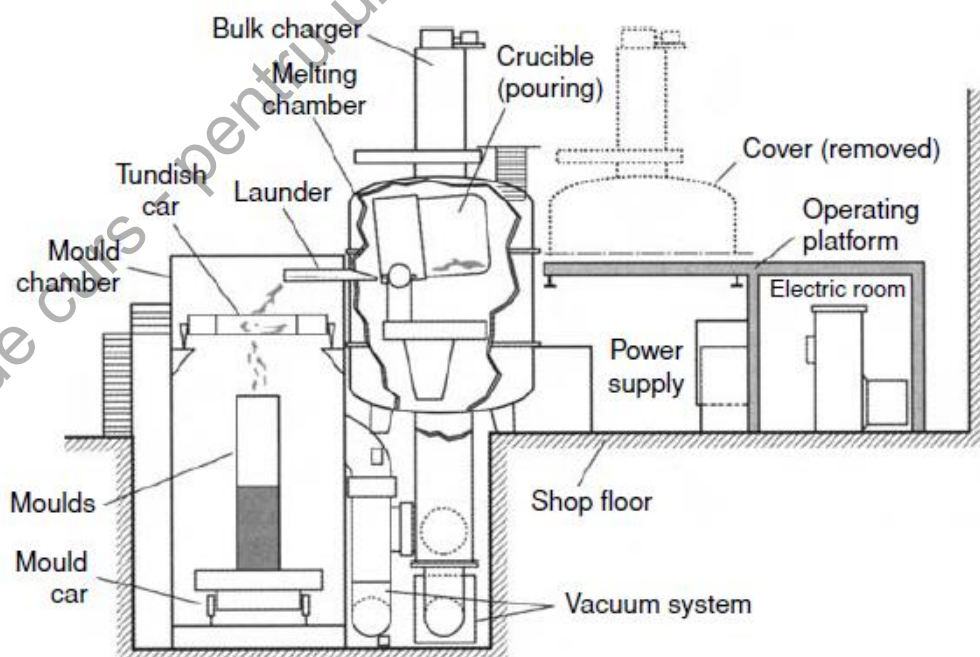
Discurile de turbină se pot produce prin prelucrarea mecanică a superaliajelor forjate, obținute prin metalurgie clasică (turnare-forjare) și prin metalurgia pulberilor. În general, metalurgia pulberilor (MP) se utilizează numai atunci când există o justificare serioasă pentru introducerea de costuri suplimentare. Un exemplu de utilizare a MP îl oferă superaliajele înalt și complex aliate (Rene 95, RR 1000).

Indiferent de metoda de producere a semifabricatului pentru discuri de turbină, materialul brut este obținut prin topire prin inducție în vid (**VIM**=vacuum induction melting). VIM datează din anii 40' din sec. XX și s-a dezvoltat în WW I.

Prima aplicație comercială a superaliajelor datează din anii 50', sec. XX, când s-au produs lingouri de câte 5 kg de Waspalloy din care a fost forjată câte o lamă de turbină. Datorită succesului industrial, producția mondială a crescut de la cca. 4 t/an în anul 1923 (în cea mai mare parte în Germania) la peste 2000 t/ an în anul 2000.

Materia primă (inclusiv fier vechi) este încărcată într-un creuzet, fabricat din material refractar (în general ceramic,  $ZrO_2$ ,  $MgO$  sau  $Al_2O_3$  sau combinații cum ar fi 90%  $MgO$ -10%  $Al_2O_3$ ) înconjurat de un inductor de cupru, răcit cu apă.

Creuzetul este menținut în vid, la  $10^{-4}$  atm iar curentul de inducție este de 50-60 Hz, în funcție de modul în care se realizează compensarea vitezei de încălzire și amestecare electromagnetică cu erodarea căptușelii creuzetului, **Fig.5.2**.



**Fig.5.2** Ilustrare schematică a instalației de topire prin inducție în vid a superaliajelor [3]

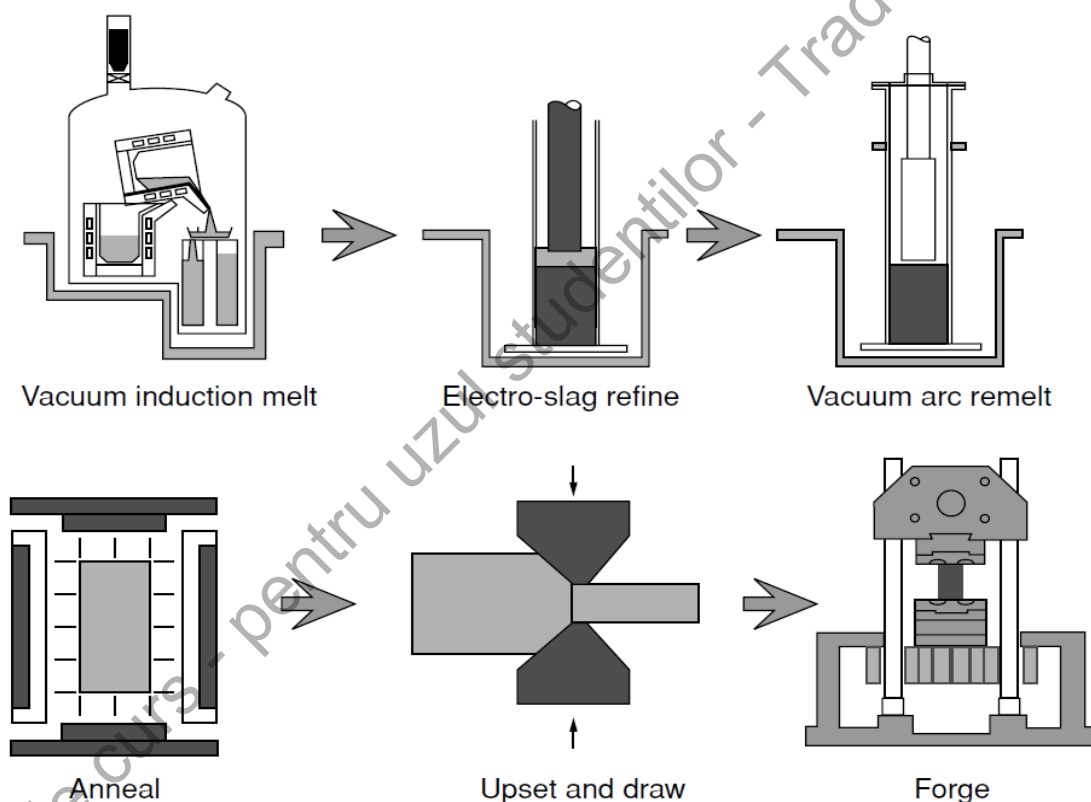


În timpul procesului VIM în sau din superaliaj se adaugă sau se îndepărtează cca. 30 de elemente chimice. În final, metalul lichid este decantat în creuzet și turnat în forme sub presiune parțială de Ar. Fenomene produse în timpul prelucrării VIM:

- reducerea substanțială a concentrațiilor de  $N_2$  și  $O_2$  (prin vid, reducând oxidarea Al, Ti, Zr, Hf);
- volatilizarea incluziunilor ușor fuzibile de Pb, Bi, etc;
- desulfurarea topiturii prin adăugarea de CaO și a agenților de flux;
- îndepărtarea zgurii (provenită din erodarea căptușelii și oxidarea topiturii).

*Prelucrarea discurilor de turbină prin turnare-forjare include:*

1.VIM-2.retopirea electro-zgurii (**ESR=electro-slag remelting**)-3.retopirea în arc electric (**VAR=vacuum arc remelting**)-4.recoacerea-5.refularea și 6.tragerea-forjarea, **Fig.5.3**



**Fig.5.3 Fluxul tehnologic de producere a discurilor de turbină prin metalurgie clasică [3]**

După VIM lingoul nu poate fi prelucrat din cauza:

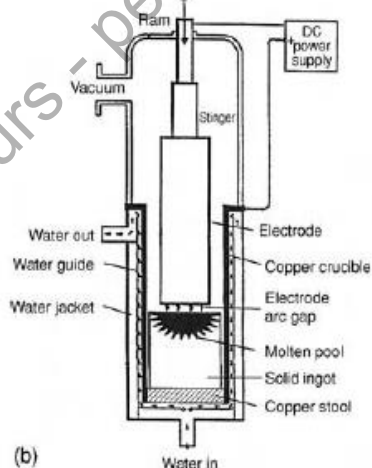
- nivelului ridicat de segregații;
- retasurii, fisurilor și porozității;
- cantității ridicate de particule ceramice (din căptușeală).

Atunci când se urmărește atingerea unui grad ridicat de puritate se poate ajunge până la topirea triplă (VIM-ESR-VAR).

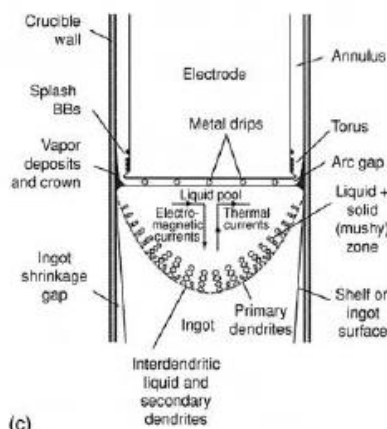
**VAR** = topirea în vid a unui electrod consumabil (care a fost turnat în urma prelucrării prin VIM sau ESR) într-un creuzet de cupru răcit. Energia topirii este furnizată de un arc electric în curent continuu (10 kA, 20-50 V) format între electrod (catodul) și topitură, în partea de sus a lingoului care se solidifică (anodul). Se pot obține lingouri de câțiva metri cântărind până la 20 t, **Fig.5.4**.



(a)



(b)



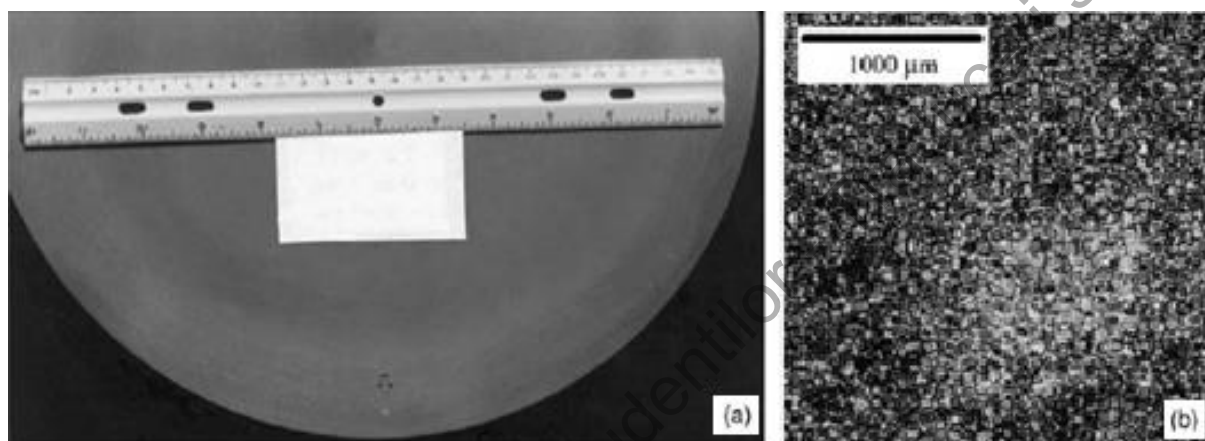
(c)

**Fig.5.4** Retopirea cu arc electric în vid: (a) cuptor la scară industrială; (b) schema de principiu; (c) detaliu al fenomenelor la interfața solid/ lichid [3]

Pe electrod se formează un film topit subțire care curge gravitațional formând mici picături. Acestea scurt-circuetează arcul electric, când se depun pe lingou, a cărui calitate depinde esențial de eficiența răcirii și precizia ridicării electrodului.

Prin control computerizat al procesului s-a reușit monitorizarea vitezei de topire menținută între 2-6 kg/ min. La curent constant, grosimea topiturii este constantă.

Unul dintre defectele frecvente după VAR sunt *petele albe* = regiuni lipsite de fazele durificatoare  $\gamma'$  și  $\gamma''$  și de elementele asociate acestora (Al, Ti sau Nb), conform **Fig.5.5**. După atac metalografic aceste regiuni rămân albe, au compoziție chimică diferită și sunt cauza unor scăderi importante ale rezistenței la curgere și la rupere.



**Fig.5.5 Defect de tip pată albă într-un superaliaj IN718: (a) apariția într-o secțiune transversală dintr-un lingou macroatacat; (b) micrografie optică [3]**

Cea mai frecventă cauză a formării petelor albe este căderea materialului în topitură, înainte de a se retopi, sursele posibile fiind:

- cupa (coroana) formată în proces pentru fragmente de 2-3 mm;
- materialul dendritic fragmentat cu dimensiuni peste 6 mm, provenit de la electrod.

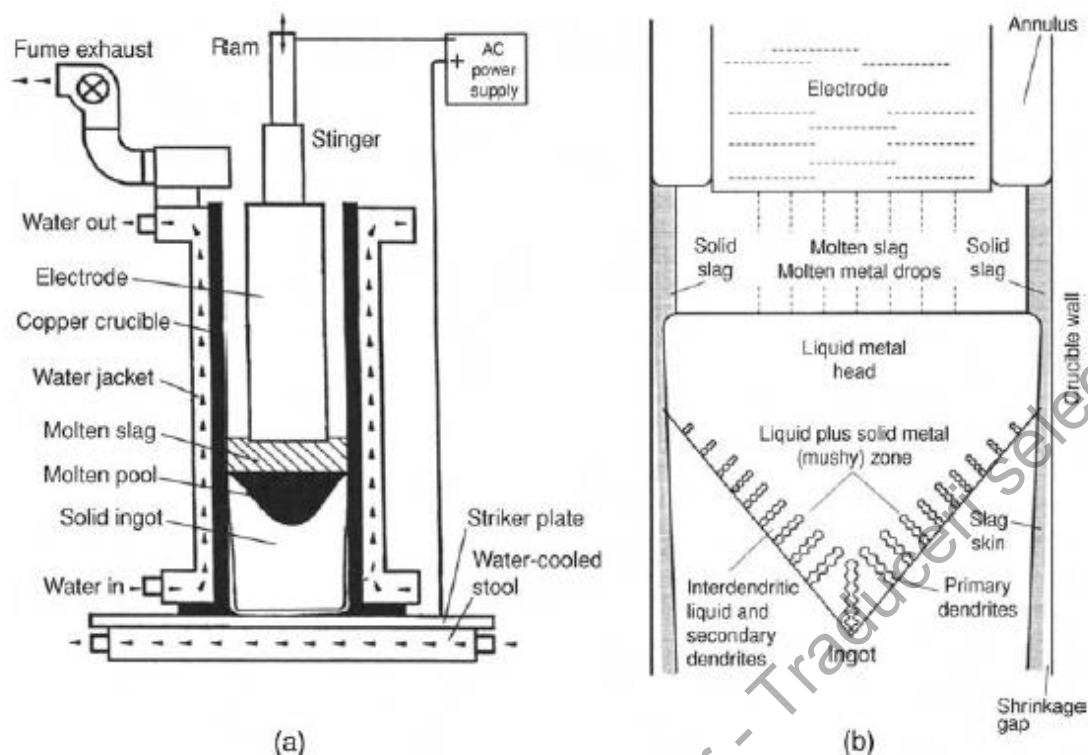
**ESR** = este retopirea unui electrod consumabil, la care baia de zgură este menținută în aer, între electrod și lingoul care se solidifică, **Fig.5.6**.

Deosebiri față de VAR:

- picăturile topite cad prin baia de zgură care captează impuritățile;
- se utilizează curent alternativ.

Particularități tehnologice:

- imersarea electrodului în baia de zgură este menținută la nivel constant prin intermediul tensiunii;
- curentul este controlat prin monitorizarea pierderii de masă a electrodului.



**Fig.5.6 Retopirea în arc electric: (a) ilustrare schematică a instalației de retopire în arc electric; (b) detaliu al fenomenelor la interfața solid/ lichid [3]**

Zgurile (sintetice) se aleg în funcție de reactivitatea lor cu picăturile de metal. Compoziția uzuală este  $\text{CaF}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Impuritățile  $\text{SiO}_2$  sunt reduse de către Ti la Si metalic, care este încorporat în lingou. Pentru eliminarea sa, topitura trebuie reciclată.

ESR favorizează apariția unor neomogenități chimice mai accentuate decât VAR și din acest motiv, la topirea triplă, ESR este aplicată întotdeauna înaintea VAR.

ESR este aplicată până la anumite diametre critice, peste care zonele de neomogenitate devin prea mari.

De exemplu la U720Li diametrul maxim al lingourilor este 500 mm. Nerespectarea diametrului critic duce la obținerea neomogenităților macroscopice denumite "pistru" (freckles).

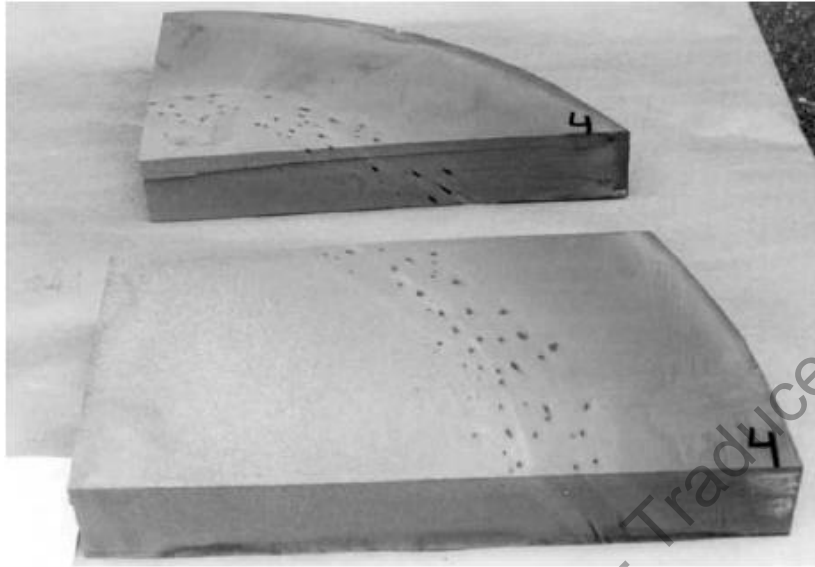
**Fig. 5.7** arată că poziția cea mai probabilă de formare a pistruilor este la mijlocul razei lingoului.

Forjarea în matriță deschisă este procedeul de transformare a lingourilor cilindrice în semifabricate, prin care granulația de turnare este fărâmițată de la câteva zeci de mm până la câteva zeci de micrometri. Diametrul lingoului este redus aprox. la jumătate, **Fig.5.8**.

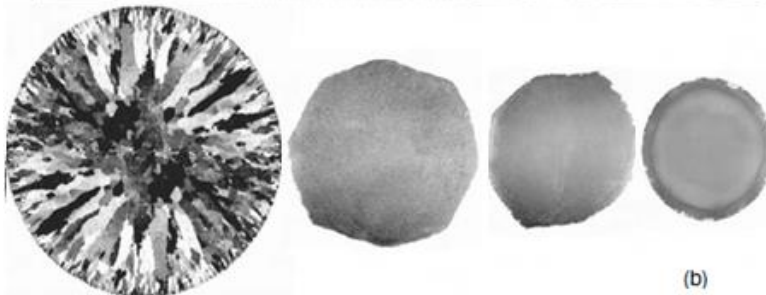
În mod curent lingoul este deformat de 20-30 de ori, în diverse puncte de pe lungimea lui.

Rotațiile se produc întâi la  $90^\circ$ , apoi la  $45^\circ$  și în final la  $90^\circ$ . La sfârșit, semifabricatul

are secțiune octogonală și granulație mult mai fină, datorită recristalizării. În ultima reducere, încălzirea se face sub solvus pentru a inhiba creșterea grăunților, după deformare, după cum se poate observa în Fig.5.9.

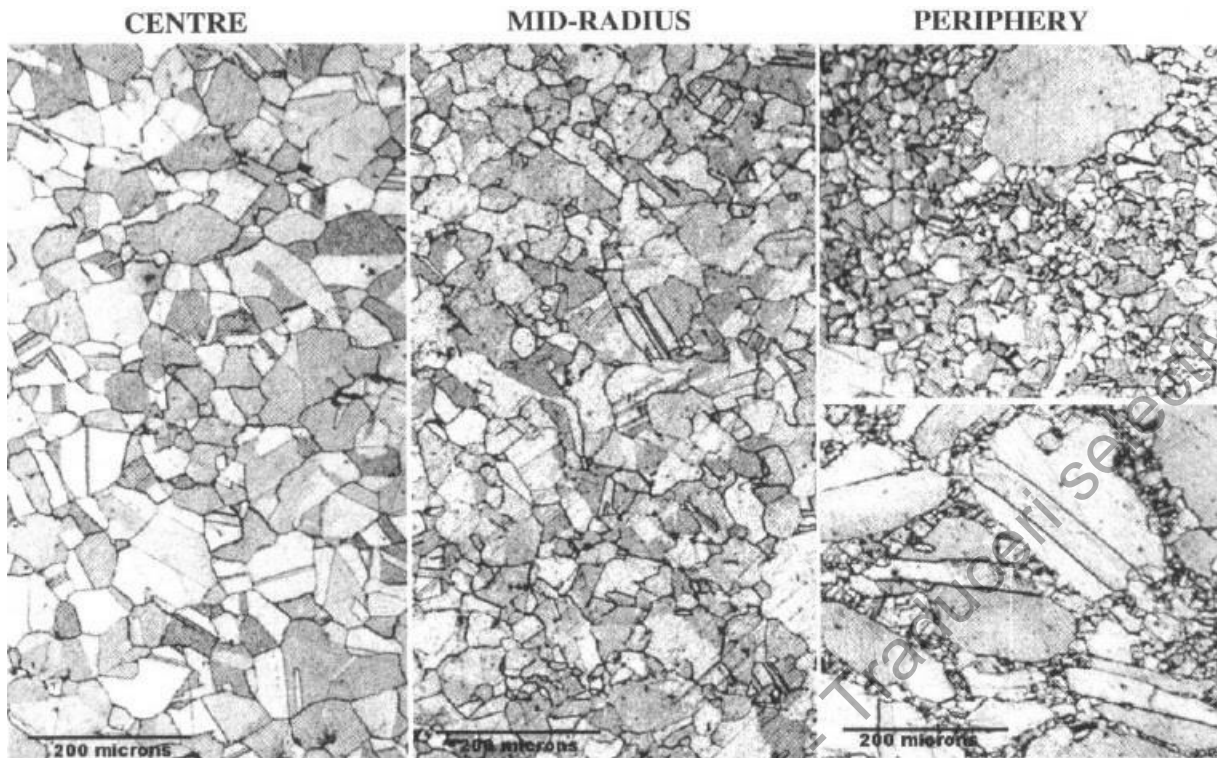


**Fig.5.7** Secțiuni ale lingoului de superaliaj retopit în arc electric prezentând dovada existenței pistruilor [3]



**Fig.5.8** Forjarea în matriță deschisă: (a) proces industrial; (b) secțiuni transversale ale semifabricatelor în diverse stagii de prelucrare [3]





**Fig.5.9** Evoluția microstructurii datorită deformării

*Prelucrarea discurilor de turbină prin metalurgia pulberilor a apărut în anii '70 și a dus la obținerea unor superaliaje cu rezistență mai ridicată.*

Inițial s-a utilizat doar la trubinele cu gaz pentru scopuri militare, cum ar fi motorul avionului F-15. Odată cu acumularea de experiență în acest domeniu, s-a trecut la fabricarea motoarelor de Boeing 747 și 777.

Avantajele prelucrării prin MP:

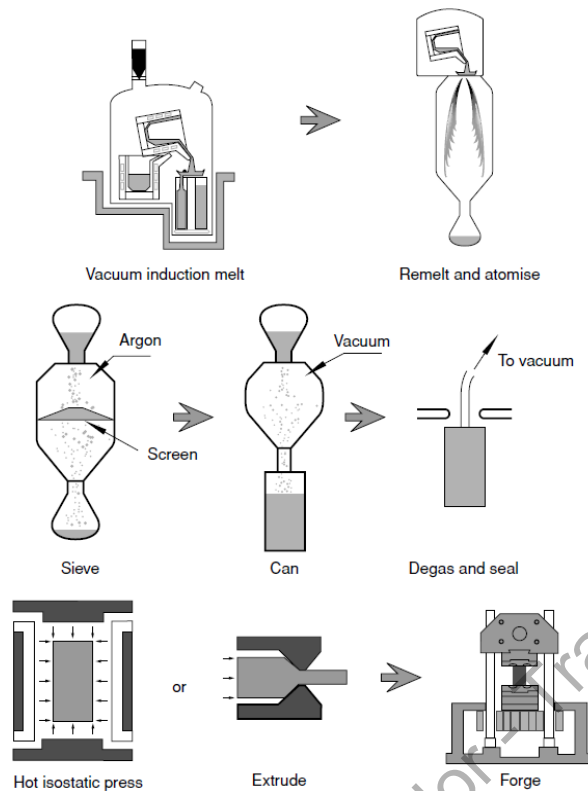
- eliminarea macrosegregației;
- finisarea granulației.

**Fig.5.10** arată că, după VIM, lingoul este retopit și atomizat în gaz inert. Apoi pulberea este selectată, sortată și dozată într-un cilindru metalic curățat anterior și vidat după umplere pentru degazare. Urmează presare izostatică la cald, recoacere, extrudare și forjare (care poate fi liberă sau în matriță închisă).

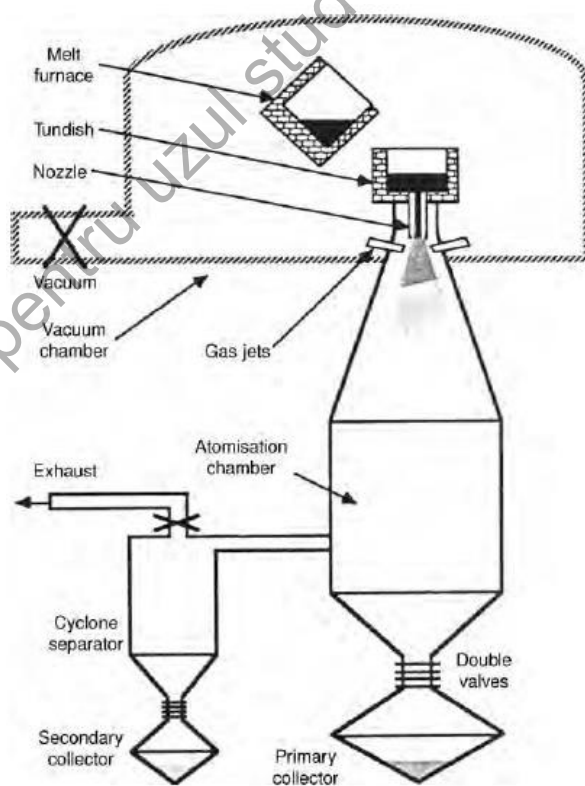
Introducerea impurităților în etapa de atomizare în Ar poate compromite întreg procesul tehnologic.

Metalul topit este turnat printr-o doză ceramică foarte precis dimensionată, înconjurată de unul sau mai multe jeturi de gaz inert (Ar), **Fig.5.11**.





**Fig.5.10 Fluxul tehnologic de producere a discurilor de turbină prin metalurgia pulberilor [3]**

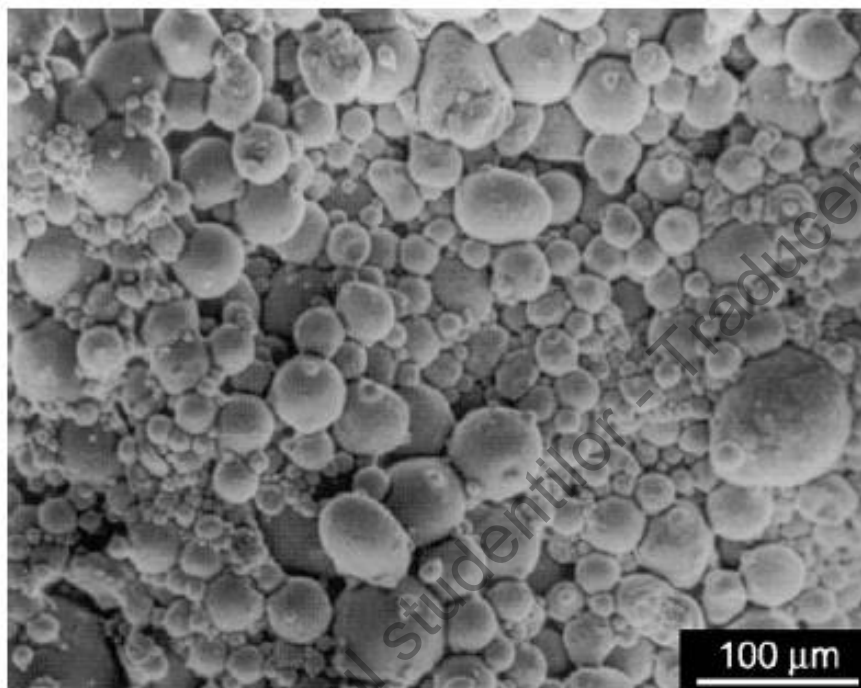


**Fig.5.11 Ilustrarea procesului de atomizare în Ar utilizat la producerea de superaliaje prin metalurgia pulberilor [3]**

Sub acțiunea jeturilor, topitura este dezintegrată în particule sferice cu diametrul între 30-300  $\mu\text{m}$ .

Camera de atomizare este suficient de lungă pentru a permite solidificarea particulelor, la viteze de răcire mai mari de  $10^6$   $\text{grd./s}$ . Pentru obținerea unor particule mai fine, se aplică viteze de răcire mai mari și se utilizează cel de-al doilea separator, conectat la un ciclon.

În **Fig.5.12** se prezintă o micrografie SEM a unor pulberi atomizate în Ar.



**Fig.5.12 Micrografie SEM a pulberii de IN718 atomizată în gaz [3]**

**Fig.5.13** prezintă 3 procese tehnologice de prelucrare diferite ale discurilor de compresor ale motorului de avion GE F 101, produse din aliaj Rene 95 PM:

1. turnare-forjare clasică (forjare în pachet, ștampare, perforare, degroșare pentru TT, finisare pentru control US);
2. presare izostatică la cald cu forjare la cald a preformei (în două etape);
3. presare izostatică directă la cald cu forjare isotermă (o singură etapă, cu viteză mică de deformare, max.  $3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ , la presiuni de până la 100 MPa la 1200 °C)

Dacă se compară tendința de evoluție, pe parcursul a 20 de ani, a proprietăților aliajului **Fig.5.14**, cu creșterile temperaturii de ieșire, se poate observa cu ușurință că materialele convenționale nu mai fac față.

Utilizarea metalurgiei pulberilor pentru compozițiile modificate de superaliaj IN-100 a permis atingerea unei îmbunătățiri substanțiale a raportului rezistență/ densitate.

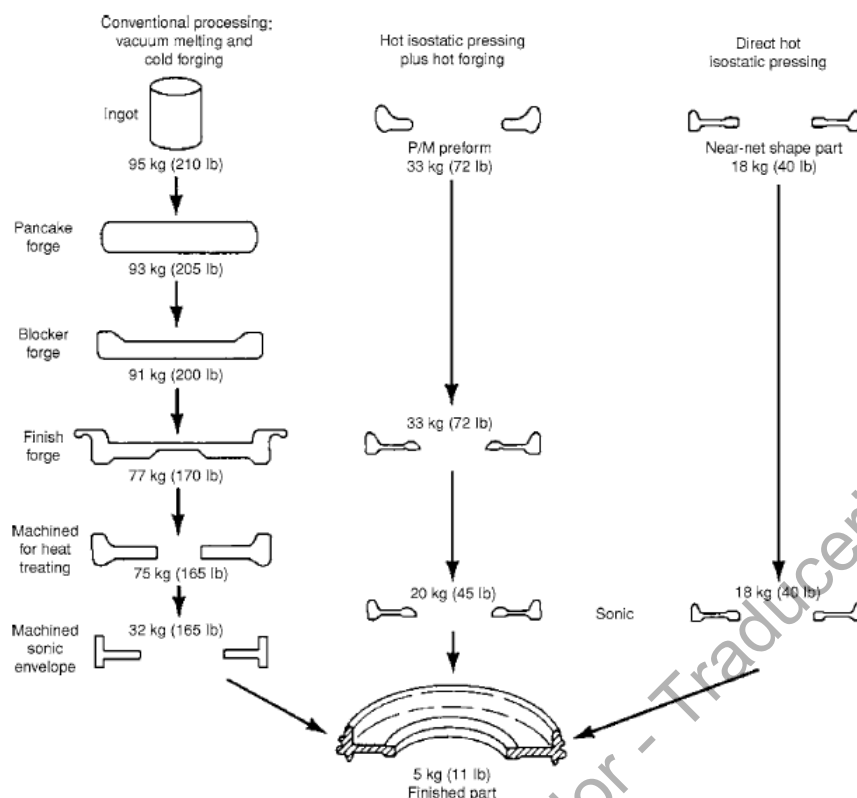


Fig.5.13 Secvențe tehnologice de prelucrare a discurilor de compresor de F-101 [3]

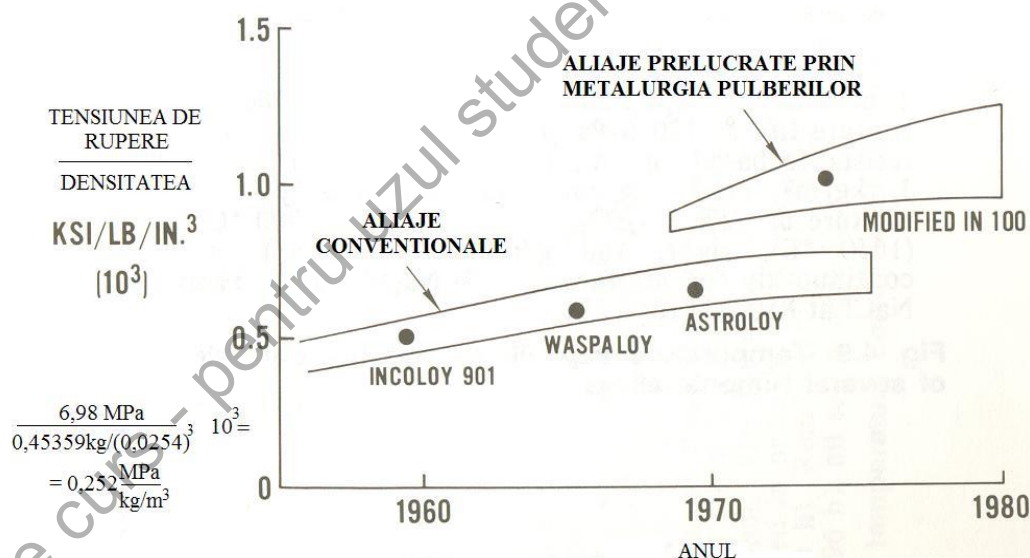


Fig.5.14 Tendințe de evoluție a materialelor pentru discuri de temperaturi înalte [1]

### 5.1.2 Compoziția, microstructura și proprietățile discurilor de turbină

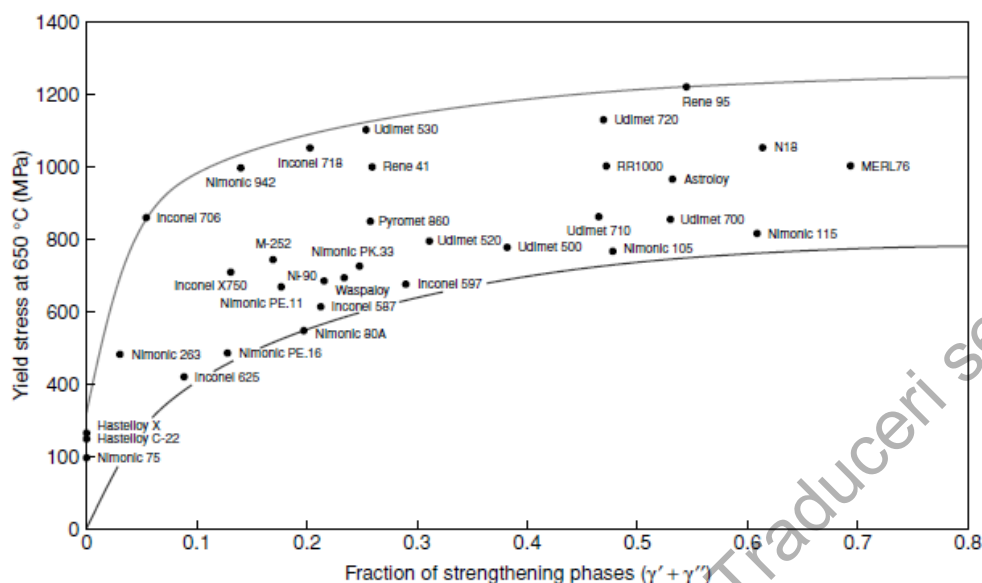
Discurile de turbină funcționează la temperaturi mai mici decât lamele de turbină dar suportă sarcini mult mai mari. Proprietățile impuse discurilor de turbină sunt:

1 - rezistențe ridicate la curgere și la rupere (corelate cu proporțiile de faze durificatoare, Fig.5.15);

2 - reziliență și tenacitate;

3 - rezistență la fisurare;

4 - viteze mici de propagare a fisurilor.



**Fig.5.15 Variația limitei de curgere la 650 °C în funcție de fracțiunea totală de fază durificatoare  $\gamma'$  și  $\gamma''$ , în câteva superaliaje utilizate pentru construcția discurilor de turbine [32]**

Criteriile principale de proiectare a discurilor de turbină sunt:

- rezistența la curgere;
- rezistența la ardere;
- rezistența la oboseală;
- rezistența la fluaj.

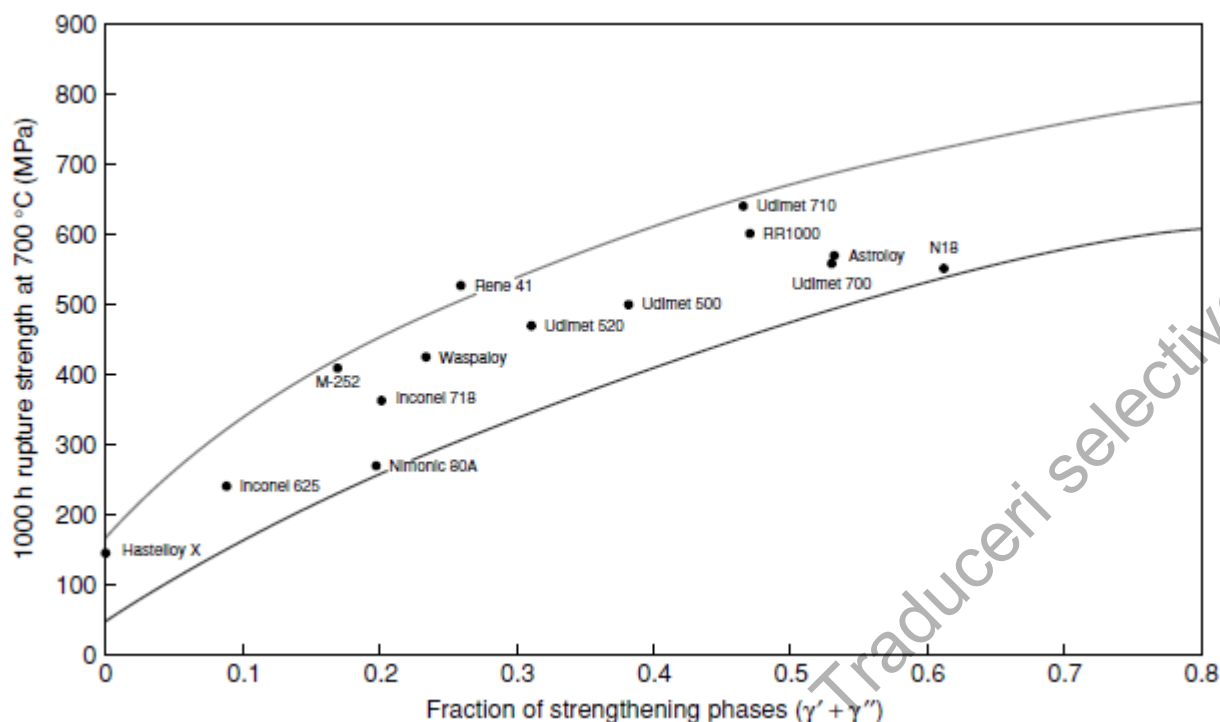
Fluajul joacă un rol important dar nu este criteriul principal de proiectare din cauza temperaturilor relativ scăzute de funcționare a discurilor de turbină.

Întrucât rezistența mecanică este direct proporțională cu suma proporțiilor de elemente chimice care duc la apariția fazelor durificatoare, aceleași efecte se observă când este vorba despre rezistența la curgere și despre rezistența la fluaj, conform **Fig.5.16**.

S-a constatat că, pentru peste 200 de superaliaje policristaline, factorii cei mai importanți, din punct de vedere al rezistenței la rupere, sunt:

- concentrația de Al;
- concentrația de Ti;
- concentrația de Nb.

Practic, cel mai mare rol îl joacă raportul %Ti/ %Al și tratamentul termic aplicat superaliajului, de punere în soluție în vecinătatea liniei solvus care determină mărimea particulelor de fază  $\gamma'$  și modul lor distribuie.



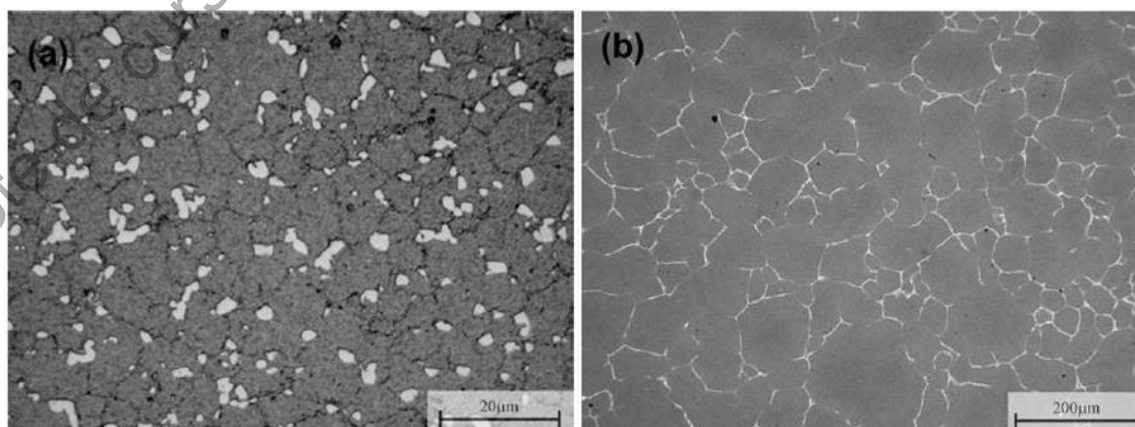
**Fig.5.16** Variația limitei de rupere prin fluaj, după 1000 de ore la 700 °C, în funcție de fracțiunea totală de fază durificatoare  $\gamma'$  și  $\gamma''$ , în câteva superaliaje utilizate pentru construcția discurilor de turbine [33]

La majoritatea superaliajelor utilizate la discurile de turbină linia solvus este între 1050 °C și 1200 °C.

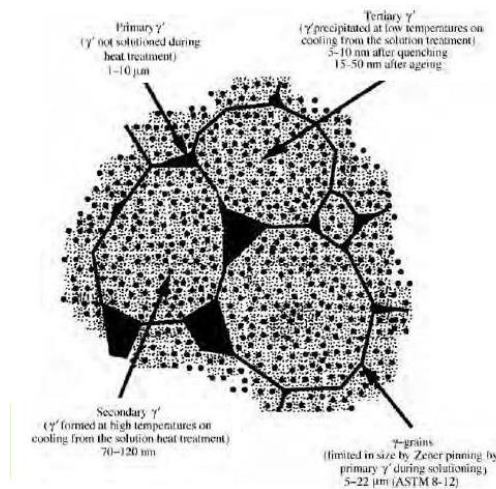
Dacă tratamentul termic este sub-solvus, particulele primare de  $\gamma'$ , nedizolvate, crează bariere în calea creșterii grăunților de austenită  $\gamma$ , **Fig.5.17(a)**.

Aplicarea unui TT super-solvus elimină particulele primare de  $\gamma'$  iar grăunții austenitici devin mai grosolani, **Fig.5.17(b)**.

În realitate, distribuția și dimensiunile fazei  $\gamma'$  sunt foarte complexe, dacă se ține cont de natura procesului de formare a acesteia.



**Fig.5.17** Micrografie optică a superaliajului RR1000, cu linia solvus la 1150 °C: (a) tratat 4 ore sub-solvus, la 1130 °C; (b) tratat 4 ore super-solvus, la 1170 °C [3]



**Fig.5.18 Ilustrare schematică a distribuției fazei  $\gamma'$  la un superaliaj pentru disc de turbină [3]**

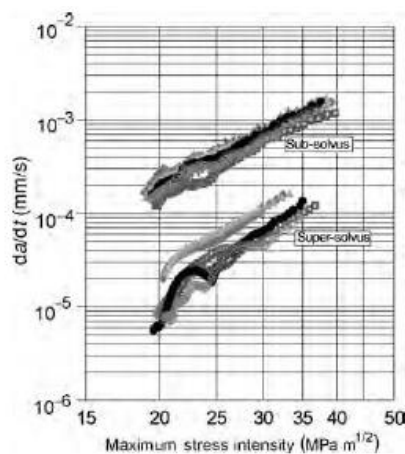
Particulele de  $\gamma'$  pot fi, **Fig.5.18**:

- primare, intergranulare, cu mărimi de 1-10  $\mu\text{m}$ , care nu s-au dizolvat în timpul punerii în soluție sub-solvus;
- secundare, intragranulare, cu mărimi de 70-120 nm, precipitate la temperaturi înalte în timpul răcirii de după punerea în soluție;
- terțiare, intragranulare, cu mărimi de:
  - ❑ 5-10 nm, după răcire;
  - ❑ 15-50 nm, după îmbătrânire;

precipitate la temperaturi scăzute în timpul răcirii de după punerea în soluție.

Din cauza barierelor intergranulare, formate de precipitate de  $\gamma'$  primare, grăunții austenitici au mărimi de 5-22  $\mu\text{m}$ .

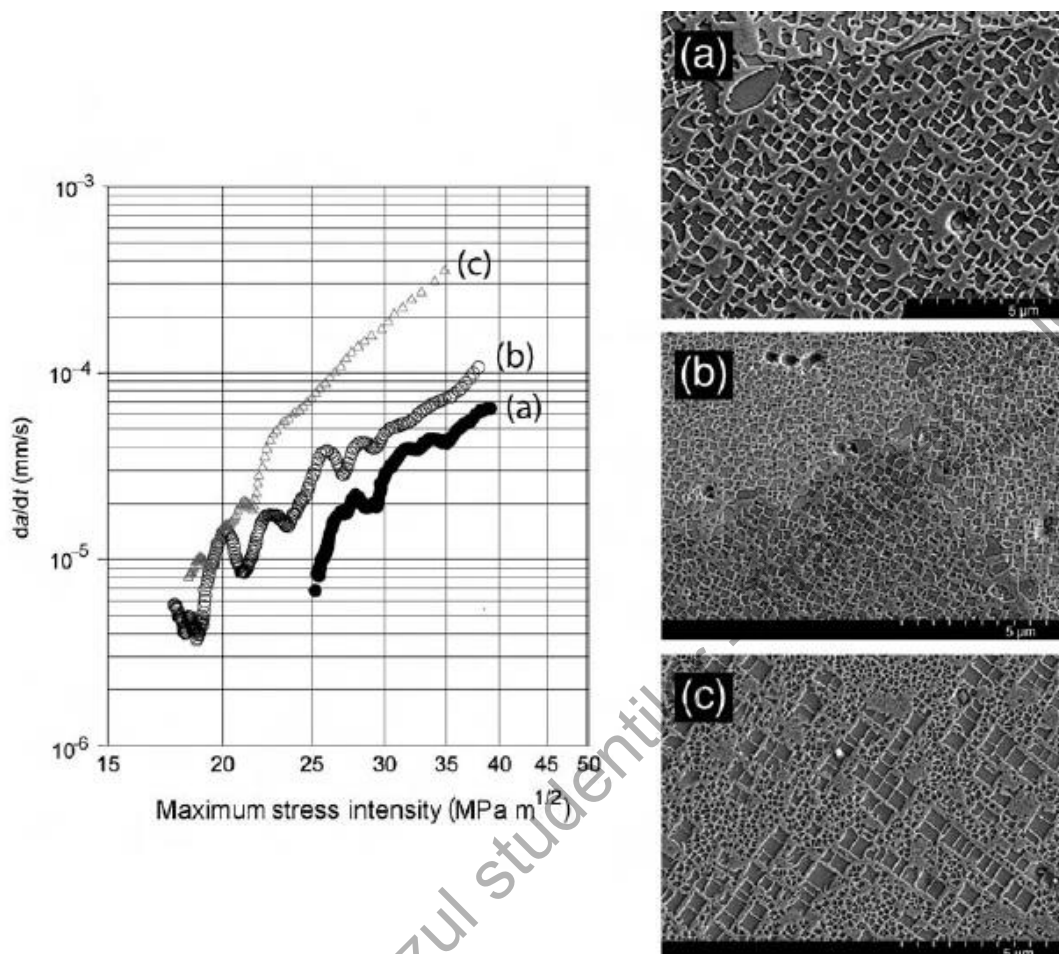
Din punct de vedere al rezistenței la oboseală, s-a constatat că punerea în soluție super-solvus este mai eficace deoarece reduce viteza de propagare a fisurilor ( $da/dt$ ), **Fig.5.19**.



**Fig.5.19 Efectul temperaturii de punere în soluție asupra evoluției vitezei de propagare a fisurilor [3]**



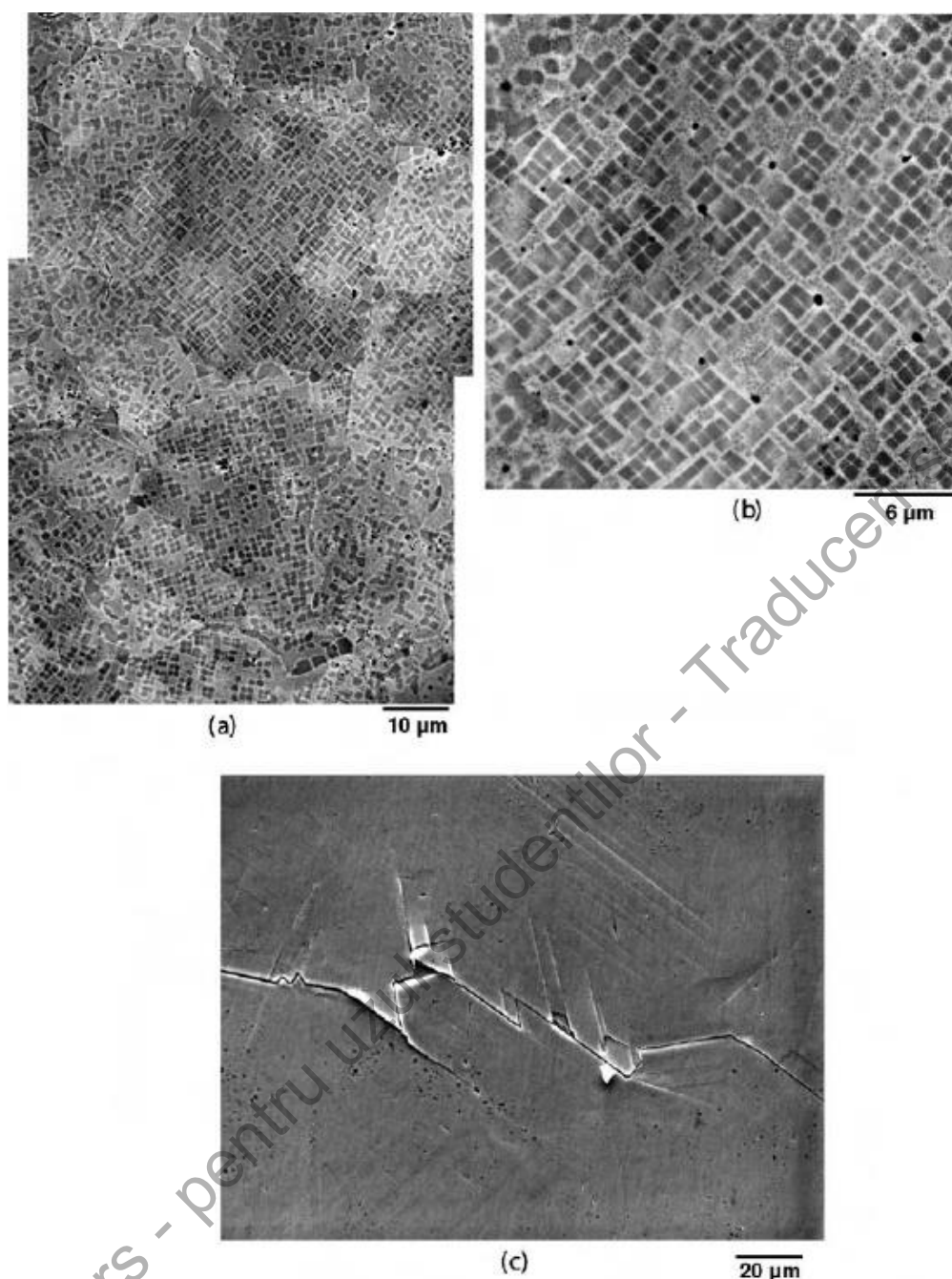
La punerea în soluție super-solvus răcirea în cuptor fără repunere în soluție reduce cel mai mult viteza de propagare a fisurilor,  $da/dt$ , **Fig.5.20**.



**Fig.5.20** Evoluția vitezei de propagare a fisurilor de oboseală la 704 °C, într-un superaliaj experimental prelucrat prin MP, durificat prin precipitare de fază  $\gamma'$ , de diferite mărimi, prin punere în soluție super-solvus, urmată de : (a) răcire în cuptor, fără repunere în soluție; (b) răcire în aer, fără repunere în soluție; (c) răcire în aer cu repunere în soluție sub-solvus [3]

Analizând comportarea la oboseală la numere mici de cicluri într-un superaliaj IN100 P/M, s-a constatat creșterea fisurilor după planele  $\{111\}$ , la temperaturi scăzute, **Fig.5.21(c)**.

La creșterea temperaturii, apar din în ce mai multe fațete  $\{001\}$  ale fazei cuboidale  $\gamma'$  și fisurarea se produce după aceste plane, **Fig.5.21(a)** și **(b)**, la 538 °C.



**Fig.5.21 Suprafețe de rupere la un superaliaj IN100 P/M testat la oboseală la cicluri mici la 0,5 Hz: (a) prezența fazei  $\gamma'$  cuboidale într-o micrografie SEM a suprafeței de rupere  $\{001\}$  tipică pentru ruperea la 538 °C; (b) detaliu ilustrând paralelismul fațetelor; (c) suprafață de rupere  $\{111\}$  tipică creșterii unei fisuri de oboseală la temperatura camerei, la care fisurarea s-a produs paralel cu liniile de alunecare [3]**

## 5.2 Aplicații tip arzător

Arzătorul este un dispozitiv simplu unde se eliberează cantități foarte mari de căldură într-un volum redus, ceea ce duce la o creștere locală însemnată de temperatură.

Principalele criterii de proiectare a arzătoarelor sunt:

- rezistența la oboseală termică;
- toleranța la supraîncălziri locale;

- rezistența la coroziune-eroziune;
- rezistența la fluaj.

De-a lungul anilor a existat o tendință de creștere a capacității aliajelor de a rezista la temperaturi înalte dar nu suficientă pentru a ține pasul cu progresul temperaturilor de combustie. Deficitul este completat prin soluții constructive noi cum ar fi răcirea cu aer.

În Fig.5.22 sunt ilustrate tendințele de evoluție, pe parcursul a 20 de ani, ale materialelor pentru arzătoare în funcție de temperatura maximă permisă.

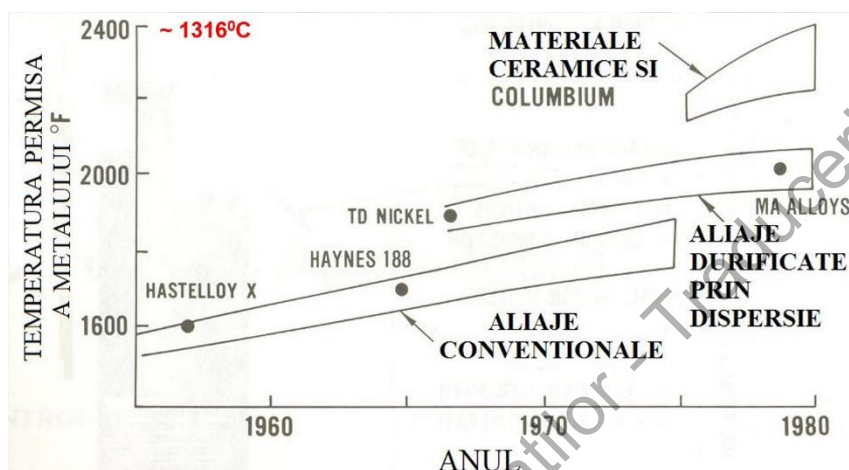


Fig.5.22 Tendințe de evoluție a materialelor pentru arzătoare [1]

### 5.3 Aplicații tip lame de turbină

Pentru aplicațiile de tip lamă de turbină pentru temperaturi ridicate cele mai importante criterii de alegere a materialului sunt:

- rezistența la fluaj;
- rezistența la rupere;
- rezistența la oboseală termică și la deteriorarea lamelor de către mediu (pentru palele rotative).

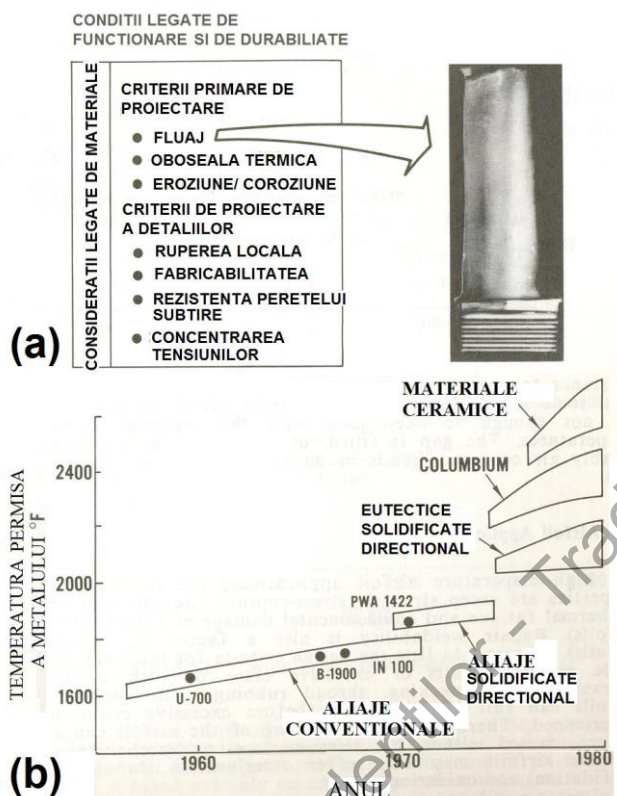
În Fig.5.23(a) pot fi urmărite criteriile de proiectare a lamelor pentru palele de turbine rotative.

În urma fluajului excesiv se produce gătuirea și arcuirea. Înainte de apariția fluajului excesiv, ruperea se poate produce prin oboseală mecanică cauzată de fisurarea generată prin oboseală termică.

Lamele de turbină mai pot suferi deteriorări și prin coroziune (sulfizare) și atac oxidant.

Perfecționările succesive ale aliajelor nu au putut face față creșterilor de temperatură generate de evoluția motoarelor de tip turbină. Din acest motiv, s-a impus utilizarea turnării cu

solidificare dirijată, prin intermediul căreia se obțin piese care conțin grăunți axiali orientați sau chiar monocristale, (fără limite de grăunți).



**Fig. 5.23 Principalele caracteristici ale lamelor de turbine: (a) criterii de proiectare; (b) tendințe de evoluție, între 1960 – 1980 [1]**

Solidificarea direcțională și procedeele de obținere a monocristalelor îmbunătățesc rezistența la oboseală termică și ductilitatea superaliajului. În felul acesta pot fi utilizate în aplicații practice compoziții chimice de superaliaje care sunt extrem de fragile atunci când se folosesc în structuri turnate convenționale.

#### 5.4 Aplicații criogenice

Deși superaliajele sunt destinate aplicațiilor la temperaturi înalte, anumite compoziții de superaliaje pe bază de nichel păstrează caracteristici mecanice excelente și la temperaturi scăzute. În mod normal, toate materialele convenționale suferă scăderi drastice ale caracteristicilor atunci când sunt răcite sub 0 °C, când devin fragile.

Drept aplicații criogenice pot fi considerate:

- ☐ aeronavele;
- ☐ rachetele (proiectilele);
- ☐ containerele de stocare și conductele de transport a gazelor lichefiate (oxigen, hidrogen, azot și heliu);
- ☐ vehiculele spațiale.



Toate aceste materiale sunt limitate prin raporturile rezistență/ densitate. În urma descoperirii fenomenului de supraconductibilitate la temperaturi mai mici de  $-260^{\circ}\text{C}$ , a fost nevoie să se dezvolte dispozitive care să poată fi răcite la temperatura heliului lichid, sub formă de **mecanisme supraconductoare, magneți și sisteme de transmisie**.

Pentru a face față cerințelor legate de rezistență și reziliență ridicată, concomitent cu păstrarea unei plasticități acceptabile, în scopul dezvoltării aplicațiilor criogenice, s-au dezvoltat superaliaje speciale pe bază de nichel.

Nichelul este un metal cu structură cfc care păstrează o reziliență și o ductilitate acceptabilă atunci când este răcit la temperaturi criogenice. Prin alierea nichelului s-a reușit mărirea rezistenței la temperaturi criogenice.

Compozițiile chimice ale celor mai cunoscute superaliaje Inconel, pe bază de nichel, destinate aplicațiilor criogenice, sunt prezentate în **Tab.5.1**.

**Tab.5.1 Compoziții nominale ale superaliajelor Inconel 600, 718 și X-750, pe bază de nichel, destinate aplicațiilor criogenice [1]**

| Superaliajul  | Compoziția nominală, % |      |      |     |     |      |                                |
|---------------|------------------------|------|------|-----|-----|------|--------------------------------|
|               | Ni                     | Cr   | Fe   | Mn  | Si  | C    | Altele                         |
| Inconel 600   | rest                   | 15,8 | 7,2  | 0,2 | 0,2 | 0,04 | 0,1 Cu                         |
| Inconel 718   | rest                   | 18,6 | 18,5 | -   | -   | 0,04 | 0,4 Al; 0,9 Ti; 5,0 Nb; 3,1 Mo |
| Inconel X-750 | rest                   | 15,0 | 6,8  | 0,7 | -   | 0,04 | 0,8 Al; 2,5 Ti; 0,85 Nb        |

Datele referitoare la proprietățile mecanice, legate de rezistența la rupere, reziliență, viteza de fisurare, rezistența la oboseală, modulul lui Young și coeficientul lui Poisson, la temperatura camerei și la temperaturi criogenice sunt prezentate în **Tab.5.2**

**Tab.5.2 Variația cu temperatura a proprietăților mecanice ale superaliajelor Inconel 600, 718 și X-750, pe bază de nichel, destinate aplicațiilor criogenice [1]**

| Superaliajul                                                                | Tempe-<br>ratura   | Rezistența<br>la rupere | Rezistența<br>la curgere | Alungirea<br>la rupere | Gradul de<br>reducere al<br>secțiunii | Rezistența la<br>rupere<br>crestată (a) | Modulul<br>Young |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|------------------|
|                                                                             | $^{\circ}\text{C}$ | MPa                     | MPa                      | %                      | %                                     | MPa                                     | GPa              |
| <b>0</b>                                                                    | <b>1</b>           | <b>2</b>                | <b>3</b>                 | <b>4</b>               | <b>5</b>                              | <b>6</b>                                | <b>7</b>         |
| Tablă de Inconel 600,<br>dură, laminată la rece,<br>orientare longitudinală | 24                 | 910                     | 885                      | 4                      | -                                     | -                                       | -                |
|                                                                             | -253               | 1210                    | 910                      | 22                     | -                                     | -                                       | -                |
| Bară de Inconel 600,<br>trasă la rece, orientare<br>longitudinală           | 24                 | 940                     | 890                      | 15                     | 56                                    | 1230                                    | 170              |
|                                                                             | -78                | 985                     | 910                      | 20                     | 58                                    | -                                       | -                |
|                                                                             | -196               | 1160                    | 1030                     | 26                     | 62                                    | -                                       | -                |
|                                                                             | -253               | 1250                    | 1100                     | 30                     | 56                                    | -                                       | -                |
|                                                                             | -257               | 1280                    | 1210                     | 20                     | 56                                    | 1530                                    | 220              |
| Tablă de Inconel 718,<br>orientare longitudinală (c)                        | 24                 | 1330                    | 1090                     | 18                     | -                                     | 1330                                    | 205              |
|                                                                             | -78                | 1490                    | 1190                     | 17                     | -                                     | 1470                                    | 220              |
|                                                                             | -196               | 1730                    | 1310                     | 21                     | -                                     | 1560                                    | 225              |
|                                                                             | -253               | <b>1740</b>             | 1340                     | <b>16</b>              | -                                     | 1500                                    | 225              |

| Superaliajul                                                      | Tempe-<br>ratura | Rezistența<br>la rupere | Rezistența<br>la curgere | Alungirea<br>la rupere | Gradul de<br>reducere al<br>secțiunii | Rezistența la<br>rupere<br>crestată (a) | Modulul<br>Young |
|-------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|------------------|
|                                                                   | <sup>0</sup> C   | MPa                     | MPa                      | %                      | %                                     | MPa                                     | GPa              |
| Tablă de Inconel 718,<br>orientare <b>transversală</b> (c)        | 24               | 1320                    | 1100                     | 18                     | -                                     | 1300                                    | 200              |
|                                                                   | -78              | 1480                    | 1210                     | 12                     | -                                     | 1450                                    | 210              |
|                                                                   | -196             | 1700                    | 1300                     | 21                     | -                                     | 1500                                    | 230              |
|                                                                   | -253             | <b>1770</b>             | 1370                     | 16                     | -                                     | 1500                                    | 240              |
| Bară de Inconel 718,<br>orientare longitudinală (d)               | 24               | 1410                    | 1170                     | 15                     | 18                                    | -                                       | -                |
|                                                                   | -78              | 1650                    | 1340                     | 21                     | 20                                    | -                                       | -                |
|                                                                   | -269             | 1810                    | 1410                     | 21                     | 20                                    | -                                       | -                |
| Piese forjate din Inconel<br>718, orientare<br>longitudinală (d)  | 24               | 1340                    | 1150                     | 24                     | 35                                    | 2030                                    | -                |
|                                                                   | -78              | 1350                    | 1190                     | 29                     | 45                                    | 2170                                    | -                |
|                                                                   | -196             | 1630                    | 1300                     | 26                     | 34                                    | 2350                                    | -                |
|                                                                   | -253             | 1680                    | 1320                     | 28                     | 42                                    | 2390                                    | -                |
|                                                                   | -269             | 1810                    | 1410                     | 21                     | 20                                    | -                                       | -                |
| Piese forjate din Inconel<br>718, orientare<br>transversală (d)   | 24               | 1290                    | 1150                     | 18                     | 28                                    | 1930                                    | -                |
|                                                                   | -253             | 1740                    | 1350                     | 24                     | 30                                    | 2300                                    | -                |
| Piese forjate din Inconel<br>718, orientare S-T (d)               | 24               | 1290                    | 1140                     | 17                     | 23                                    | 1860                                    | -                |
|                                                                   | -253             | 1630                    | 1340                     | 14                     | 12                                    | 1970                                    | -                |
| Tablă de Inconel X-750,<br>orientare longitudinală (e)            | 24               | 1220                    | 815                      | 24                     | -                                     | 1120                                    | 210              |
|                                                                   | -78              | 1320                    | 875                      | 28                     | -                                     | 1200                                    | -                |
|                                                                   | -196             | 1500                    | 905                      | 32                     | -                                     | 1270                                    | 225              |
|                                                                   | -253             | 1590                    | 940                      | 32                     | -                                     | 1370                                    | -                |
| Tablă de Inconel X-750,<br>orientare transversală (e)             | 24               | 1230                    | 850                      | 25                     | -                                     | 1160                                    | -                |
|                                                                   | -78              | 1340                    | 925                      | 26                     | -                                     | 1210                                    | -                |
|                                                                   | -196             | 1500                    | 950                      | 32                     | -                                     | 1270                                    | -                |
|                                                                   | -253             | 1630                    | 985                      | 32                     | -                                     | 1390                                    | -                |
| Bară de Inconel X-750,<br>orientare longitudinală (e)             | 24               | 1340                    | 985                      | 25                     | 49                                    | -                                       | -                |
|                                                                   | -196             | 1570                    | 1050                     | 32                     | 45                                    | -                                       | -                |
|                                                                   | -253             | 1700                    | 1090                     | 33                     | 42                                    | -                                       | -                |
|                                                                   | -257             | 1720                    | 1080                     | 33                     | 46                                    | -                                       | -                |
| Piesă forjată de Inconel<br>X-750, orientare<br>longitudinală (b) | 24               | 985                     | 665                      | 128                    | 18                                    | 1200                                    | -                |
|                                                                   | -196             | 1090                    | 770                      | 16                     | 14                                    | 1340                                    | -                |
|                                                                   | -269             | 1020                    | 735                      | 14                     | 13                                    | 1410                                    | -                |

(a)  $K_t = 10$  pentru piese forjate din Inconel 706, tablă de Inconel 718 și piese forjate din Inconel X-750;  $K_t = 6,3$  pentru piese forjate din Inconel X-750;  $K_t = 6,4$  pentru tablă de Inconel 600

(b) Îmbătrânit 1h la 980°C, răcit în aer + 8 h la 730°C, răcit în cuptor până la 620°C, menținut 8 h, răcit în aer

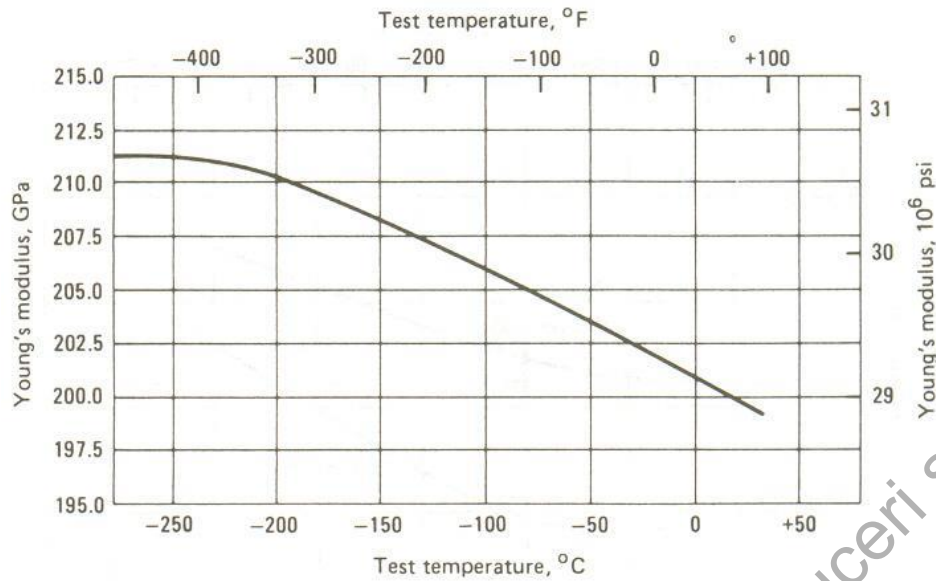
(c) Îmbătrânit 1h la 955°C, răcit în aer, 8 h la 730°C, răcit în cuptor până la 620°C, menținut 8 h, răcit în aer

(d) Îmbătrânit ¾ h la 980°C, răcit în aer, 8 h la 720°C, răcit în cuptor până la 620°C, menținut 10 h, răcit în aer

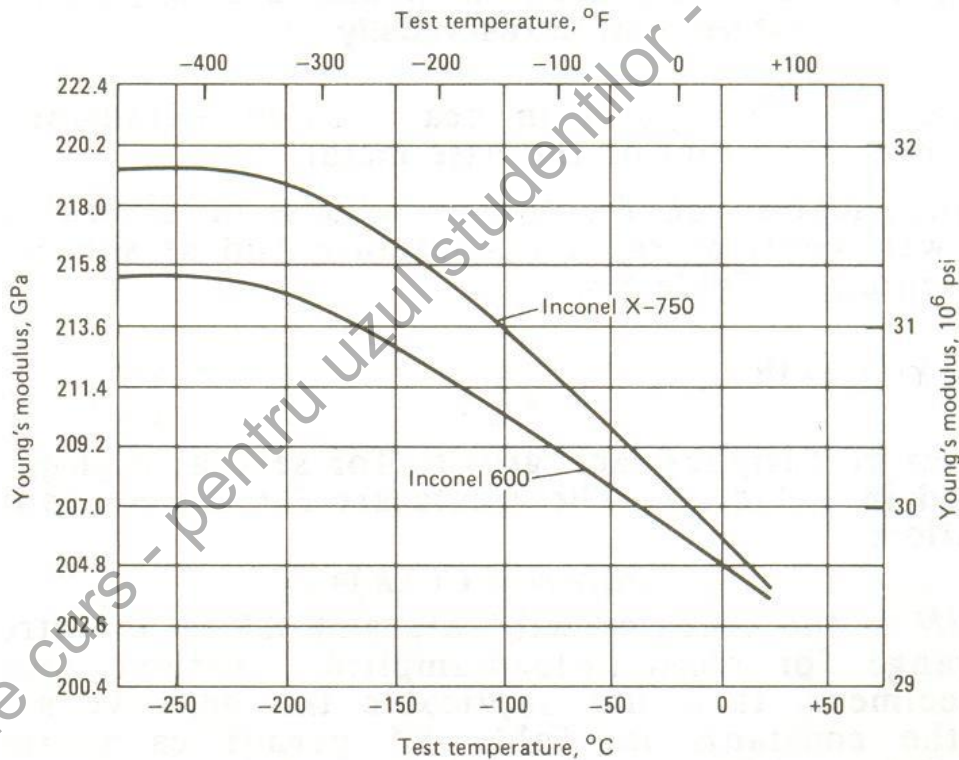
(e) Recopt și îmbătrânit 20 h la 700°C, răcit în aer

Pentru cele 3 superaliaje din Tab.5.1 se prezintă în **Fig.5.24** și **5.25** variațiile modulului Young în funcție de temperatură.





**Fig.5.24 Variația modului Young, determinat ultrasonic, în funcție de temperatură la superaliajul Inconel 718 [1]**

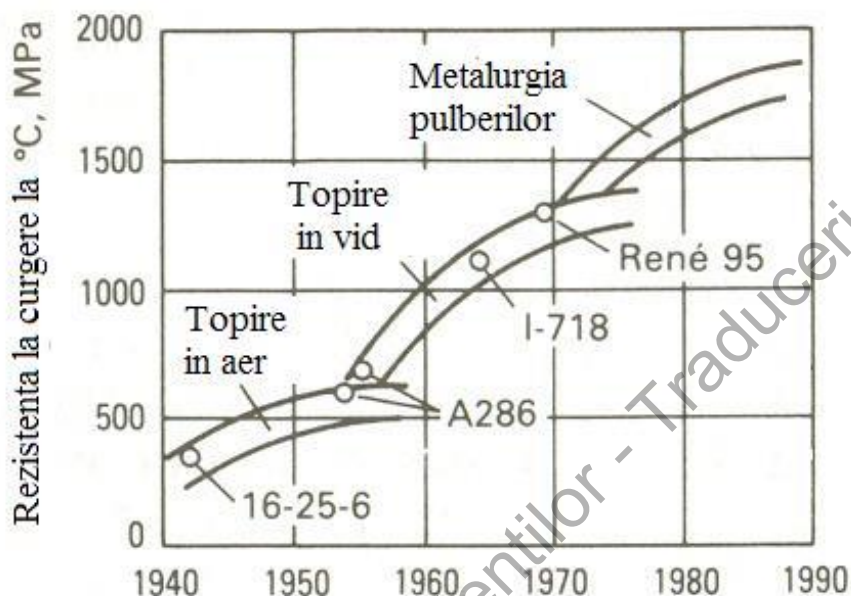


**Fig.5.25 Variația modului Young, determinat ultrasonic, în funcție de temperatură la superaliajele Inconel 600 și X-750 [1]**

La îmbinările sudate din Inconel X-750 s-a constatat că zona solidificată și cea influențată termic sunt mai fragile decât materialului de bază. Unul dintre fenomenele dăunătoare aplicațiilor criogenice este precipitarea intergranulară a carburilor.

## 5.5 Aplicații aerospațiale

Ponderea superaliajelor, în componența motoarelor cu reacție, a crescut de la 10% în 1950, la 50% în 1985 atingând 60% în 1993. Odată cu evoluția tehnicilor de prelucrare, s-a remarcat o tendință de eliminare a tehnicilor clasice de turnare, cum ar fi topirea în aer și chiar topirea în vid, optându-se pentru utilizarea metalurgiei pulberilor pentru producerea pieselor din superaliaje utilizate în aplicații aerospațiale. Această tendință este ilustrată în Fig.5.26.



**Fig.5.26 Tendința de evoluție a tehnologiilor de prelucrare a pieselor din superaliaje pentru aplicații spațiale [1]**

În ciuda avantajelor oferite de metalurgia pulberilor, există mai multe probleme legate de acest tip de prelucrare care îi limitează utilizarea, cum ar fi:

- reducerea rezistenței la oboseală din cauza prezenței incluziunilor melalice și nemetalice;
- dificultatea elaborării unui model adecvat de simulare a atomizării metalului topit, în cadrul procesului de obținere a pulberilor, ceea ce face foarte dificil controlul mărimii, formei și distribuției acestora;
- inexistența unui model adecvat de evaluare a rolului crăpăturilor asupra rezistenței la oboseală;
- lipsa unor metode eficiente de determinare a mărimii și numărului de pori.

Principalele piese, din cadrul aplicațiilor spațiale, care se confecționează din superaliaje, sunt: 1. discuri; 2. bolțuri; 3. arbori; 4. carcase; 5. lame; 6. supape; 7. camere de ardere.

## 5.6 Aplicații tip motoare cu reacție

Cererea de îmbunătățire a eficienței și performanței motoarelor cu reacție a dus la îmbunătățirea continuă a superaliajelor. Această evoluție este însoțită de o scădere semnificativă a prelucrabilității la cald. În aceste condiții, singura soluție rămâne metalurgia pulberilor, care este capabilă să asigure o microstructură omogenă și uniformă. Compozițiile superaliajelor care se prelucrează prin metalurgia pulberilor, pentru aplicații de tip motoare cu reacție, sunt prezentate în **Tab.5.3**.

**Tab.5.3 Exemple de compoziții chimice ale superaliajelor pe bază de Ni utilizate în componența motoarelor cu reacție, prelucrate prin metalurgia pulberilor [1]**

| Super-aliajul | Compoziția chimică, % |      |     |      |     |     |     |      |      |     |       |      |
|---------------|-----------------------|------|-----|------|-----|-----|-----|------|------|-----|-------|------|
|               | Cr                    | Co   | Mo  | Nb   | V   | Ti  | Al  | Zr   | B    | Hf  | C     | Ni   |
| Asdtroloy     | 15                    | 17   | 5   | -    |     | 3,5 | 4   | 0,05 | 0,03 | -   | 0,06  | Rest |
| IN-100        | 12,4                  | 18,5 | 3,2 | -    | 0,8 | 4,3 | 5   | -    | 0,02 | -   | 0,07  | Rest |
| René 95       | 14                    | 8    | 3,5 | -    | -   | 2,5 | 3,5 | 0,05 | 0,01 | -   | 0,05  | Rest |
| MERL 76       | 12,5                  | 18,5 | 3,2 | 1,35 | -   | 4,4 | 5   | -    | 0,02 | 0,4 | 0,025 | Rest |

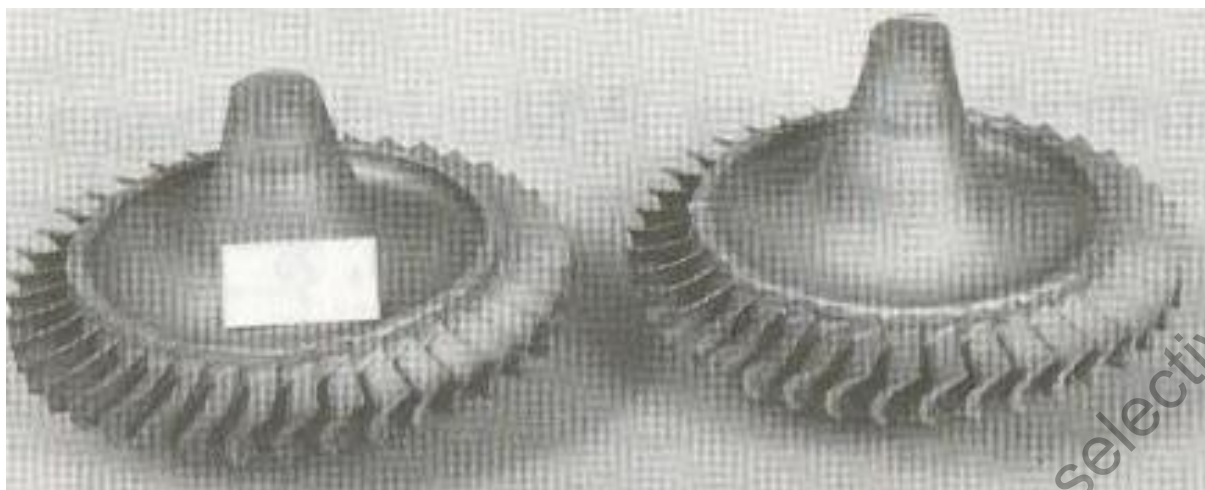
Pentru îmbunătățirea performanțelor discurilor de turbine din componența motoarelor cu reacție, s-au utilizat aliaje duplex. Prin intermediul acestei tehnologii, s-a putut asigura proprietăți diferite în diferite zone ale discului de turbină. Astfel:

- prin metalurgia pulberilor s-a obținut o granulație redusă în miezul discului, care asigură păstrarea unei rezistențe ridicate la tracțiune, concomitent cu o bună rezistență la oboseala la număr redus de cicluri;
- prin solidificare direcțională, obținerea de monocristale, ranforsarea cu fibre sau alierea mecanică s-a asigurat, pentru palele discului o rezistență ridicată la fluaj și la oboseala termică.

Una dintre tehnologiile duplex, de obținere a discurilor de turbină, presupune:

- ☐ confecționarea inelului prin sudarea prin puncte a mai multor lamele monocristaline;
- ☐ prinderea inelului între două semi-matrițe ceramice;
- ☐ umplerea matriței cu pulbere de superaliaj prealiat;
- ☐ presarea izostatică la cald a ansamblului pentru a asigura consolidarea pulberii și fixarea acesteia de lamele.

În **Fig.5.27** sunt prezentate două discuri de turbină realizate prin tehnologia duplex.



**Fig.5.27** Discuri de turbină realizate prin tehnologia duplex, din lame turnate (solidificate direcțional) și butuc obținut prin metalurgia pulberilor [1]

O altă tehnică de obținere a discurilor de turbină, cu proprietăți duplex presupune utilizarea unui butuc preconsolidat, presat izostatic prin metalurgia pulberilor și un inel cu lame solidificate direcțional. Cele două componente sunt îmbinate prin presare izostatică la cald.

În **Fig.5.28** este prezentat un astfel de disc, la care este vizibil faptul că butucul are granulație fină, dată de metalurgia pulberilor iar lamele au granulație mare, rezultată prin solidificare direcțională.



**Fig.5.28** Roată de turbină duplex obținută prin legarea (presare izostatică la cald) unui butuc cu granulație fină, fabricat prin metalurgia pulberilor, cu lamele cu granulație grosolană, solidificate direcțional [1]

### 5.7 Superaliaje monocristaline pentru lame de turbine

În funcție de condițiile de lucru pe care lamele din componența turbinei le pot suporta, sunt determinate caracteristicile de maximă importanță ale agregatului:

- economia de carburant;
- forța de propulsie.

Materialul lamelor de turbină este supus la temperaturi și tensiuni extreme, foarte apropiate de limita sa de rezistență. Lamele extrag energia din curentul de gaz și o transformă în lucru mecanic, transmis la un arbore rotitor, care acționează un compresor de înaltă presiune.

Ex.: Lamele de turbină de înaltă presiune de la motoarele de avion Rolls-Royce au temperatura de ieșire de 1750 K, care depășește temperatura de topire a superaliajelor din care sunt făcute lamele. Arborele turbinei dezvoltă o putere de 50 MW iar fiecare dintre cele 100 de lame extrage câte 500 kW, ceea ce ar satisface cererea de energie a cca. 500 de locuințe. Fiecare rând de lame trebuie să funcționeze 3 ani, 9 ore/zi, ceea ce echivalează cu aprox. 5 milioane de mile (cca. 8 milioane de km), adică cca. 200 de ocoluri ale Pământului. Cum lamele au peste 10.000 rot./min vârful lor se rotește cu viteză mai mare de 1200 km/h.

Tensiunea suportată de lamele de turbină este produsă de forța centrifugă. Considerând secțiunea transversală a lamei ca fiind uniformă, tensiunea la baza acesteia va fi:

$$\sigma = \int_{r_{baza}}^{r_{varf}} \rho \omega^2 r dr = \frac{\rho \omega^2}{2} (r_{varf}^2 - r_{baza}^2) \quad (5.1)$$

Considerând densitatea superaliajului  $\rho=9000 \text{ kg/m}^3$ , viteza unghiulară  $\omega=2\pi r$  (unde  $r=10 \text{ cm}$  este lungimea lamelor),  $r_{varf}=0,55 \text{ m}$  și  $r_{baza}=0,45 \text{ m}$ , se obține  $\sigma=180 \text{ MPa}$ .

Pentru prelucrarea lamelor de turbină se obișnuiește să se utilizeze turnarea cu model fuzibil, uneori chiar și sub formă de *monocristale*.

Pentru îmbunătățirea performanțelor lamelor de turbină s-au acționat în următoarele direcții:

- optimizarea compoziției chimice;
- proiectarea optimă a formei lamei.

#### 5.7.1 Prelucrarea lamelor de turbină prin turnare cu model fuzibil

Primele lame de turbine au fost obținute prin extrudare și forjare însă în anii '70 a devenit evident că această abordare este limitată, din două motive:

- greutatea lamelor nu a putut fi redusă prin obținerea unor forme goale;
- era favorizată fisurarea și topirea incipientă.

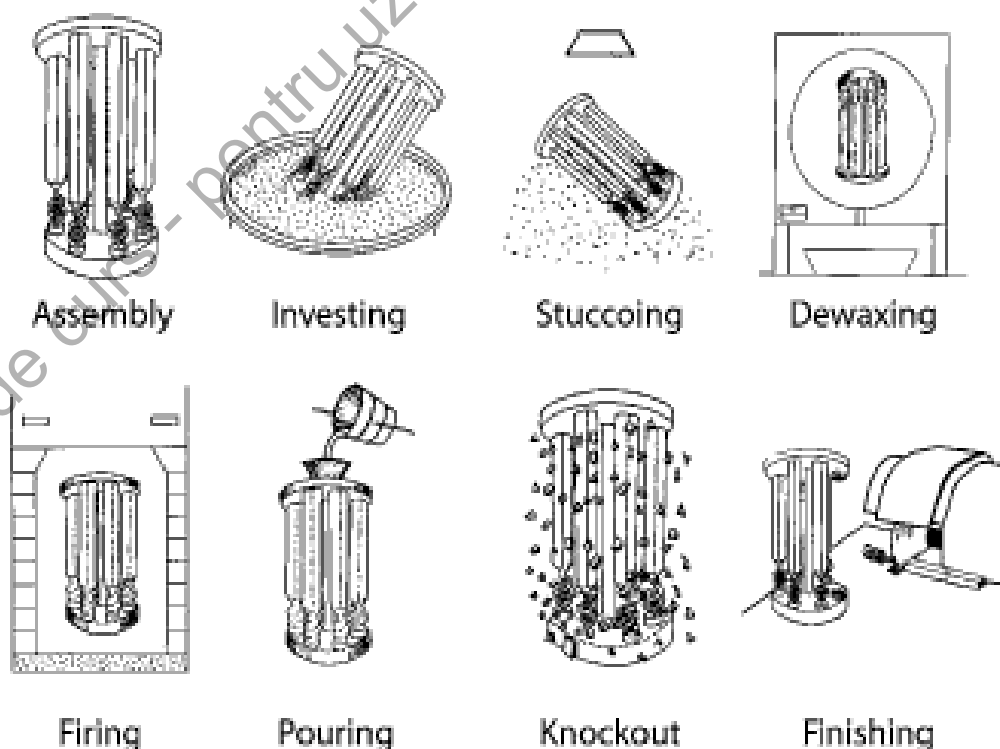
Din aceste motive, în clipa de față, lamele de turbină se obțin întotdeauna prin turnare cu model fuzibil, cifra de afaceri în domeniu atingând 3 miliarde de dolari pe an. Avantajele turnării cu model fuzibil: 1 - permite obținerea unor aerofolii goale, cu canale interne care asigură răcirea cu aer; 2 - elimină limitele de grăunți, permițând mărirea rezistenței la fluaj.

#### 5.7.1.1 Practica turnării cu model fuzibil: solidificarea direcțională

Procesul turnării cu model fuzibil ("cu ceară pierdută") implică următorii pași,

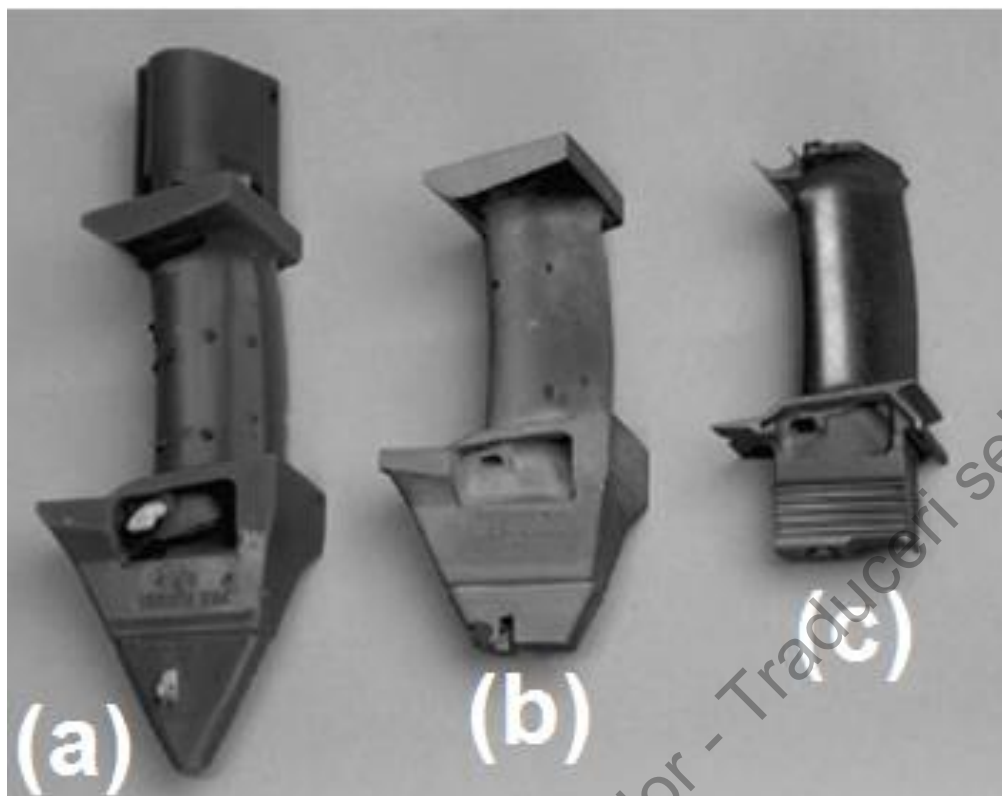
**Fig.5.29:**

- ❑ pregătirea modelului prin injectarea cerii într-o formă metalică;
- ❑ obținerea unui înveliș fuzibil prin înmuierea modelului de ceară într-o zgură ceramică, constând din agenți de legătură și amestecuri de silicat de zirconiu ( $\text{ZrSiO}_4$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) și silice ( $\text{SiO}_2$ ), urmată de stucarea cu particule mai mari din aceleași materiale (de 3-4 ori);
- ❑ coacerea forme pentru mărirea rezistenței: 1 - îndepărtarea cerii în aer cald; 2 - arderea;
- ❑ turnarea în vid la cca. 1550 °C;
- ❑ îndepărtarea învelișului fuzibil după terminarea solidificării și dizolvarea miezului prin mijloace chimice;
- ❑ finisarea (unele etape sunt surprinse în **Fig.5.30**).



**Fig.5.29 Ilustrarea diferitelor stagii ale procesului de turnare cu model fuzibil [3]**





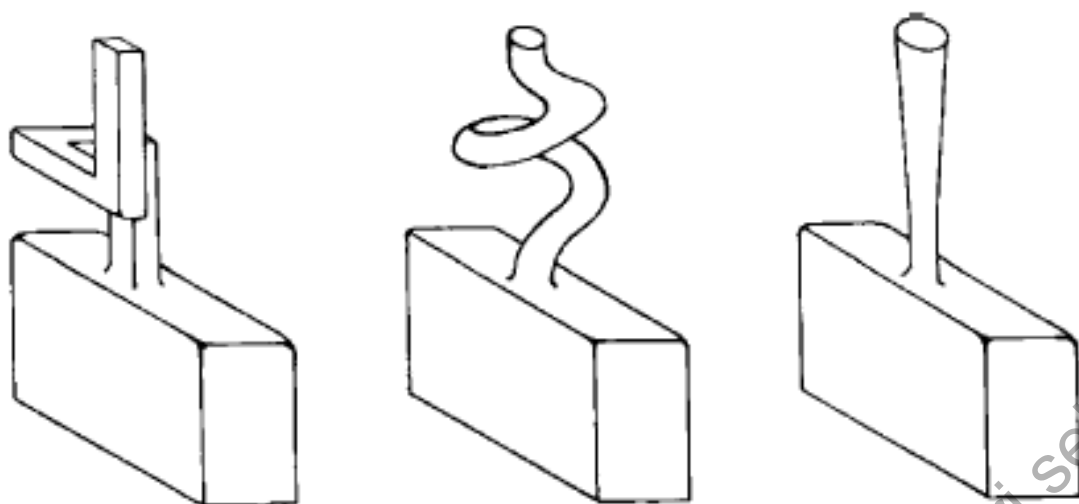
**Fig.5.30 Lama de turbină Trent 800 în diferite stagii de producție prin turnare cu model fuzibil: (a) model de ceară cu miez ceramic, pregătit să primească învelișul fuzibil; (b) piesă turnată, cu retasura îndepărtată; (c) lamă finisată, după prelucrare [3]**

La începuturile aplicării turnării cu model fuzibil, se obțineau piese turnate cu grăunți echiaxiali prin tehnica „power-down” care implică oprirea cuptorului după turnarea metalului lichid. Ulterior s-a constatat că pentru îmbunătățirea substanțială a proprietăților de fluaj trebuie să se utilizeze tehnica solidificării direcționale, dezvoltată în anii ‘70 de către *Versnyder et al.* la compania Pratt & Whitney. Prin această tehnică s-au obținut lame de turbină solidificate direcțional din superaliajul PWA1422, în anii ‘80.

După turnare, piesa este retrasă din cuptor, cu viteză controlată de ordinul câtorva cm/h, astfel încât interfața solid/ lichid se deplasează treptat, de-a lungul piesei, începând de la baza acesteia. În felul acesta se obțin grăunți columnari mari, alungați pe direcția tragerii, astfel încât să lipsească limitele transversale ale grăunților.

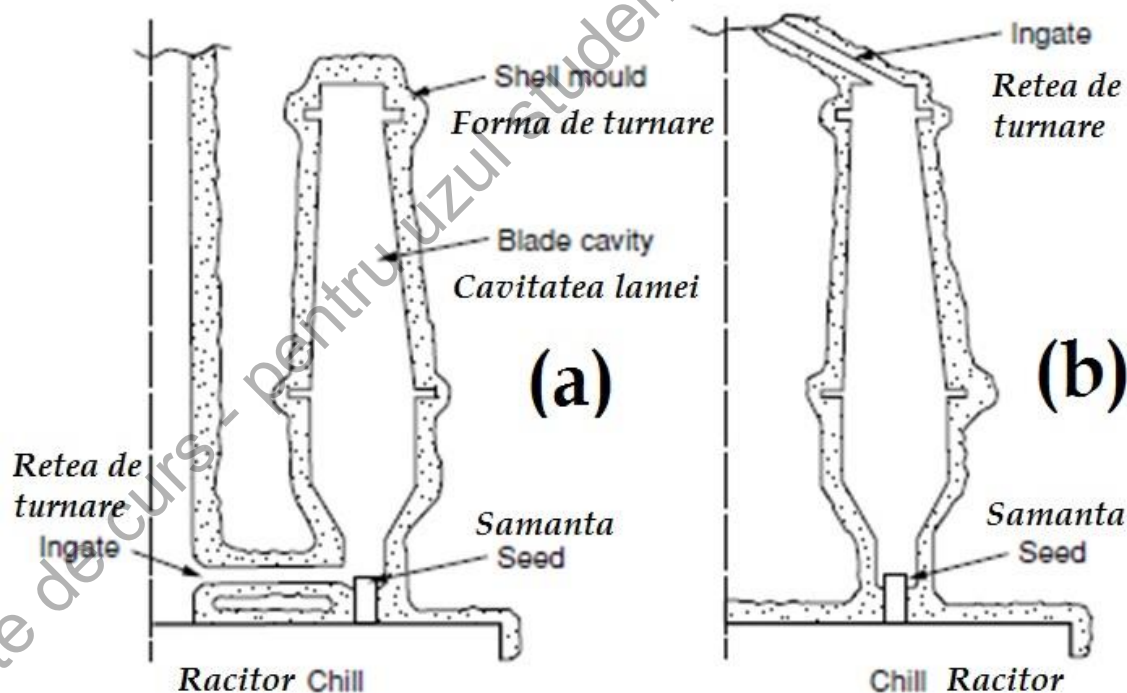
Într-o variantă de solidificare direcțională limitele de grăunți dispar complet. Această variantă implică introducerea unui „selector de grăunți”, **Fig.5.31**, la baza forme din ceară, care poate avea configurația unei spirale tip coadă de porc (En.: pig tail). Cum secțiunea selectorului are mărimea unui grăunte cristalin, la turnare doar un singur grăunte poate trece prin această cavitate și din acest motiv, după solidificare, se obține un monocristal.

O altă variantă a solidificării unidirecționale cu cristal port-amorsă presupune introducerea acestuia sub forma unei „semințe” la baza piesei turnate.



**Fig.5.31 Diferite modele de selectoare de grăunți, pentru producerea piese turnate cu model fuzibil sub formă de monocristale [3]**

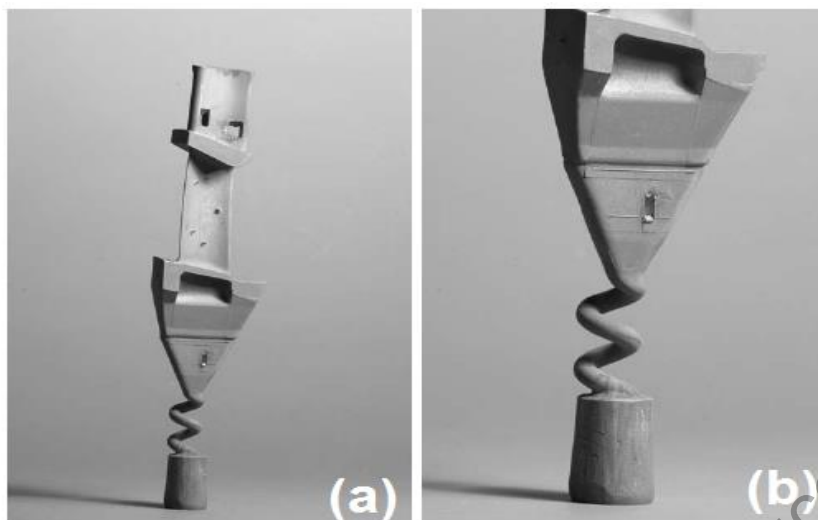
Condițiile de turnare trebuie astfel alese încât: 1 - cristalul port amorsă să nu fie complet topit iar 2 - orientarea sa să fie reprodusă de creșterea monocristalului. Două variante de turnare la care cristalul port-amorsă este introdus sub forma unei „semințe” la baza piesei turnate, sunt redată în **Fig.5.32**.



**Fig.5.32 Două variante prin care pot fi crescute lamele de turbină sub formă de monocristale, folosind tehnica prin însămânțare la baza formei: (a) metalul topit întră dintr-o lingotieră, prin rețeaua de turnare, în partea inferioară a formei; (b) lingotieră în partea superioară în așa-numita configurație „top-pouring” [3]**

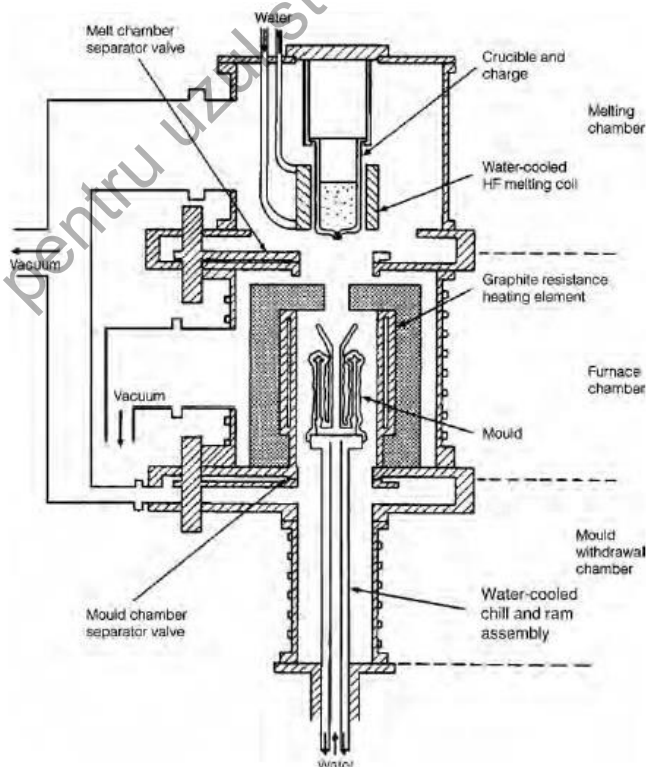
**Fig.5.33** redă o lamă de turbină de înaltă presiune în care se mai poate vedea selectorul de grăunți, cu forma sa tipică de coadă de porc. În detaliul bazei acesteia, se poate observa

structura columnară a grăunților în regiunea selectorului, Fig.5.33(b).



**Fig.5.33** Lamă de turbină Rolls-Royce Trent 800, de înaltă presiune: (a) formă finită după îndepărtarea învelișului fuzibil; (b) detaliu al maselotei cu selector de grăunți și formă în coadă de porc [3]

În cuptorul de producere a lamelor de turbină la Rolls-Royce, forma este așezată pe o placă  $\Phi 14$  cm, de răcire, din Cu și permite obținerea simultană a 5 lame de turbină de înaltă presiune pentru un motor de avion civil sau a 20 de lame mai mici de motor de elicopter, conform **Fig.5.34**.



**Fig.5.34** Ilustrare schematică a cuptorului de turnare cu model fuzibil utilizat de Rolls-Royce pentru obținerea de lame de turbină monocristaline [3]

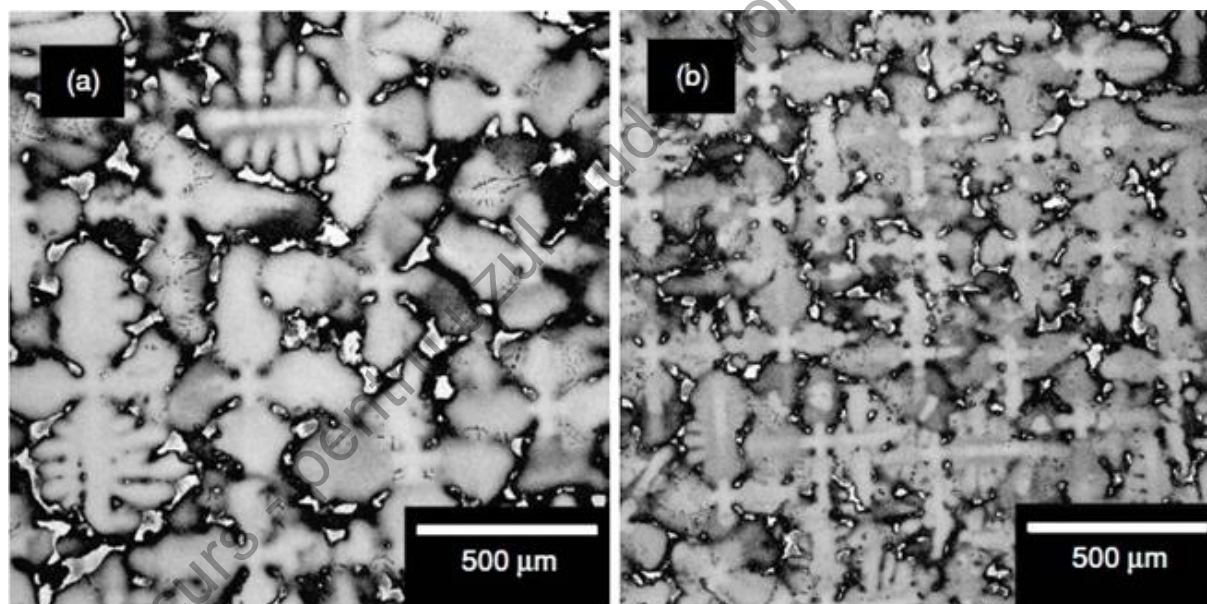
Umplerea formei se face de jos în sus, fiind utilizate de filtre ceramice integrale ce împiedică aspirarea particulelor ceramice în cavitățile lamelor, care sunt umplute în mod controlat.

Șarja are 5 kg fiind topită în 2 minute într-un cuptor de inducție de înaltă frecvență cu creuzet de unică folosință, din fibre refractare.

Cuptorul are o 1) cameră superioară de topire, 2) o cameră centrală care conține forma și 3) o cameră inferioară de retragere, izolate prin supape și vidate în mod individual.

După atingerea vidului corespunzător, forma este ridicată în camera centrală care este menținută deasupra temperaturii lichidus cu ajutorul unei rezistențe din grafit. Imediat după turnare forma este retrasă cu viteză controlată.

În practică se obține un gradient de 4000 K/m, ceea ce este suficient pentru a produce microstructuri de formă dendritică, cu distanțe între brațele primare de ordinul a 100-500  $\mu\text{m}$ , ilustrate în **Fig.5.35**. Timpul de răcire între temperaturile critice de 1400  $^{\circ}\text{C}$  și 1000  $^{\circ}\text{C}$  este de cca 20 minute.

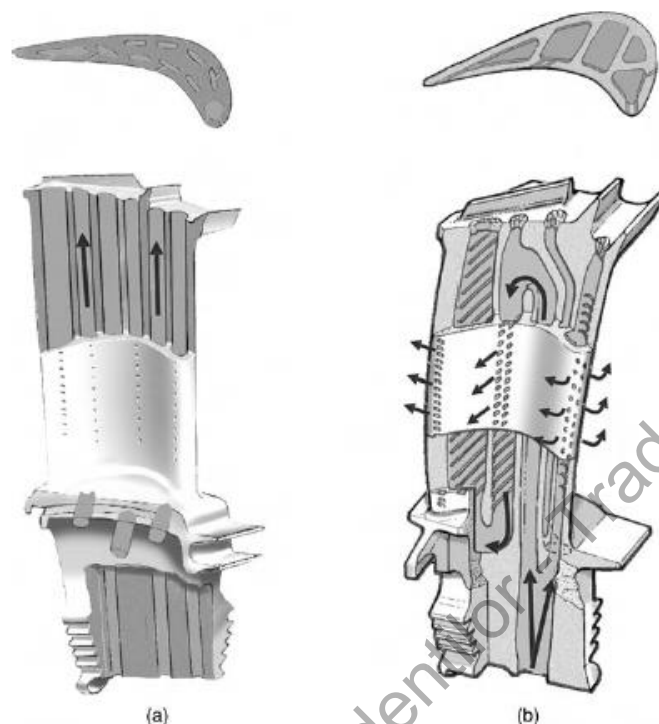


**Fig.5.35** Micrografii SEM ale microstructurii dendritice a unui superaliaj monocristalin obținut sub un gradient de răcire de 2,5mm/min: (a) în cuptor Bridgman convențional; (b) cu staniu lichid, ca agent de răcire, (LMC – Liquid Metal Cooling) [3]

Prin această metodă s-au putut turna lame de turbine cu modele complicate ale canalelor de răcire, care au putut evolua în mod semnificativ, de-a lungul timpului.

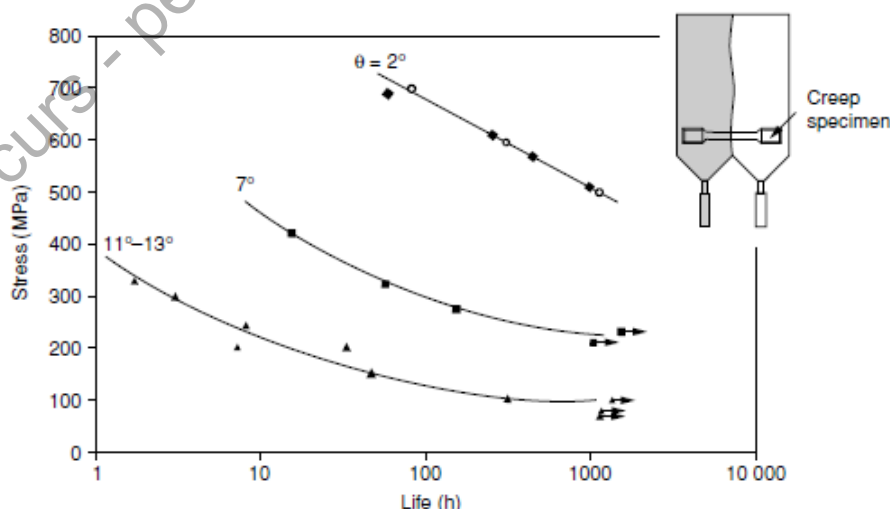
**Fig.5.36(a)** ilustrează configurațiile inițiale de răcire cu o singură trecere utilizate la lamele de turbină, extrudate și forjate echiaxial, ale motoarelor Rolls-Royce din anii '70. În interiorul lamei, aerul parcurgea un traseu relativ scurt, ceea ce limita potențialul său de absorbție a căldurii la contactul cu metalul. Ultima generație de lame de turbină utilizează o

configurație de răcire cu serpentină, cu treceri multiple, la care traseul aerului este considerabil mărit, ca în **Fig.5.36(b)**. În felul acesta, temperatura jetului de gaz de la intrarea în turbină a putut fi mărită cu cca, 250 °C.



**Fig.5.36** Ilustrare schematică a configurațiilor de răcire, cu găuri pentru răcirea filmului, utilizată pentru lamele de turbină: (a) răcire cu o singură trecere; (b) răcire cu serpentină cu treceri multiple [3]

Îmbunătățirea proprietăților de fluaj prin utilizarea structurilor columnare sugerează că limitele de grăunți sunt o sursă de deteriorare a proprietăților. **Fig.5.37** ilustrează un experiment efectuat pe superaliajul CMSX-4 monocristalin.

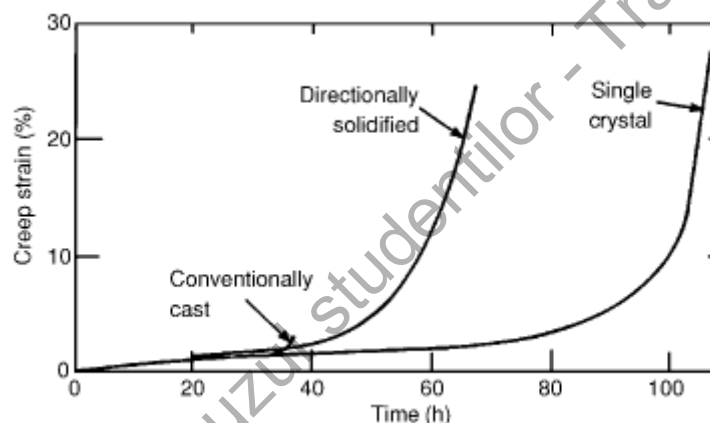


**Fig.5.9** Variația proprietăților de rupere la fluaj ale superaliajului CMSX-4 la 850 °C, măsurate pe probe cu o singură limită de grăunte de dezorientare introdusă,  $\theta$ . Se remarcă scăderea foarte puternică a rezistenței din cauza limitei de grăunți [3]



S-au turnat piese cu o singură limită între două monocristale care au crescut pe baza unor cristale port-amorsă cu orientări diferite. Proba de fluaj avea, prin urmare, o dezorientare stabilită,  $\theta$ , între cele două regiuni monocristaline diferite. S-a constatat că monocristalul perfect cu dezorientare  $\theta=0^\circ$ , supus la o tensiune de 300 MPa la 850 °C rezistă peste 10.000 de ore. O dezorientare  $\theta=7^\circ$  reduce limita de rupere la fluaj la 100 de ore. Atunci când dezorientarea crește peste  $10^\circ$ , atunci limita de fluaj scade la câteva ore. Deci este evident că rezistența la rupere prin fluaj depinde foarte mult de dezorientare. Din acest motiv au apărut superaliaje monocristaline „tolerante la limita de grăunți”.

Superaliaje monocristaline „tolerante la limita de grăunți” conțin elemente durificatoare ale limitelor de grăunți, cum ar fi carbonul și borul. **Fig.5.38** redă influența modului de turnare asupra limitei de rezistență la fluaj în cazul mărcii Mar-M200, unul dintre primele superaliaje obținute sub formă de monocristale.



**Fig.5.10** Evoluția în timp a deformației de fluaj a superaliajului Ma-M200 solicitat cu 206 MPa la 982 °C, în stările turnată convențional (cu grăunți echiaxiali), solidificată direcțional și respectiv monocristalină [3]

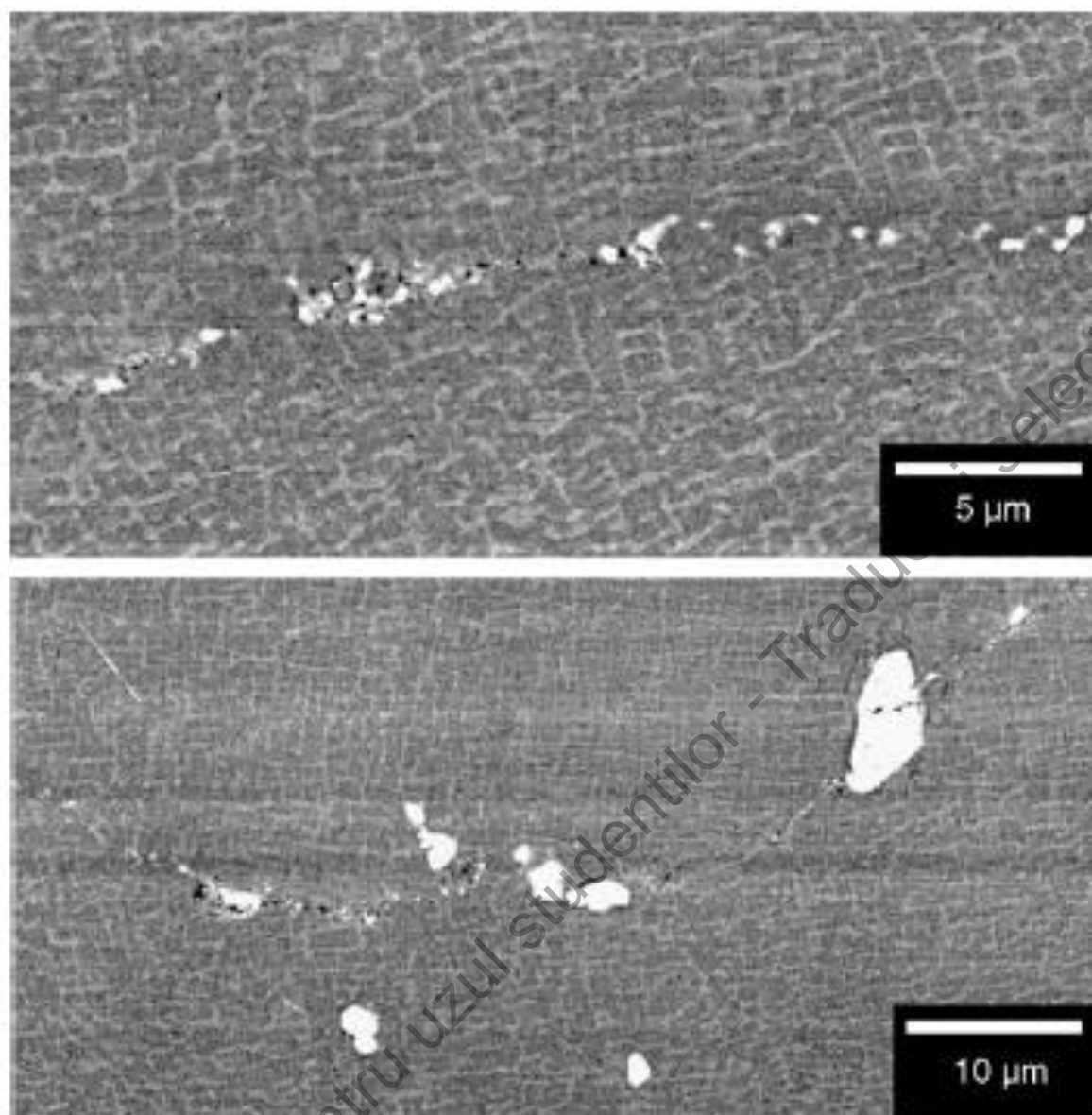
Se observă că, sub efectul unei sarcini aplicate de 206 MPa la 982 °C, trecerea de la turnarea convențională la solidificarea direcțională (însoțită de formarea grăunților columnari, fără limite transversale) mărește deformația de fluaj de la mai puțin de 5% la peste 25%.

Pe de altă parte, la trecerea de la solidificarea direcțională la monocristale, nu se constată creșteri ale deformației de fluaj însă durata de viață la fluaj crește de la cca. 70% la peste 100 de ore.

Prezența limitelor de grăunți duce la apariția golurilor și a cavitației în urma fluajului, după cum se observă în micrografiile SEM din **Fig.5.39**.

Atunci când s-au adăugat durificatori ai limitelor de grăunți se produce în mod obișnuit fisurarea precipitatelor sub formă de carburi și desprinderea acestora de pe limitele de grăunți.





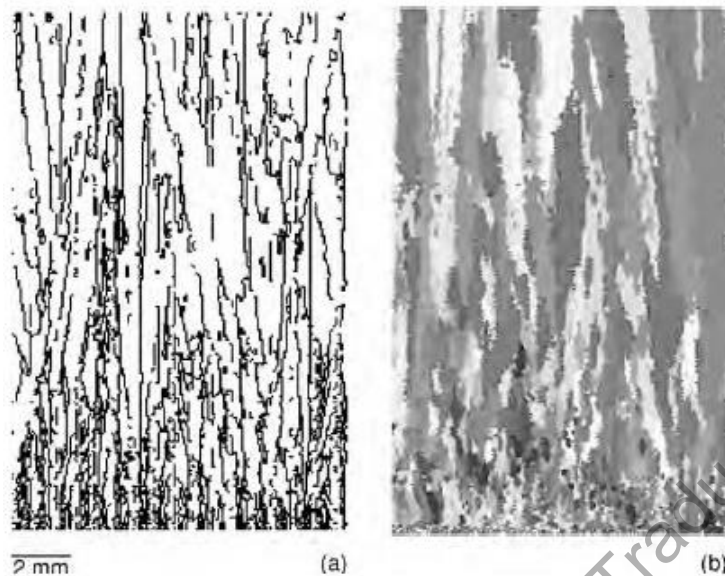
**Fig.5.39** Micrografii SEM ale limitelor de grăunți la superaliajul RR2072 solidificat direcțional, modificat cu 0,05 %C și 0,005 %B: (a) dezorientare  $18,8^\circ$ , după un fluaj de 64 ore (80 % din limita de fluaj); (b) dezorientare  $10,5^\circ$  după un fluaj de 100 ore (50 % din limita de fluaj) [3]

Dispariția limitelor de grăunți, ca urmare a utilizării unui selector de grăunți sau a unui cristal port-amorsă, exemplificată în **Fig.5.40**, face deosebit de importantă orientarea cristalografică a monocristalelor.

Direcția preferențială de creștere a nichelului și a superaliajelor pe bază de nichel (ca de altfel a tuturor aliajelor cfc) este  $\langle 001 \rangle$ . Din acest motiv, lamele de turbină au axa longitudinală apropiată de direcția  $\langle 001 \rangle$ . Textura apare ca urmare a creșterii competitive a dendritelor în selectorul de grăunți.

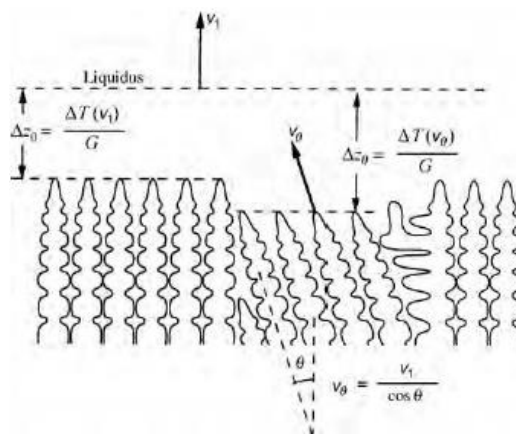
Germenii care se formează în vecinătatea blocului de răcire au orientări întâmplătoare dar după o creștere de numai 1mm apare o puternică textură  $\langle 001 \rangle$ . Acest efect apare din

cauză că dendritele cresc cu o viteză controlată de difuzia solventului deoarece faza solidă crește din cea lichidă cu o compoziție chimică diferită de aceasta.



**Fig.5.40** Structura de grăunte a unui cristal port-amorsă (starter block) al unei lame de turbină monocristalină din CMSX-4, blocul de răcire este în partea de jos iar direcția de creștere este în sus: (a) rezultatele calculelor teoretice bazate pe teoria transformărilor de fază; (b) analiză experimentală utilizând modelele EBSD de difracție de electroni retrodifuzati (electron backscatter diffraction) ale cristalului port-amorsă din Fig.5.33(b), confirmând textura  $\langle 001 \rangle$  [3]

Din această cauză subrăcirea de la vârful dendritei variază în același fel cu viteza de creștere a dendritei,  $v_1$ , măsurată de-a lungul gradientului de temperatură. Drept urmare, dendritele care sunt dezorientate cu unghiul  $\theta$ , față de cele perfect aliniat, trebuie să crească la o viteză mai mare ( $v_\theta > v_1$ ) și din acest motiv rămân în urma frontului de creștere. Această întârziere oferă ocazia brațelor secundare sau terțiare ale dendritelor corect aliniat ocazia să suprimă creșterea brațelor principale care sunt mai puțin corect aliniat, conform Fig.5.41.



**Fig.5.41** Ilustrarea procesului competitiv de creștere prin care dendritele dezorientate sunt blocate de către brațele secundare ale celor bine aliniat.  $G$  – gradient de temperatură [3]

Rezultatul este o reducere a numărului limitelor de grăunți și apariția unei puternice texturi orientate după  $\langle 001 \rangle$ .

### 5.7.1.2 Analiza transferului de căldură în timpul solidificării direcționale

În practică, solidificarea direcțională necesită un control atent al vitezei cu care este îndepărtată căldura din piesa turnată. Estimarea vitezei maxime de retragere pornește de la ipoteza că piesa turnată este o bară infinit-lungă care se deplasează cu viteza  $v$ . Temperatura sa scade de la temperatura cuptorului,  $T_1$ , până la cea a mediului ambiant,  $T_0$ , fluxul de căldură fiind unidirecțional de-a lungul direcției axiale, notată  $x$ , ca în Fig.5.42.

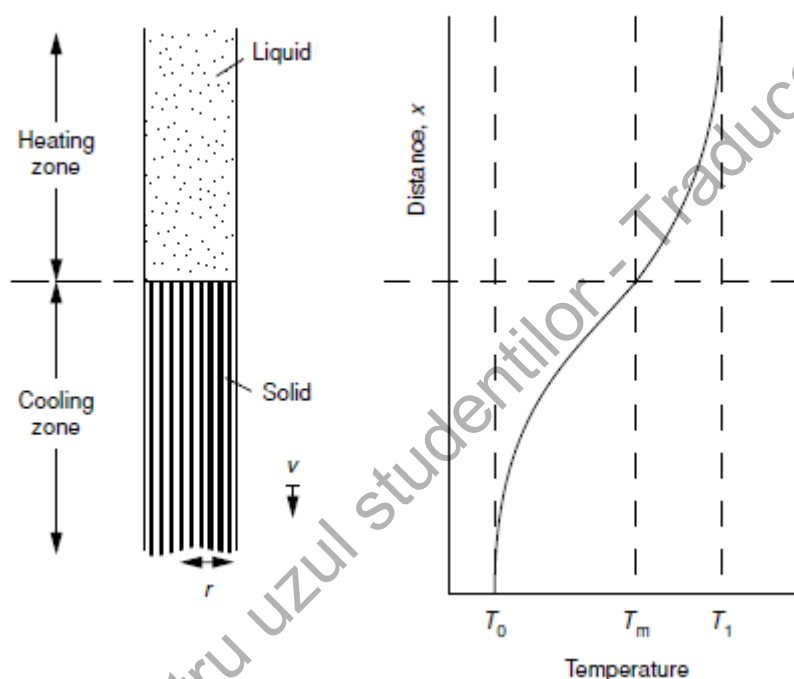


Fig.5.42 Solidificare direcțională a unei bare infinite care este crescută într-o cuvă semi-infinită plasată într-un cuptor semi-infinit, la o viteză care este în concordanță cu temperatura de la ieșirea cuptorului egală cu temperatura de topire [3]

Câmpul de temperatură  $T\{x\}$  atinge a stare stabilă ce satisface ecuația fluxului de căldură în interiorul zonei lichide aflată în mișcare:

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + vc \frac{\partial T}{\partial x} + \dot{Q} = 0 \quad (5.2)$$

unde  $\dot{Q}$  - viteza volumetrică locală de producere sau de îndepărtare a căldurii,  $c$  - căldura specifică volumetrică și  $k$  - conductivitatea termică.

La temperatura de topire, când  $T=T_m$  (de reținut că  $T_1 > T_m > T_0$ ) începe să fie degajată căldură latentă care trebuie îndepărtată. Pentru aceasta trebuie satisfăcute condițiile de limită pe interfața solid/ lichid:

$$k_s \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_s = k_l \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_l + Lv \quad (5.3)$$

unde  $L$  - căldura latentă volumetrică de topire, indicii referindu-se la solid și respectiv lichid. Pe de altă parte, căldura începe să fie îndepărtată cu viteza  $\mathbf{q} = \mathbf{h}_{\text{eff}}(\mathbf{T} - \mathbf{T}_0)$ , prin transfer de căldură pe interfețele care ies din cuptor,  $h_{\text{eff}}$  fiind coeficientul de transfer termic. În aceste condiții câmpul de temperatură este dat de:

$$T\{x\} = T_0 + (T_m - T_0)e^{\{\beta_s x\}}, x < 0 \quad (5.4)$$

și de:

$$T\{x\} = T_l + (T_l - T_m)e^{\{\beta_l x\}}, x > 0 \quad (5.5)$$

unde:

$$\beta_s = \left[ \frac{2h_{\text{eff}}}{k_s r} + \left( \frac{vc}{2k_s} \right)^2 \right] - \frac{vc}{k_s} \quad (5.6)$$

și

$$\beta_l = \frac{vc}{k_l} \quad (5.7)$$

Se consideră că tranziția de la mediul de încălzire la cel de răcire se produce brusc la  $x=0$ , conform Fig.5.42.

Pe baza ipotezelor de mai sus se poate determina viteza la care o piesă turnată poate fi îndepărtată din cuptor. Prin înlocuirea expresiilor gradientilor de temperatură pe interfața solid/ lichid în ecuația condițiilor de limită (5.3) se obține:

$$v = \frac{1}{c} \left( \frac{2h_{\text{eff}} k_s}{r} \right)^{1/2} \left( Z^{1/2} - Z^{-1/2} \right) \quad (5.8)$$

unde:

$$Z = \frac{L + c(T_1 - T_0)}{L + c(T_1 - T_m)} \quad (5.9)$$

Trebuie reținut că, dacă viteza de îndepărtare a formei este chiar și cu puțin mai mare decât această valoare, solidificarea nu va fi completă înainte ca piesa turnată să părăsească cuptorul. Dacă acest lucru se întâmplă, totuși, va apare un gradient de temperatură pe direcție radială care va da naștere unor defecte de turnare cum ar fi pistrii, prezențați pe larg în Fig.5.7 și secțiunea 5.7.1.3.

În practică,  $T_l = 1800\text{K}$ ;  $T_0 = 300\text{K}$ ;  $T_m = 1650\text{K}$ ;  $L = 2 \times 10^9 \text{J/m}^3$  iar  $c = 4 \times 10^6 \text{J/(m}^3 \text{K)}$ . În aceste condiții,  $Z \approx 3$  iar termenul din cea de-a doua paranteză din ecuația (5.8) devine  $2/\sqrt{3} \approx 1$ . Alte valori întâlnite în practică sunt  $h_{\text{eff}} = 50 \text{W/(m}^2 \text{K)}$ , la atingerea stării staționare,  $k_s = 15 \text{W/(mK)}$  și  $r = 0,02 \text{m}$ . Rezultă o viteză maximă estimativă de cca.  $0,1 \text{ mm/s}$  și un gradient de temperatură de aprox.  $75 \text{ K/cm}$ . În analiza de mai sus s-a considerat că nu există pierderi de căldură de la cuptor spre zona de răcire ceea ce este imposibil de obținut în practică.

Echilibrul dintre viteza de extragere a căldurii prin conducție, pe direcția axială a piesei turnate și viteza de pierdere prin radiație a căldurii pe direcție radială, prin suprafețele cilindrice curbe (reprezentate prin brațele dendritice) reprezintă condiția de bază pentru atingerea stării stabilizate. Cum acest echilibru nu se obține imediat, în momentul în care piesa turnată iese din cuptor, condițiile legate de primele stagii de solidificare direcțională sunt extrem de importante în procesele de creștere a monocristalelor, cum ar fi: 1 - creșterea competitivă a grăunților, 2 - dezvoltarea texturii și 3 - selecția grăunților.

La începutul solidificării direcționale pierderea de căldură se datorează **conducției** de la porțiunea solidificată a lingoului la piesa de răcire. Odată cu creșterea lungimii solidificate  $X$ , predominantă devine pierderea prin **radiație**. Fluxul de căldură  $q$  este dat de:

$$q = h_{eff}(T - T_0) = (h_c + h_R)(T - T_0) \quad (5.10)$$

unde  $h_{eff}$  este compus din 2 termeni  $h_c$  și  $h_R$ , corespunzători coeficienților de transfer prin conducție axială și respectiv prin radiația transversală, dați de:

$$h_c = \frac{k_s}{X} \quad (5.11)$$

și

$$h_R = \frac{\sigma(\epsilon T^4 - \alpha T_0^4)}{T - T_0} \quad (5.12)$$

în care  $\sigma$  - constanta Stefan,  $\epsilon$  - emisivitatea lingoului și  $\alpha$  - absorbția mediului.

Pentru determinarea lungimii lingoului care se solidifică înaintea atingerii stării stabilizate, se consideră  $\epsilon = \alpha = 0,45$ ;  $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ J}/(\text{m}^2 \text{ s K}^4)$ ;  $k_s = 16 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ ;  $T = 1500 \text{ K}$  și  $T_0 = 400 \text{ K}$ .

Cu aceste valori se obține  $h_R = 120 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  și  $h_c = 1600 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  iar cu ajutorul ecuației (5.11) rezultă  $X = k_s/h_c = 10^{-2} \text{ m} = 1 \text{ cm}$ . Deci până când lingoul solidificat atinge o lungime de 10 mm,  $h_c > h_R$  și starea stabilizată nu se poate atinge. Cu toate acestea, la  $X = 130 \text{ mm}$  cei doi coeficienți de transfer devin egali și starea stabilizată este instalată, eliminarea căldurii prin radiație, spre pereții răciți ai formei, devenind predominantă.

Efectele răcirii metalului lichid pot fi observate din ecuația (5.8) unde  $v \sim (r)^{-1/2}$ . Asta înseamnă că la turnarea pieselor cu secțiuni mari vor fi necesare viteze de solidificare foarte mici deci timpi de solidificare foarte mari. Utilizarea unor viteze foarte mici de extragere a piesei turnate nu este benefică din cauză că nu este economică și favorizează formarea defectelor ducând, *in extremis*, la apariția limitelor de grăunți.

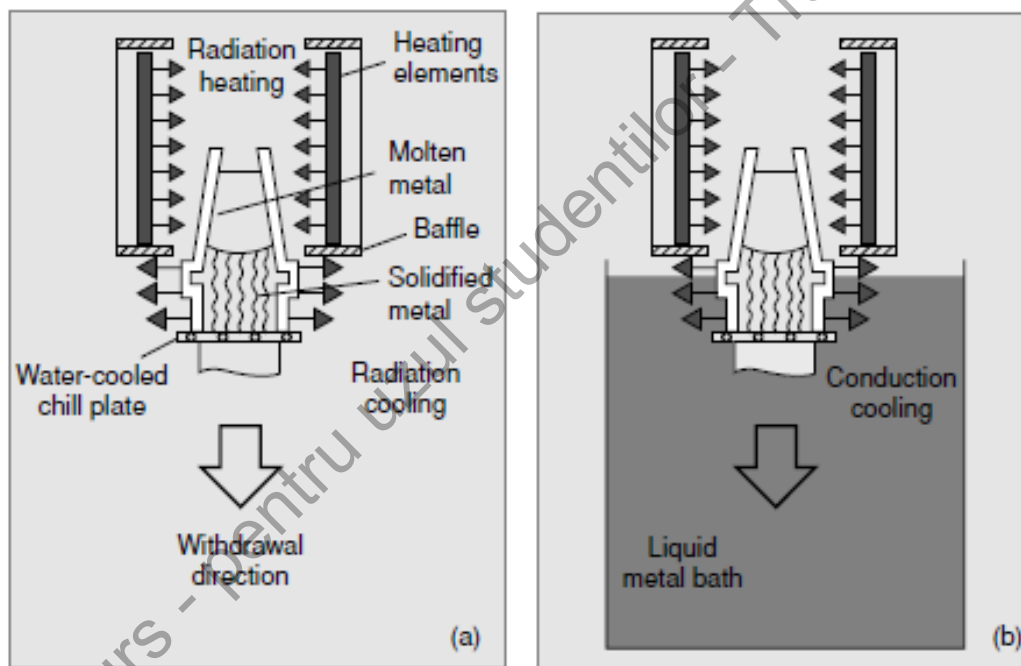
Astfel de probleme apar la turnarea lamelor de turbine de gaz industriale, utilizate la generarea electricității, care pot atinge până la 0,5 m lungime și mase peste 5 kg. Pentru

situații de acest gen au fost concepute metode mai eficiente de răcire a formei, pe măsură ce este extrasă din cuptor.

Se pornește de la ecuația (5.8) care arată că un coeficient mai mare de transfer de căldură,  $h_{eff}$ , duce la obținerea unei viteze mai mari de deplasare a formei,  $v$ , și implicit la un gradient de temperatură,  $G$ , mai mare. Pentru mărirea coeficientului de transfer de căldură s-a recurs la diverse tehnici:

1. pulverizarea de jeturi de apă;
2. răcirea în pat fluidizat;
3. răcirea cu amestecuri de Ar/ He;
4. răcirea cu metal lichid.

Dintre aceste tehnici de răcire, utilizarea metalului lichid (LMC = liquid metal cooling), ilustrată în **Fig.5.43** s-a dovedit a fi cea mai eficace.



**Fig.5.43 Ilustrare schematică a două dintre procesele de solidificare utilizate la turnare: (a) proces Bridgman de solidificare convențională cu mare viteză (HRS-high rate solidification); (b) proces de răcire a metalului lichid (LMC - liquid metal cooling) [3]**

Forma este imersată într-o baie de metal lichid pentru a mări viteza de transfer de căldură. Condiții impuse agentului de răcire sub formă de metal lichid:

- temperatură scăzută de topire;
- presiune de vapori scăzută;
- conductivitate termică ridicată;
- vâscozitate redusă;



- lipsa toxicității;
- cost scăzut.

Metalele care îndeplinesc cel mai bine condițiile de mai sus sunt Al și Sn, ale căror proprietăți sunt prezentate în **Tab.5.4**.

**Tab.5.4 Proprietăți fizice ale aluminiului și staniului, utile pentru procesul LMC**

| Proprietatea           | Unitate de măsură                | Aluminiu             | Staniu                |
|------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Temperatură de topire  | $^{\circ}\text{C}$               | 660                  | 232                   |
| Densitate              | $\text{kg/m}^3$                  | 2382                 | 6980                  |
| Căldură specifică      | $\text{kJ}/(\text{m}^3\text{K})$ | 2597                 | 1857                  |
| Conductivitate termică | $\text{W}/(\text{mK})$           | 104                  | 33,5                  |
| Difuzivitate termică   | $\text{m}^2/\text{s}$            | $40 \times 10^{-6}$  | $18 \times 10^{-6}$   |
| Căldură latentă        | $\text{kJ/m}^3$                  | 922000               | 419000                |
| Vâscozitate cinematică | $\text{m}^2/\text{s}$            | $6,3 \times 10^{-7}$ | $2,58 \times 10^{-7}$ |

Pentru a compara avantajele răcirii în aluminiu și respectiv în staniu topit, în cadrul procesului LMC, trebuie analizate rezistențele pe care le are de învins fluxul de căldură atunci când forma este imersată în metal lichid.

**La metoda Bridgman convențională**, Fig.5.43(a), se consideră coeficienții de transfer sus-amintiți:  $h_R = 120 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  și  $h_C = 1600 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . Dacă se toarnă lame de turbine industriale mari, trebuie luat în considerație și un coeficient de transfer al golului,  $h_{gap}$ , dintre metal și învelișul forme (cochilei). Se consideră  $h_{gap} = 250 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  iar coeficientul de transfer prin cochilă este  $h_{shell} = 125 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . Coeficientul de transfer efectiv va fi:

$$h_{eff}^{Bridgman} = \left[ \frac{1}{h_C} + \frac{1}{h_{gap}} + \frac{1}{h_{shell}} + \frac{1}{h_R} \right]^{-1} \quad (5.13)$$

cu care se obține valoarea de aprox. 47,7. Se consideră  $h_{eff} = 50 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ .

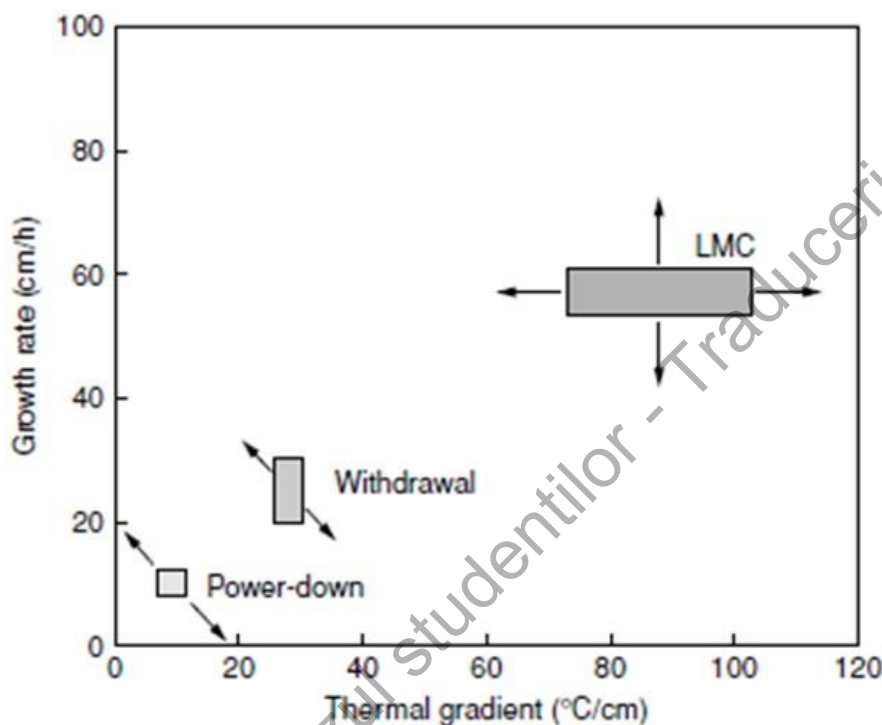
**La metoda LMC** coeficientul  $h_R$  nu mai are sens fiind înlocuit prin  $h_{LMC}$  care corespunde coeficientului de transfer al căldurii în metal lichid. Indiferent dacă este vorba despre Al sau Sn, vom avea  $h_{LMC} \gg h_R$  însă  $h_{LMC}$  are o contribuție neglijabilă la rezistența opusă fluxului de căldură:

$$h_{eff}^{LMC} = \left[ \frac{1}{h_C} + \frac{1}{h_{gap}} + \frac{1}{h_{shell}} \right]^{-1} \quad (5.14)$$

ceea ce duce la obținerea unei valori de aprox. 79,2. Se consideră  $h_{eff} = 80 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . În aceste condiții, vitezele nete de transfer termic sunt:  $60 \text{ kW}/(\text{m}^2)$  pentru aluminiu și  $90 \text{ kW}/(\text{m}^2)$  pentru staniu, ceea ce confirmă superioritatea Sn ca metal lichid de răcire.

**Fig.5.44** prezintă o comparație între vitezele de creștere ale procesului LMC și cele ale procesului de retragere a topiturii prin metoda Bridgman convențională și prin metoda de oprire a cuptorului (power down).

Se observă că, în comparație cu metoda Bridgman convențională, metoda LMC permite o creștere a gradientului termic de cca. 3 ori și o mărire a vitezei de creștere de aprox. 2 ori.



**Fig.5.44** Intervale de gradienti termici și de viteze de creștere pentru cele trei procese de solidificare utilizate la turnarea lamelor de turbine: 1) procesul de oprire a cuptorului; 2) procesul de extracție; prin metoda Birdgman convențională; (3) procesul de răcire a metalului lichid (Sn). Săgețile indică direcțiile în care se pot realiza ușor modificări ale condițiilor de prelucrare [3]

### 5.7.1.3 Formarea defectelor în timpul solidificării direcționale

Piese turnate, monocristaline, sunt supuse unor condiții foarte severe:

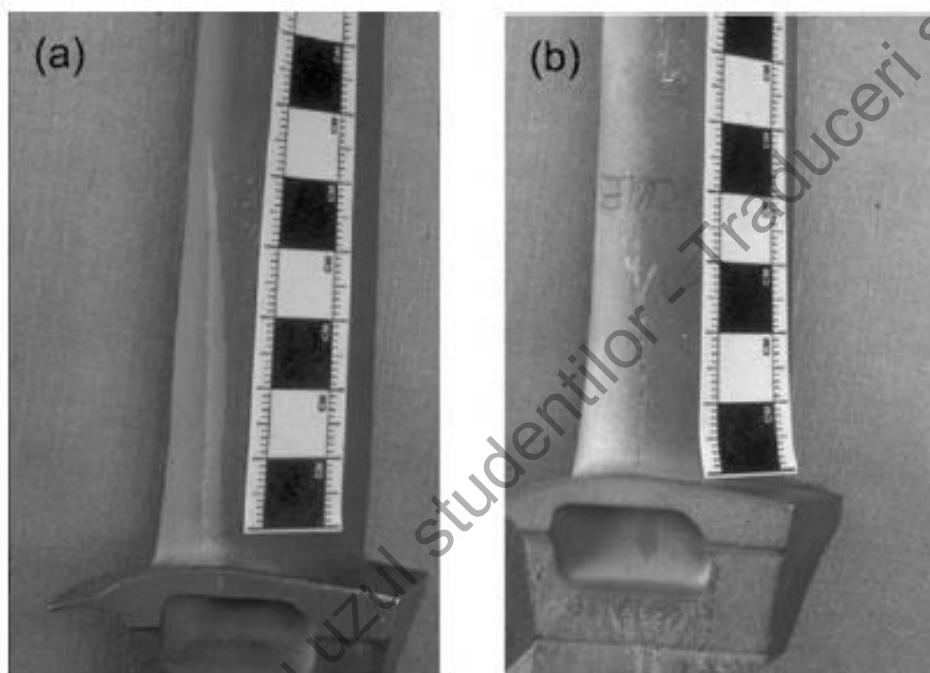
- lipsa limitelor de grăunți la unghiuri mari;
- lipsa abaterilor peste  $15^\circ$  de la orientarea axei piesei față de direcția cristalografică după  $\langle 001 \rangle$ ;
- evitarea recristalizării, sub efectul deformațiilor plastice produse de contracția metalului din jurul miezului ceramic, în timpul tratamentului de punere în soluție;
- toleranțele strânse impuse atât formei lamelor cât și grosimii pereților acestora;

- lipsa particulelor ceramice, antrenate de metalul lichid de pe forma de turnare (diminuează limita de rezistență la oboseală). **Tab.5.5** prezintă o statistică a defectelor observate timp de 6 luni, în superaliaje din cea de-a doua și cea de-a treia generație.

**Tab.5.5 Statistica defectelor pieselor turnate bi-cristaline într-o turnătorie comercială [3]**

| Lamă însămânțată turnată din superaliaje din cea de-a doua generație |                      | Lamă turnată din superaliaje din cea de-a treia generație |                      |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------|
| Defectul                                                             | Prezența după 6 luni | Defectul                                                  | Prezența după 6 luni |
| Orientarea                                                           | 8 %                  | Incluziuni                                                | 4,7 %                |
| Limitele de grăunți la unghiuri mari                                 | 5,8 %                | Limite de grăunți la unghiuri mari                        | 4,6 %                |
| Miez blocat                                                          | 3,1 %                | Spargerea miezului                                        | 3,5 %                |
| Recristalizare                                                       | 3,0 %                | Rădăcina peretelui                                        | 3,4 %                |
| Incluziuni                                                           | 2,3 %                | Pistrui                                                   | 2,2 %                |
| Forma de aerofolie                                                   | 2,3 %                | Forma de aerofolie                                        | 2,1 %                |
| Peretele aerofoliei                                                  | 2,2 %                | Fucționarea proastă a cuptorului                          | 2,0 %                |
| Fucționarea proasta a cuptorului                                     | 1,1 %                | Miez blocat                                               | 1,4 %                |
| <b>Total defecte</b>                                                 | <b>69 %</b>          | Recristalizare                                            | 1,1 %                |
|                                                                      |                      | <b>Total defecte</b>                                      | <b>67 %</b>          |

**Fig.5.45** prezintă macrografii ale unor piese turnate, cu defecte. Pistruii (segregații de tip canal) reprezintă un defect de turnare frecvent întâlnit la superaliajele din *cea de-a treia și din cea de-a patra generație*, care conțin Re, defect care depinde de compoziția chimică a materialului turnat. Pistruii sunt canale de grăunți echiaxiali, asociați cu eterogenități localizate ale compoziției chimice, care sunt caracteristici ale pieselor turnate monocristaline, în prezența unor gradienti de temperatură pe direcția radială. Localizarea pistruilor este întotdeauna în regiunile interdendritice de la nivelul distanțelor dintre brațele dendritice primare.



**Fig.5.45 Fotografii ale secțiunilor lamelor turnate ilustrând prezența defectelor: (a) limite de grăunți la unghiuri mari; (b) lanțurilor tip pistru [3]**

Analiza chimică a arătat că pistruii sunt bogați în elemente care partiționează în lichidul interdendritic, cum ar fi Al, Ti, Ta și Nb. **Fig. 5.46** prezintă a statistică a formării lanțurilor de pistru, întocmită în scopul identificării factorilor care favorizează apariția acestui defect. Fig.5.46 prezintă statistica formării pistruilor la peste 16 superaliaje diferite, turnate în probe cilindrice cu diametrele de 12,7; 15,9 și 19,0 mm, unele dopate intenționat cu carbon. Figura reprezintă numărul mediu de lanțuri de pistru care apar la suprafața probelor. S-au formulat următoarele observații:

- ☐ lanțurile devin mai frecvente, odată cu creșterea diametrului barelor turnate;
- ☐ numărul lanțurilor de pistru crește odată cu cantitatea de W+Re;
- ☐ adiția de carbon reduce tendința de formare a lanțurilor de pistru;

- ❑ există o distanță critică minimă, între brațele primare dendritice, sub care nu apar pistrui, conform Fig.5.47.

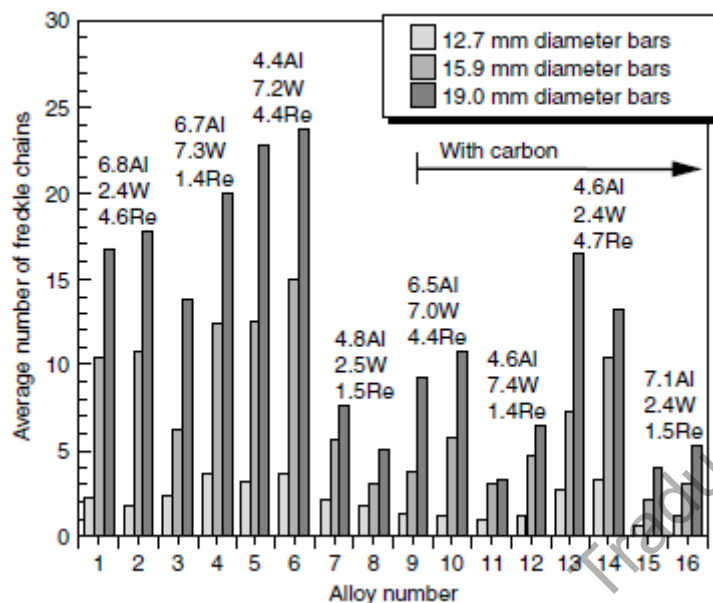


Fig.5.46 Statistica formării lanțurilor de pistrui în barele turnate de diverse diametre, din superaliaje de diverse compoziții care au în comun aprox. 6,1% Ta și 0,14% Hf [3]

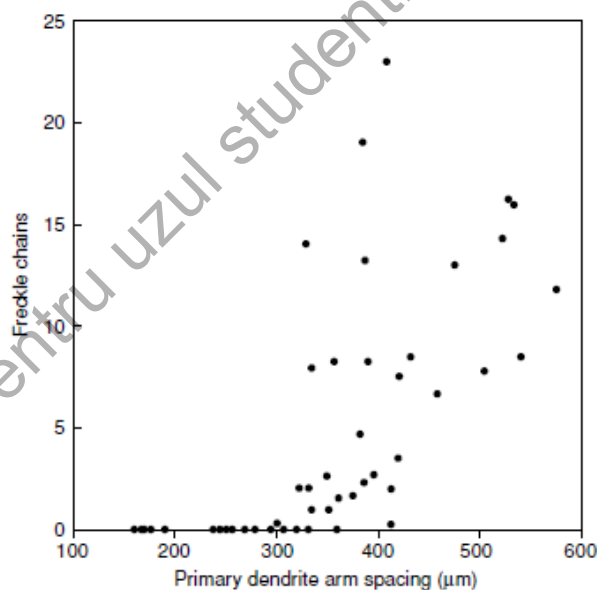
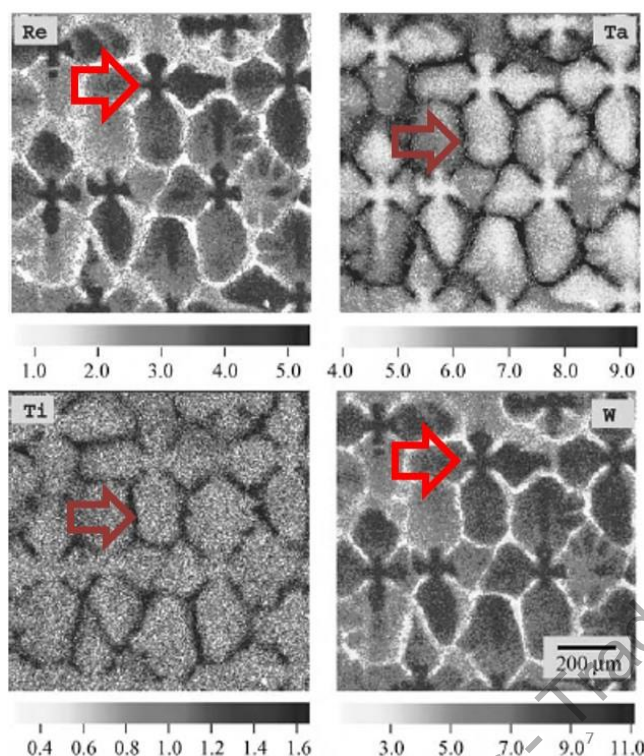


Fig.5.47 Dependența numărului de lanțuri de pistrui de distanța dintre brațele dendritice. Se observă că distanța critică minimă este ~300μm [3]

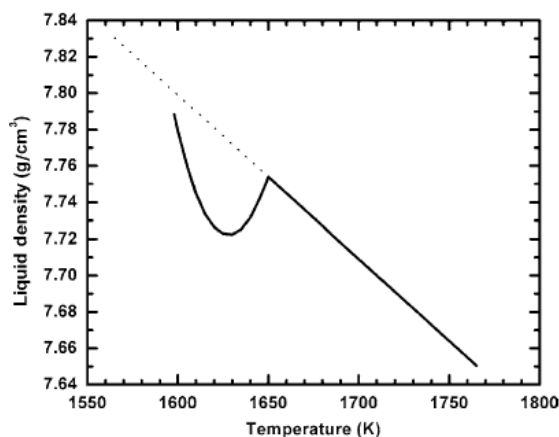
Se consideră că elementele de aliere pot partiționa fie în regiunile interdendritice fie în dendritele propriu-zise.

Cu ajutorul microanalizei cu sondă electronică (EPMA = electron probe micro-analysis) s-a observat că Re și W segregă în miezul dendritei și că Al, Ti și Ta partiționează în regiunile interdendritice, conform Fig.5.48.



**Fig.5.48** Imagini de micro-analiză cu sondă electronică a secțiunii transversale a structurii turnate a super-aliajului CMSX-4, care confirmă distribuția W și Re în miezul dendritic și a Ti și Ta în regiunile interdendritice [3]

Alte elemente, ca Cr, Co și Ru, s-au dovedit a fi neutre din punct de vedere al partiționării. Concluziile sunt că probabilitatea de formare a pistriurilor este maximă atunci când există cantități mari de elemente grele (cum ar fi Re și W) deoarece lichidul din regiunea interdendritică partiționează și devine sărac în aceste elemente care segregă în centrul dendritelor și este minimă atunci când distanța dintre brațele dendritice primare este redusă. Variația densității fazei lichidă în funcție de temperatură, din **Fig.5.49**, arată o diferență clară, sub temperatura de topire de 1650 K, între densitatea lichidului partiționat și cea a lichidului nepartiționat (linie punctată).



**Fig.5.49** Variația densității cu temperatura a superaliajului CMSX-4 lichid. Linia punctată corespunde lichidului nepartiționat iar cea continuă lichidului partiționat [3]



Forța motrice a formării pistruiilor este diferența dintre cele două densități: la cca. 20 grd sub 1650 K probabilitatea formării pistruiilor este maximă.

#### 5.7.1.4 Influența condițiilor de prelucrare asupra dimensiunii structurii dendritice

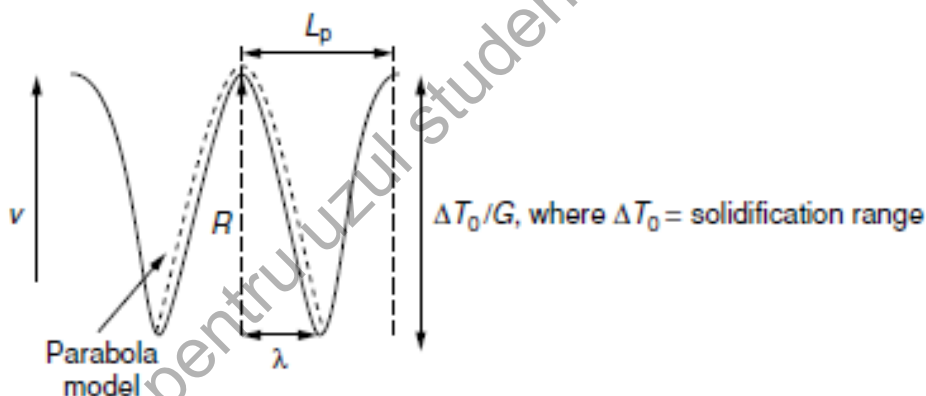
S-a arătat că gradientul de temperatură,  $G$  și viteza de retragere a probei,  $v$ , sunt parametrii care influențează în mod direct structura dendritică formată la solidificarea direcțională.

În continuare se estimează dependența distanței dintre brațele dendritice,  $L_p$  și parametrii  $G$  și  $v$ .

Fie  $\Delta T_0$  - intervalul termic de solidificare.

Dacă se consideră o diagrama de fază binară, cu o curbă lichidus de pantă  $m$  și un coeficient de partiționare lichid/ solid  $k$ , se poate demonstra că  $\Delta T_0 = mc_0(k-1)$ , unde  $c_0$  este compoziția chimică a aliajului luat în considerație.

Geometria structurii dendritice ilustrată în **Fig.5.50** presupune că dendritele au la vârf o rază de curbură  $R$  și sunt distanțate cu  $L_p$ . Înălțimea medie a trunchiurilor dendritice este  $\Delta T_0/G$  iar grosimea la rădăcină este  $2\lambda \approx L_p$ .



**Fig.5.50 Ilustrare schematică a geometriei structurii dendritice în stare stabilă: distanța dintre brațele primare este  $L_p$  iar axele majore și minore ale paraboloidului de revoluție care aproximează brațele dendritice sunt  $\Delta T_0 / G$  și respectiv  $\lambda = L_p / 2$ , unde  $\Delta T_0$  este intervalul de solidificare iar  $G$  gradientul de temperatură [3]**

La atingerea stării de echilibru, dendrita suferă o mișcare de translație cu viteza  $v$ , timp în care forma sa este invariantă. Într-o primă aproximație, forma dendritei este asociată cu o parabolă și raza la vârf este  $R = \lambda^2 / (\Delta T_0 / G)$ . Gradul de subrăcire  $\Delta T$  are 2 termeni:  $\Delta T_{sol}$  - provenit din partiționarea solvitului și  $\Delta T_{curv}$  - datorat reducerii energiei libere Gibbs. Considerând că, pentru o suprasaturare  $\Omega$  foarte mică,  $\Delta T_{sol} \approx mc_0\Omega(1-k)$  se obține:

$$\Delta T = \Delta T_{sol} + \Delta T_{curv} = mc_0\Omega(1-k) + \frac{2\theta}{R} \quad (5.15)$$

unde  $\theta$  este coeficientul Gibbs. Considerând creșterea unei dendrite izolate drept formarea unui cilindru cu vârf semisferic, suprasaturarea este dată de  $\Omega = Rv/D$ , unde  $D$  este coeficientul de difuzie al solvitului în lichidul din fața frontului de solidificare. Substituind  $R = \lambda^2 G / \Delta T_0$ , se obține:

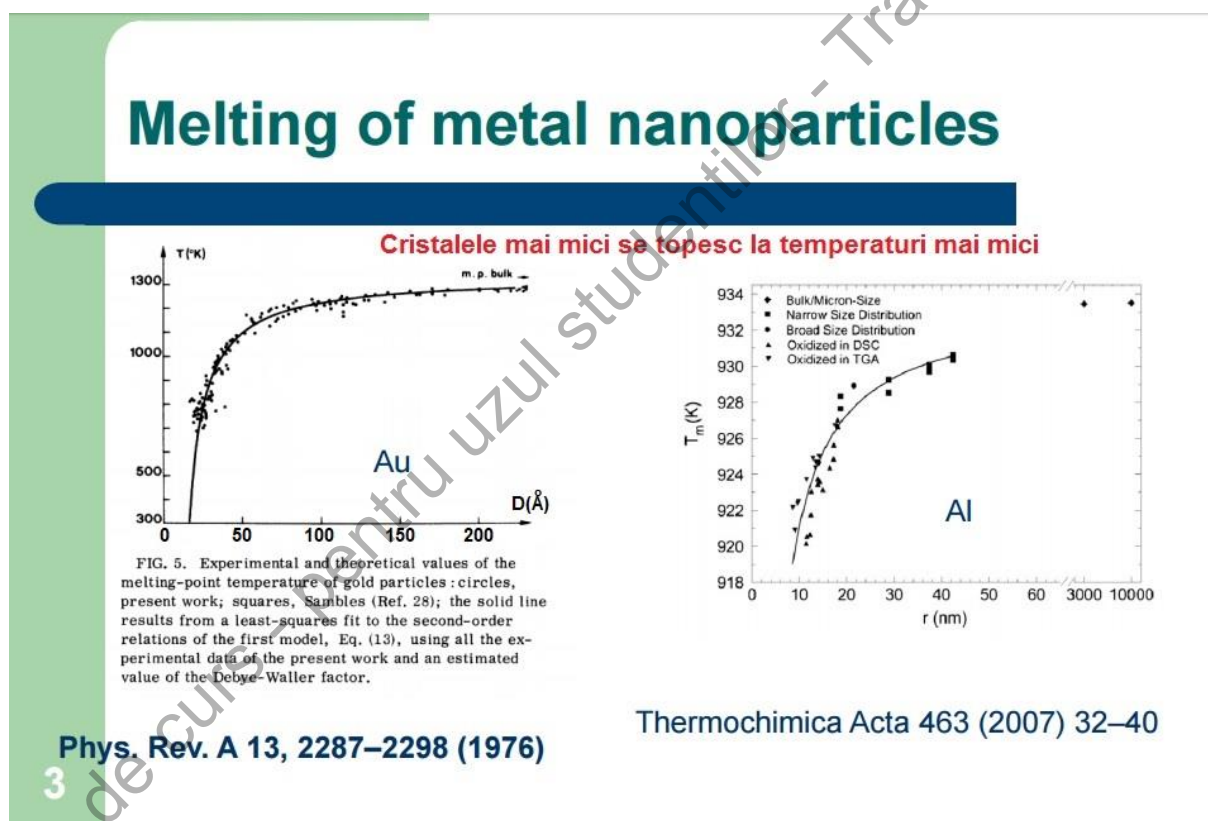
$$\Delta T = mc_0(1-k) \left( \frac{v}{2D} \right) \left( \frac{\lambda^2 G}{\Delta T_0} \right) + \frac{2\theta \Delta T_0}{\lambda^2 G} \quad (5.16)$$

care reprezintă dependența gradului de subrăcire de 3 variabile:  $\lambda = L_p/2$ ,  $G$  și  $v$ . Considerând condiția de limită conform căreia creșterea se produce pentru acele raze dendritice  $\lambda$  care minimizează  $\Delta T$  sau care maximizează  $v$ , din condiția  $\frac{\partial \Delta T}{\partial \lambda} = 0$ , rezultă:

$$vG^2\lambda^4 = 4\theta Dmc_0(1-k) \quad (5.17)$$

Considerând  $\lambda = L_p/2$ , rezultă:

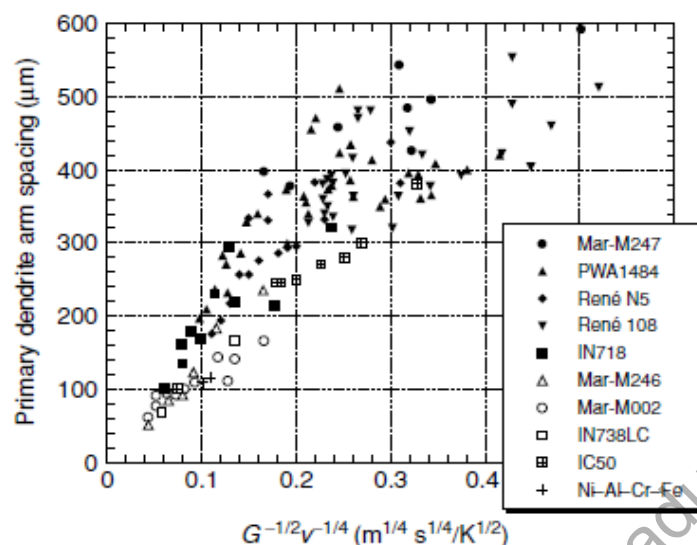
$$vG^2L_p^4 = 64\theta Dmc_0(1-k) \quad (5.18)$$



**Fig.5.51 Topirea nanoparticulelor de metal**

Este de așteptat ca termenul din partea dreaptă să fie invariant, pentru orice sistem de aliaje. Asta înseamnă că  $vG^2L_p^4 = \text{ct.}$ , deci  $L_p$  este proporțional cu  $G^{-1/2}v^{-1/4}$ , ceea ce înseamnă că gradul de subrăcire  $G$  are o influență mai puternică asupra distanței dintre brațele dendritice,  $\lambda$  decât  $v$ , conform **Fig.5.52**.

Concordața dintre datele experimentale și teorie confirmă ipoteza condițiilor de limită pe care s-a bazat această teorie.



**Fig.5.52** Variația distanței dintre brațele dendritice în funcție de  $G^{-1/2}v^{-1/4}$  pentru mai multe superaliaje comerciale.  $G$  - gradient de temperatură;  $v$  - viteză de retragere a formei [3]

### 5.7.2 Optimizarea chimiei superaliajelor monocristaline

De când au apărut primele superaliaje monocristaline, compoziția chimică a acestora a fost optimizată pentru îmbunătățirea proprietăților. Astfel, s-a format o imagine clară asupra rolului jucat de diverse elemente de aliere asupra anumitor proprietăți ale superaliajelor. Au rezultat patru generații de superaliaje monocristaline, cu compozițiile chimice date în **Tab.5.6-5.9**.

**Tab. 5.6** Compoziții chimice ale unor superaliaje monocristaline din prima generație (%m) [3]

| Aliaj      | Cr  | Co  | Mo   | W    | Al   | Ti  | Ta   | Nb  | V | Hf  | Ni   | Densitatea, g/cm <sup>3</sup> |
|------------|-----|-----|------|------|------|-----|------|-----|---|-----|------|-------------------------------|
| Nasair 100 | 9   | -   | 1    | 10,5 | 5,75 | 1,2 | 3,3  | -   | - | -   | Rest | 8,54                          |
| CMSX-2     | 8   | 4,6 | 0,6  | 8    | 5,6  | 1   | 6    | -   | - | -   | Rest | 8,60                          |
| CMSX-6     | 9,8 | 5   | 3    | -    | 4,8  | 4,7 | 2    | -   | - | 0,1 | Rest | 7,98                          |
| PWA1480    | 10  | 5   | -    | 4    | 5    | 1,5 | 12   | -   | - | -   | Rest | 8,7                           |
| SRR99      | 8   | 5   | -    | 10   | 5,5  | 2,2 | 3    | -   | - | -   | Rest | 8,56                          |
| RR2000     | 10  | 15  | 3    | -    | 5,5  | 4   | -    | -   | 1 | -   | Rest | 7,87                          |
| Rene N4    | 9   | 8   | 2    | 6    | 3,7  | 4,2 | 4    | 0,5 | - | -   | Rest | 8,56                          |
| AM1        | 7,8 | 6,5 | 2    | 5,7  | 5,2  | 1,1 | 7,9  | -   | - | -   | Rest | 8,6                           |
| AM3        | 8   | 5,5 | 2,25 | 5    | 6    | 2   | 3,5  | -   | - | -   | Rest | 8,25                          |
| TMS-6      | 9,2 | -   | -    | 8,7  | 5,3  | -   | 10,4 | -   | - | -   | Rest | 8,9                           |
| TMS-12     | 6,6 | -   | -    | 12,8 | 5,2  | -   | 7,7  | -   | - | -   | Rest | 9,07                          |

**Tab. 5.7 Compoziții chimice ale unor superaliaje monocristaline din cea de-a doua generație (%m) [3]**

| Aliaj   | Cr  | Co  | Mo  | Re  | W   | Al  | Ti  | Ta  | Nb | Hf  | Ni   | Densitatea, g/cm <sup>3</sup> |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|------|-------------------------------|
| CMSX-4  | 6,5 | 9   | 0,6 | 3   | 5,6 | 6   | 1   | 6,5 | -  | 0,1 | Rest | 8,70                          |
| PWA1484 | 5   | 10  | 2   | 3   | 5   | 6   | -   | 8,7 | -  | 0,1 | Rest | 8,95                          |
| Rene N5 | 7   | 8   | 2   | 3   | 3,7 | 5   | -   | 7   | -  | 0,2 | Rest | 8,70                          |
| MC2     | 8   | 5   | 2   | -   | 5,2 | 8   | 1,5 | 6   | -  | -   | Rest | 8,63                          |
| TMS-82+ | 4,9 | 7,8 | 1,9 | 2,4 | 5,2 | 8,7 | 0,5 | 6   | -  | 0,1 | Rest | 8,93                          |

**Tab. 5.8 Compoziții chimice ale unor superaliaje monocristaline din cea de-a treia generație (%m) [3]**

| Aliaj   | Cr  | Co   | Mo  | Re  | W | Al   | Ti  | Ta  | Nb  | Hf   | Alte elemente           | Ni   | Densitatea, g/cm <sup>3</sup> |
|---------|-----|------|-----|-----|---|------|-----|-----|-----|------|-------------------------|------|-------------------------------|
| CMSX-10 | 2   | 3    | 0,4 | 6   | 5 | 5,7  | 0,2 | 8   | 0,1 | 0,03 | -                       | Rest | 9,05                          |
| Rene N5 | 4,2 | 12,5 | 1,4 | 5,4 | 6 | 5,75 | -   | 7,2 | -   | 0,15 | 0,05C; 0,004B;<br>0,01Y | Rest | 8,97                          |
| TMS-75  | 3   | 12   | 2   | 5   | 6 | 6    | -   | 6   | -   | 0,1  | -                       | Rest | 8,89                          |

**Tab. 5.9 Compoziții chimice ale unor superaliaje monocristaline din cea de-a patra generație (%m) [3]**

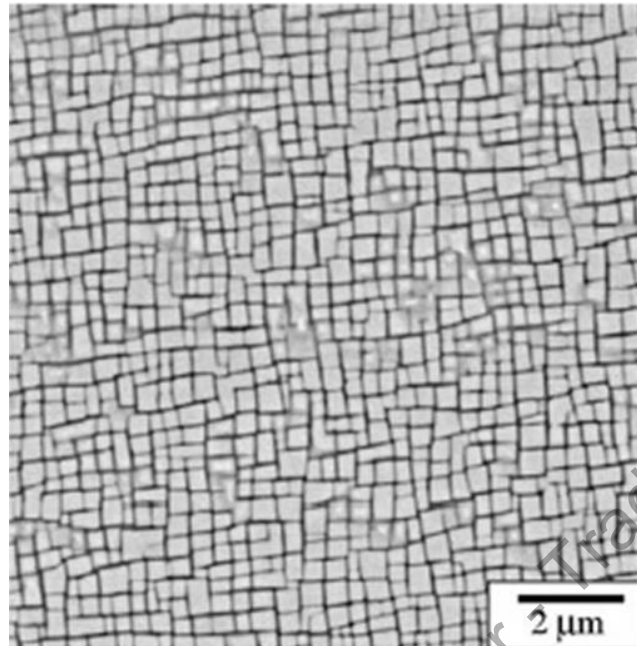
| Aliaj      | Cr  | Co   | Mo  | Re   | Ru  | W   | Al   | Ti  | Ta   | Hf   | Alte elemente | Ni   | Densitatea, g/cm <sup>3</sup> |
|------------|-----|------|-----|------|-----|-----|------|-----|------|------|---------------|------|-------------------------------|
| MC-NG      | 4   | <0,2 | 1   | 4    | 4   | 5   | 6,0  | 0,5 | 5    | 0,1  | -             | Rest | 8,75                          |
| MX4/PW1497 | 2   | 16,5 | 2,0 | 5,95 | 3   | 6   | 5,55 | -   | 8,25 | 0,15 | 0,03C; 0,004B | Rest | 9,20                          |
| TMS-138    | 2,8 | 5,8  | 2,9 | 5,1  | 1,9 | 6,1 | 5,8  | -   | 5,6  | 0,05 | -             | Rest | 8,95                          |
| TMS-162    | 2,9 | 5,8  | 3,9 | 4,9  | 6   | 5,8 | 5,8  | -   | 5,6  | 0,09 | -             | Rest | 9,04                          |

Odată cu evoluția superaliajelor, prin apariția generațiilor de rang superior, a crescut cantitatea de Re și s-au diminuat conținuturile de Ti, și Mo. În timpul dezvoltării superaliajelor s-au luat în considerare 4 linii directoare:

- să se utilizeze cantități de Al, Ti și Ta care să asigure proporții de cca. 70% fază  $\gamma'$ ;
- compoziția chimică trebuie să reducă nepotrivirea rețelelor  $\gamma/\gamma'$ , astfel încât energia de pe interfața  $\gamma/\gamma'$  să fie minimizată și creșterea fazei  $\gamma'$  să fie limitată;
- concentrațiile de Re, W, Ta și Ru, care induc rezistență la fluaj, nu trebuie să favorizeze precipitarea fazelor topologic-compacte;
- compoziția chimică trebuie să asigure evitarea degradării superficiale în urma expunerii la căldură și la gazele de ardere.

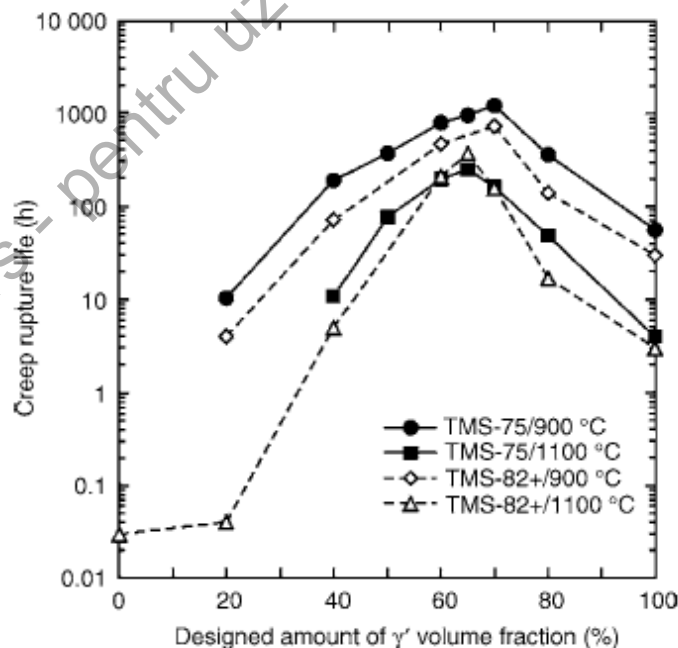
**A. Obținerea unei cantități de cca. 70 % fază  $\gamma'$**  constituie o cerință impusă de necesitatea măririi rezistenței la fluaj. Aceasta se întâmplă deoarece fluajul se produce cu precădere în canalele de fază  $\gamma$ , aflate între precipitatele de fază  $\gamma'$ . Deci cantitatea de fază  $\gamma$  trebuie redusă.

Microstructura optimă a unui superaliaj monocristalin constă din multe particule fine de fază  $\gamma'$  separate de straturi foarte fine de matrice  $\gamma$ , ca în **Fig.5.53**.



**Fig.5.53** Micrografie SEM a microstructurii  $\gamma/\gamma'$  a superaliajului monocristalin CMSX-4 de cea de-a doua generație [3]

Datele experimentale au arătat că proprietățile de rezistență la fluaj nu cresc continuu odată cu creșterea cantității de fază  $\gamma'$ . **Fig.5.54** prezintă atingerea duratei maxime de rezistență la fluaj pentru o fracțiune de fază  $\gamma'$  de 70%.



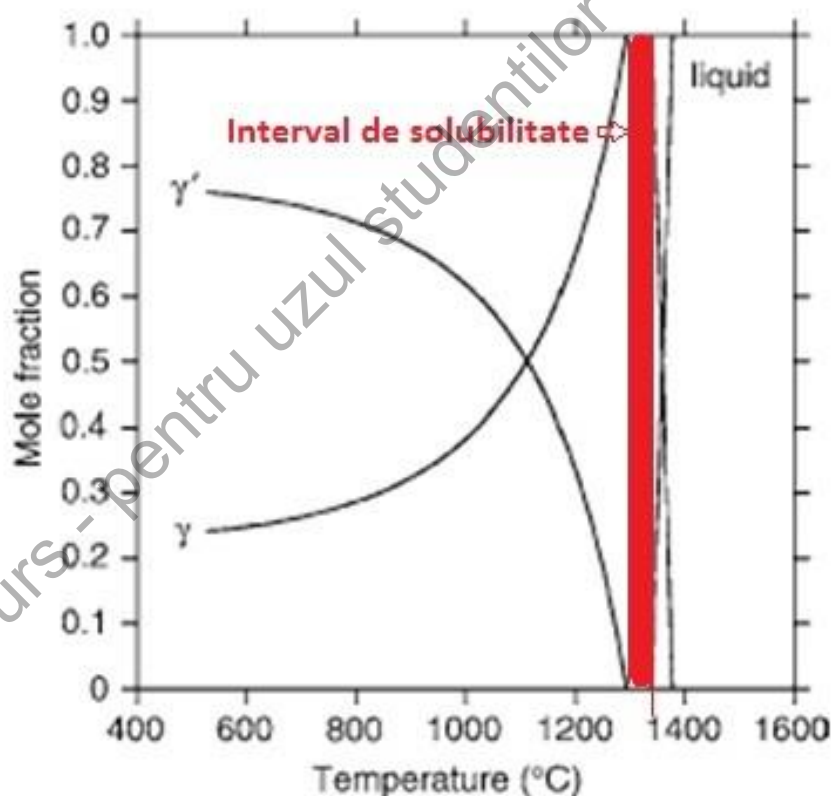
**Fig.5.54** Variația duratelor de rezistență la fluaj a superaliajelor TMS-75 și TMS-82+ monocristaline, în funcție de cantitatea de fază  $\gamma'$ . Durata cea mai mare s-a obținut atunci când fracțiunea de  $\gamma'$  este de cca. 70% [3]

Trebuie reținut că, deși rezistența la fluaj a fazei  $\gamma'$  este superioară celei prezentate de faza  $\gamma$ , microstructurile care conțin amestecuri de  $\gamma$  și  $\gamma'$  se comportă cel mai bine la fluaj.

Deci raportul dintre elementele formatoare de fază  $\gamma$  și cele formatore de fază  $\gamma'$  trebuie foarte bine ales, astfel încât fracțiunea de fază  $\gamma'$  să fie optimă.

Pentru punerea în soluție, înaintea formării fazei  $\gamma'$ , trebuie să existe un interval de solubilitate totală,  $\Delta T$ , în care să nu existe decât faza  $\gamma$ . Dacă această condiție nu este respectată, tratamentul de punere în soluție nu va fi însoțit de dizolvarea microsegregațiilor reziduale și a amestecurilor eutectice.

De exemplu, punerea în soluție a superaliajului CMSX-4 implică: 1 - încălzirea timp de 8 ore la 1314 °C, 2 - o îmbătrânire primară, timp de 4 ore, la 1140 °C, urmată de 3 - îmbătrânire secundară, timp de 16 ore la 870 °C. **Fig.5.55** prezintă o simulare a stabilității superaliajului CMSX-4 într-un interval termic din vecinătatea temperaturii de topire. Intervalul de solubilitate este de cca. 50 °C.



**Fig.5.55** Variația fracțiunii de lichid și de fază  $\gamma$  și  $\gamma'$ , odată cu temperatura, pentru superaliajul CMSX-4 monocristalin. Intervalul de punere în soluție este între 1300 °C și 1350 °C [3]

Odată cu creșterea fracțiunii de fază  $\gamma'$ , este de așteptat ca intervalul de solubilitate să scadă, deci tratamentul termic al superaliajelor cu rezistență mai mare este foarte dificil iar pentru generațiile trei și patru, durează mult mai mult timp.



**B. Minimizarea nepotrivirii rețelei** este dată de:

$$\delta = 2 \times \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \quad (5.19)$$

unde parametrii rețelelor celor două faze sunt:

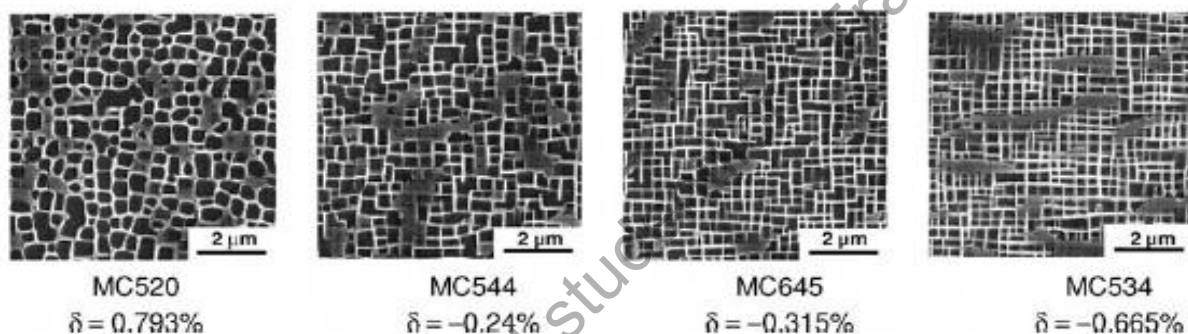
$$a_{\gamma} = 3,524 + 0,110x_{Cr}^{\gamma} + 0,478x_{Mo}^{\gamma} + 0,444x_{W}^{\gamma} + 0,441x_{Re}^{\gamma} + 0,179x_{Al}^{\gamma} + 0,422x_{Ti}^{\gamma} + 0,700x_{Ta}^{\gamma}, \text{Å} \quad (5.20)$$

și

$$a_{\gamma'} = 3,570 - 0,004x_{Cr}^{\gamma'} + 0,208x_{Mo}^{\gamma'} + 0,194x_{W}^{\gamma'} + 0,262x_{Re}^{\gamma'} + 0,258x_{Ti}^{\gamma'} + 0,500x_{Ta}^{\gamma'}, \text{Å} \quad (5.21)$$

unde  $x_i^{\gamma'}$  sunt fracțiunile molare de element  $i$  în fazele  $\gamma$  și  $\gamma'$ .

S-a constatat că valoarea nepotrivirii de rețea are un efect semnificativ asupra precipitatelor de fază  $\gamma'$ , ca în exemplele din **Fig.5.56**.



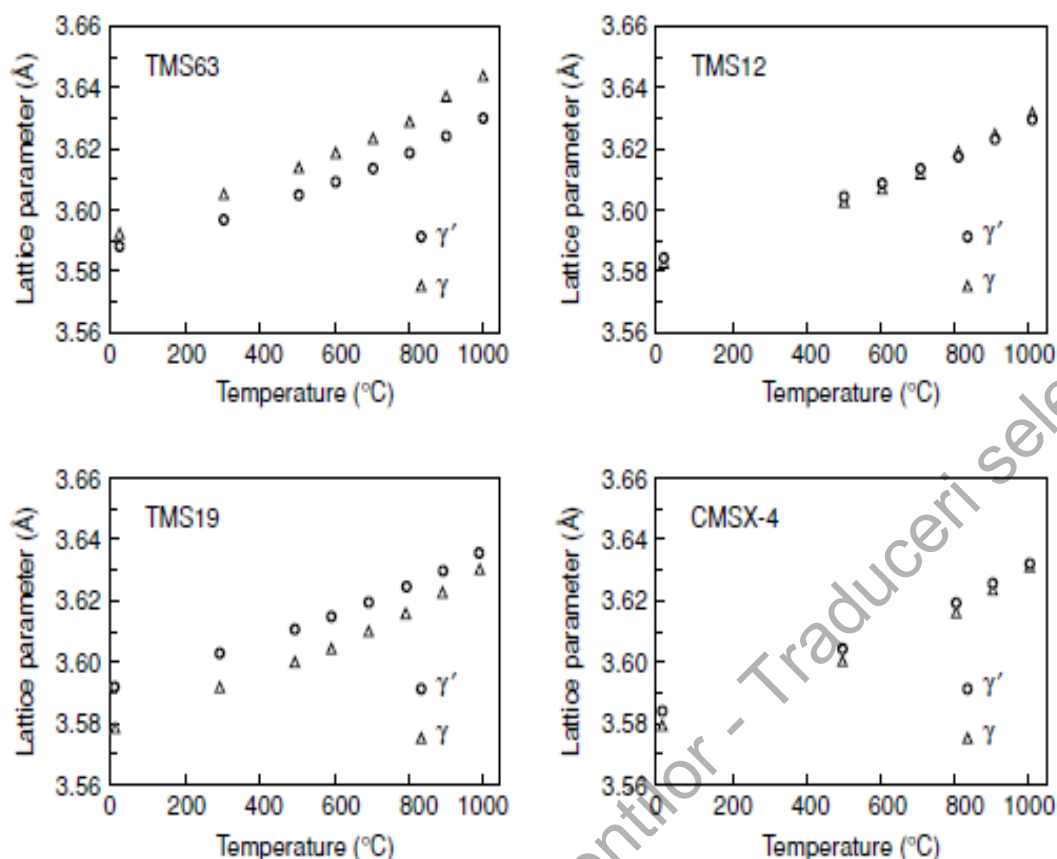
**Fig.5.56** Microstructuri  $\gamma/\gamma'$  pentru patru superaliaje monocristaline cu compoziții chimice diferite. Se remarcă corelația dintre morfologia fazei  $\gamma'$  și valorile estimate ale nepotrivirii rețelei,  $\delta$  [3]

Dacă nepotrivirea este mică, de exemplu sub 0,5%, atunci particulele de fază  $\gamma'$  sunt cuboidale cu colțuri ascuțite caracteristice coerenței elastice. Pe măsură ce nepotrivirea rețelei crește, precipitatele devin sferice și coerența dispare.

S-a constatat că faza  $\gamma'$  are un coeficient de dilatare termică mult mai mic decât faza  $\gamma$ , după cum arată **Fig.5.57**. Prin urmare, la majoritatea superaliajele monocristaline, nepotrivirea rețelei devine mai negativă ( $a_{\gamma'} < a_{\gamma}$ ) și scade odată cu creșterea temperaturii.

**C. Creșterea cantităților de Re, W, Ta, Mo și Ru, pentru îmbunătățirea proprietăților de fluaj dar fără a produce precipitarea fazelor topologic compacte** se bazează pe evoluția cvasi-liniară a caracteristicilor (Fig.3.5) acestor materiale odată cu dezvoltarea lor tehnologică în timp și trecerea la o generație mai avansată.

Analiza Tab.5.6 - 5.9 indică apariția Re începând cu superaliajele de cea de-a doua generație, unde apare în proporție de cca. 3 % Re. Cea de-a treia generație conține cca. 5 - 6%.



**Fig.5.57** Variația parametrului de rețea al matricii  $\gamma$  și al precipitatelor  $\gamma'$  la mai multe superaliaje monocristaline pe bază de nichel, determinate utilizând difracția de raze X [3]

Cercetările au arătat că rezistența la fluaj crește în ordinea:



Asta dovedește că cei mai bune durificatoare la fluaj sunt elementele care difuzează cel mai greu în Ni. Cu toate acestea, prezența unor cantități mari de Cr, Mo, W și Re favorizează formarea fazelor topologic-compacte, însoțită de pierderea stabilității aliajului, dăunătoare din punct de vedere al rezistenței la flaj.

Se definește parametrul Larson-Miller sub forma:

$$T[E + \log_{10} t_r] = P \quad (5.22)$$

în care E este constanta Larson-Miller. Cu ajutorul acestui parametru se trasează diagramele Larson-Miller care prezintă variația tensiunii  $\sigma = f(P)$ , obținută în urma testelor de fluaj. Câteva exemple sunt prezentate în **Fig.5.58**.

La temperaturi joase de cca. 800 °C și tensiuni de 500 MPa, tensiunea variază foarte puțin, după compoziția aliajului astfel încât, practic, toate aliajele se comportă la fel. Peste 1000 °C, la tensiuni de 150 MPa se constată despărțirea în 2 grupe:

- 1) o grupă la care tensiunea de rupere la fluaj scade treptat;

2) o grupă la care tensiunea scade brusc.

Aliajele B,C,D,F și I aparțin celei de-a doua grupe, la care rezistența la fluaj scade brusc, din cauză că se formează faze topologic compacte. În astfel de cazuri s-a constatat, de exemplu, precipitarea unor cantități mari de fază  $\sigma$  și  $P$ . Un exemplu de astfel de micrografie tipică este ilustrat în Fig.5.59.

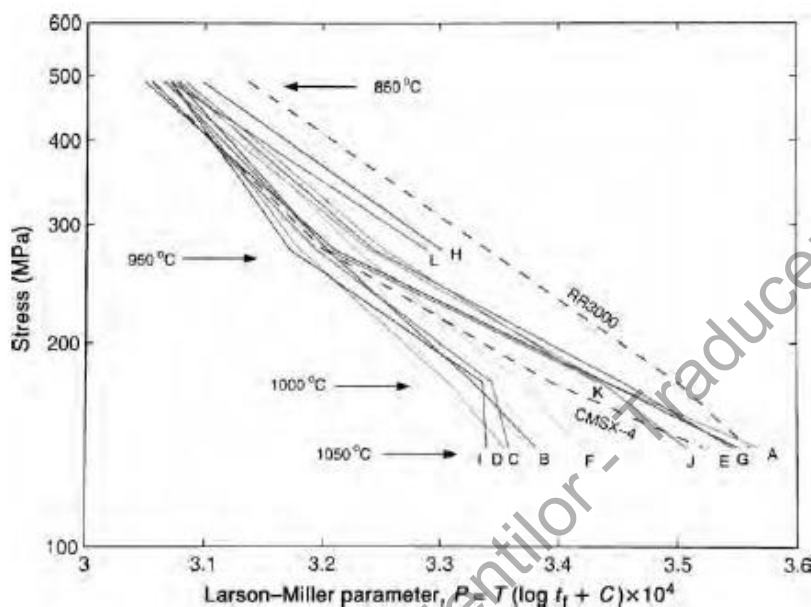


Fig.5.58 Variația tensiunii de rupere la fluaj în funcție de parametrul Larson-Miller, pentru mai multe superaliaje de cea de-a doua generație, cu 3% Re. S-a considerat că aliajele notate B, C, D, F și I sunt susceptibile la formarea fazelor topologic-compacte [3]

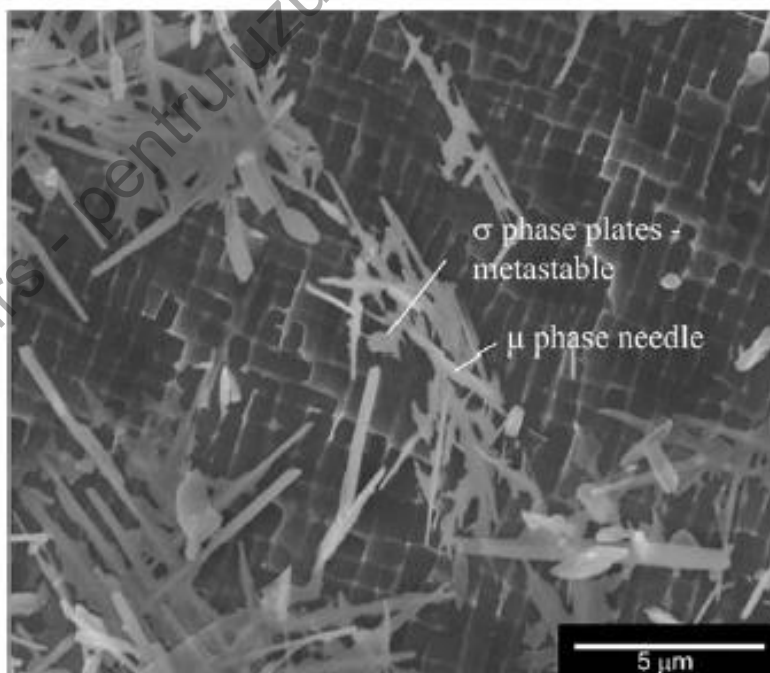
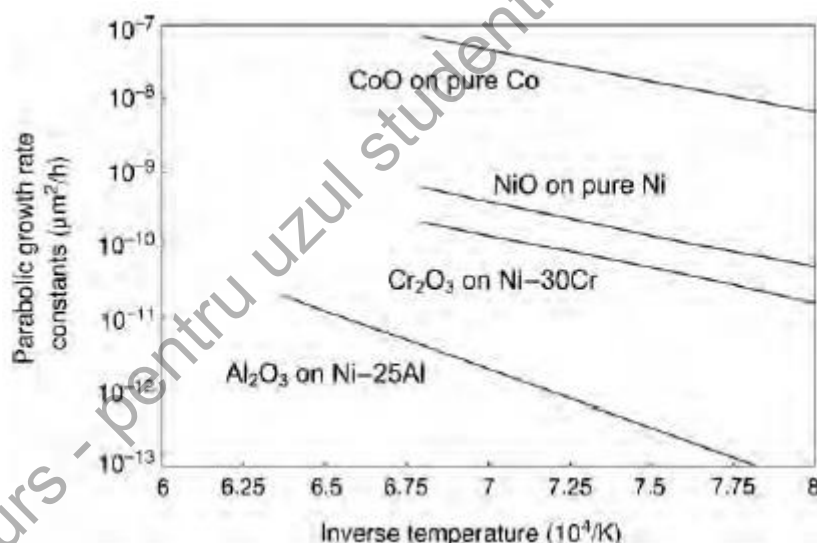


Fig.5.59 Micrografie SEM a unui superaliaj experimental de cea de-a doua generație, RR2071, îmbătrânit 500 ore la 900 °C, prezentând formarea excesivă a fazelor TCP  $\sigma$  și  $P$  ( $\mu$ ), peste structura normală de precipitate cuboidale de fază  $\gamma'$  în matricea de  $\gamma$  [3]

Formarea fazelor TCP este însoțită de reducerea procentuală a structurii  $\gamma/\gamma'$ , ceea ce cauzează reducerea rezistenței la fluaj. **Fig.5.59** ilustrează formarea fazelor  $\sigma$  și  $\mu$ , peste structura obișnuită de fază  $\gamma'$  precipitată într-o matrice de fază  $\gamma$ , într-un superaliaj RR2071, îmbătrânit 500 de ore la 900 °C.

**D. Evitarea degradării superficiale în urma expunerii la gazele arse fierbinți,** poate fi realizată prin mai multe metode, cum ar fi **oxidarea**. În acest scop se analizează formarea oxizilor NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. S-a constatat că cel mai stabil este Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iar cel mai instabil NiO. NiO conține o concentrație ridicată de vacanțe de Ni și din acest motiv se formează foarte rapid, cu goluri și microfisuri.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este mai stabil, însă, la temperaturi mari se transformă în CrO<sub>3</sub> gazos și din acest motiv superaliajele, cu peste 12 % Cr, în care se formează acest oxid nu pot fi folosite peste 900 °C. Formarea Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este cea mai lentă și din acest motiv superaliajele monocristaline din prima și din cea de-a doua generație, cu cca. 6 % Al, erau proiectate să permită formarea acestui oxid. **Fig.5.60** prezintă variații tipice ale constantelor vitezei de creștere parabolică la formarea straturilor de oxid.



**Fig.5.60** Variația constantelor vitezei de creștere parabolică la formarea oxidului în funcție de temperatură. Se observă că formarea Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este lentă [3]

### 5.7.3 Comportarea mecanică a superaliajelor monocristaline

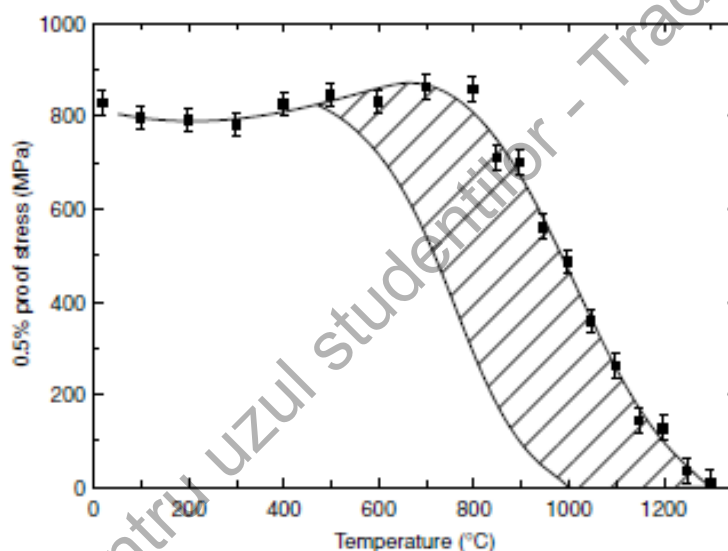
Comportarea mecanică a superaliajelor monocristaline este dictată de valoarea foarte ridicată a tensiunilor interne generate în timpul funcționării motoarelor de tip turbină. În continuare se analizează comportările la fluaj și la oboseală ale superaliajelor monocristaline supuse la încărcare uniaxială, cu tensiunea orientată de-a lungul axei cristalografice  $\langle 001 \rangle$ .

### 5.7.3.1 Comportarea la fluaj

Tensiunea de curgere a superaliajelor monocristaline, orientate după direcția <001>, rămâne aproape constantă până la 700 °C, după care scade puternic la creșterea temperaturii, după cum ilustrează **Fig.5.61** și **Tab.5.10**, în cazul superaliajului monocristalin CMSX-4, de a doua generație.

**Tab.5.10 Comportarea la fluaj a CMSX-4**

| Temperatura, °C | Tensiunea de curgere, MPa | Fluaj          |               |           |
|-----------------|---------------------------|----------------|---------------|-----------|
|                 |                           | Tensiunea, MPa | Deformația, % | Durata, h |
| 750             | 900                       | 750            | 5             | 5         |
| 950             | 600                       | 200            | 5             | 1800      |
| 1150            | -                         | 100            | 1             | 200       |

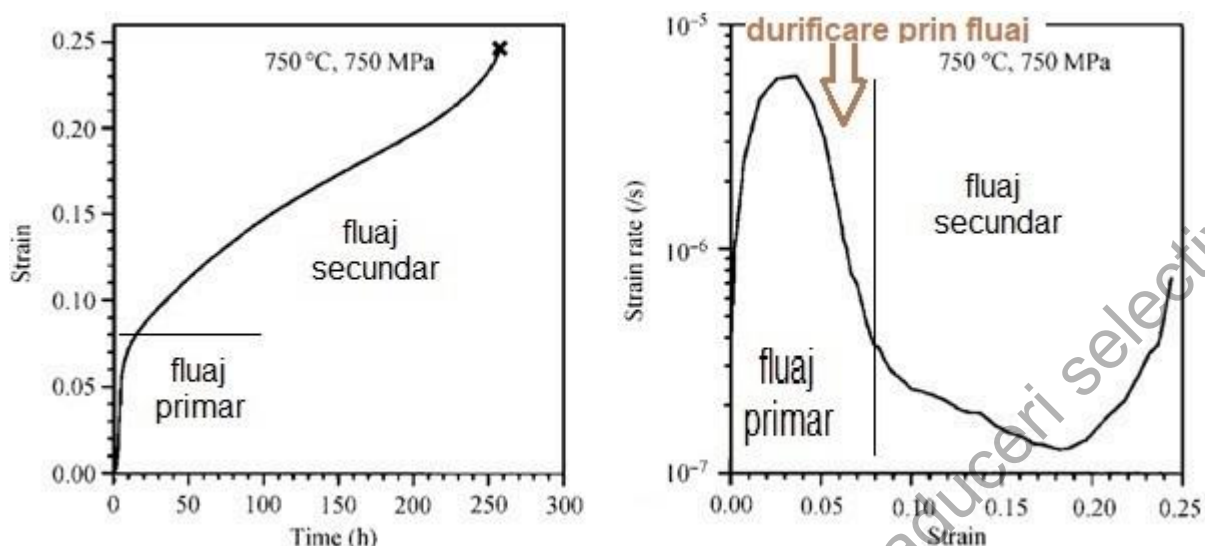


**Fig.5.61 Variația tensiunii uniaxiale de curgere 0,5% a monocristalelor de superaliaj CMSX-4, orientate după direcțiile <001> prezentând (în regiunea hașurată) condițiile observării unei puternice deformații prin fluaj anelastic [3]**

Mecanismul deformației prin fluaj al monocristalelor orientate după direcția <001> este foarte sensibil la condițiile de temperatură și tensiune. Există mai multe regimuri de fluaj, cu mecanisme distincte de degradare microstructurală. Acest aspect este ilustrat în Fig.5.62-5.64, în cazul monocristalelor de superaliaj CMSX-4, prin intermediul variațiilor deformației de fluaj în funcție de timp și al variațiilor vitezei de deformare prin fluaj în funcție de deformația prin fluaj. Curbele viteză-deformație de fluaj permit identificarea perioadelor de durificare prin fluaj, în timpul cărora viteza de deformare prin fluaj scade, la creșterea deformației. La temperaturi relativ scăzute și tensiuni aplicate suficient de ridicate, ca în **Fig.5.62**, se observă o perioadă de fluaj primar, care cuprinde regiunea inițială de



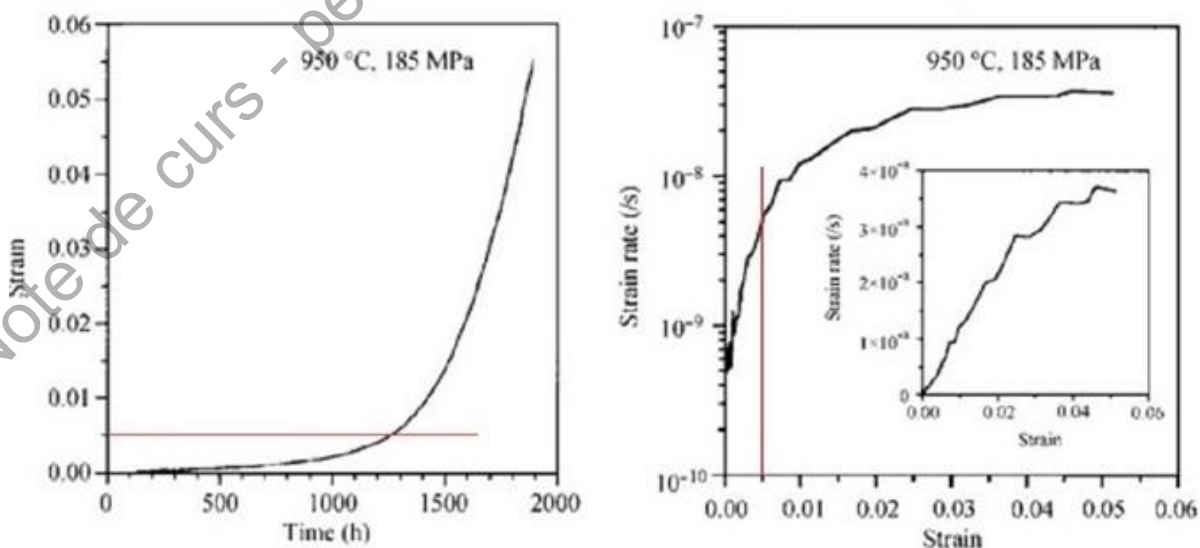
tranziție, cu deformare rapidă, caracterizată prin creșterea inițială urmată de descreșterea vitezei de fluaj.



**Fig.5.62 Comportare la fluaj, la 750 °C, sub o sarcină constantă de 750 MPa, a monocristalelor de superaliaj CMSX-4, orientate după direcția <001> [3]**

Urmează o scurtă perioadă de fluaj secundar în care viteza de fluaj este aproape invariantă. În Fig.5.62 viteza fluajului secundar este de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Trebuie remarcat că fluajul secundar nu a fost observat niciodată la începutul solicitării, el producându-se numai după o perioadă substanțială de deformare primară.

Comportamentul ilustrat în Fig.5.63, prezentând comportarea la fluaj la 950 °C, sub o sarcină de 185 MPa, este tipic deformăției terțiare prin fluaj. Acest comportament apare în condiții intermediare de temperatură și tensiune aplicată. Caracteristica acestui regim este creșterea monotonă a vitezei de fluaj la creșterea deformăției de fluaj.

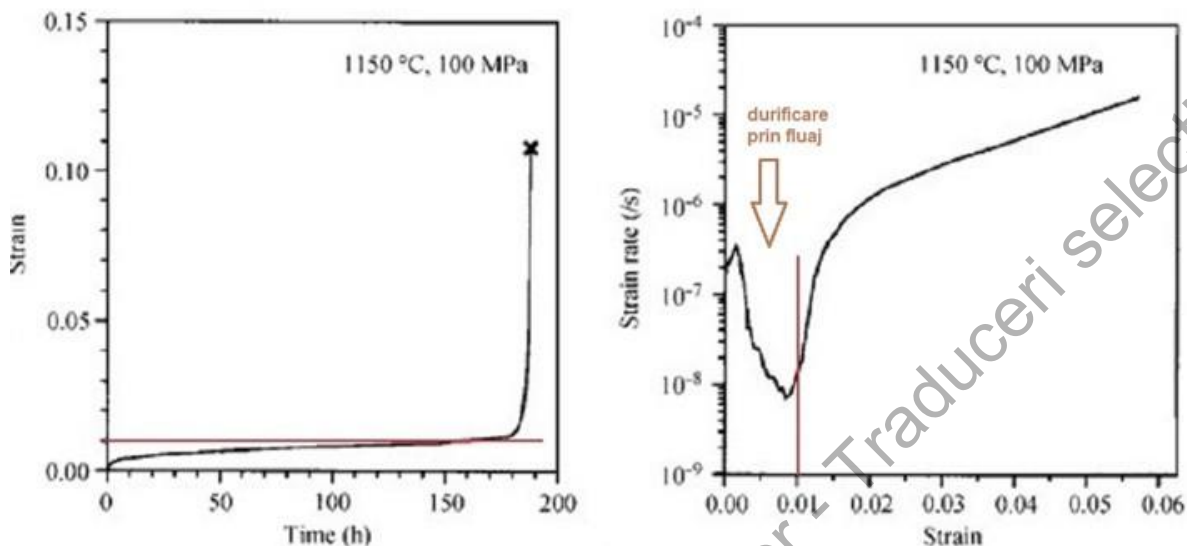


**Fig.5.63 Comportare la fluaj, la 950 °C, sub o sarcină constantă de 185 MPa, a monocristalelor de superaliaj CMSX-4, orientate după direcția <001> [3]**



La temperaturi peste 1050 °C, curba de fluaj prezintă un palier după care deformarea de fluaj crește catastrofal, fiind urmat imediat de apariția ruperii.

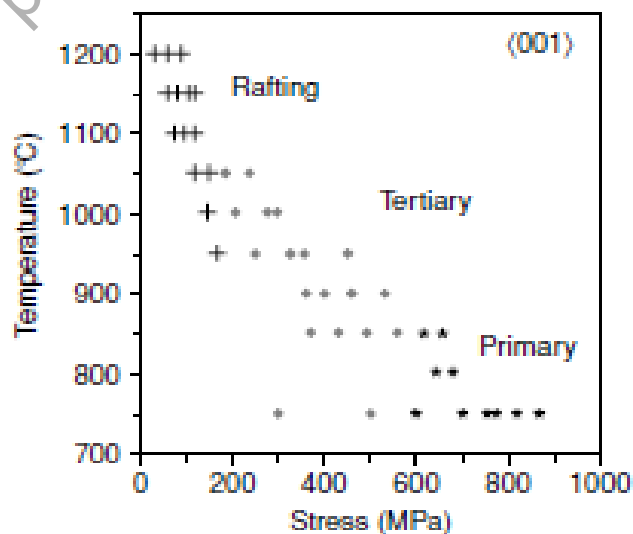
După cum arată **Fig.5.64**, înaintea apariției palierului, există un mic efect de durificare prin fluaj, caracterizat prin scăderea locală a vitezei de fluaj.



**Fig.5.64 Comportare la fluaj, la 1150 °C, sub o sarcină constantă de 100 MPa, a monocristalelor de superaliaj CMSX-4, orientate după direcția <001> [3]**

La aceste temperaturi ridicate comportarea la fluaj este afectată de degradarea microstructurii  $\gamma/\gamma'$  ceea ce dă naștere așa numitei morfologii de rafting. Aceasta dă și numele regimului care se deosebește de fluajul primar și terțiar, care sunt caracteristice temperaturilor scăzute și tensiunilor mai ridicate.

**Fig.5.65** rezumă condițiile de tensiune și temperatură în care apar regimurile de fluaj primar, terțiar și de rafting, pentru superaliajul CMSX-4.

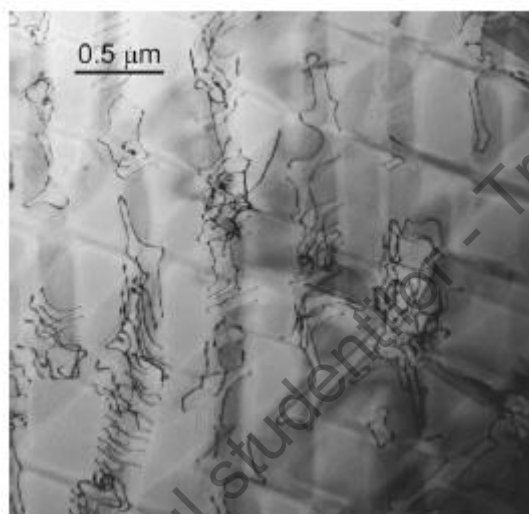


**Fig.5.65 Diagramă tensiune-temperatură ilustrând condițiile de apariție a modurilor de deformare prin fluaj primar, terțiar și de rafting, în cazul superaliajului CMSX-4 [3]**

În continuare sunt discutate micromecanismele de deformare ale diferitelor regimuri de fluaj.

### A. Regimul fluajului terțiar

**Fig.5.66** prezintă o micrografie TEM tipică superaliajului CMSX-4, după producerea fluajului terțiar. S-a constatat că dislocațiile sunt de tip  $a/2 \langle 1\bar{1} 0 \rangle \{111\}$  fiind restrânse la canalele din matricea de fază  $\gamma$ , localizate între particulele de fază  $\gamma'$ . Deoarece canalele de fază  $\gamma$  sunt foarte subțiri, dislocațiile nu pot pătrunde în particulele de fază  $\gamma'$ , ceea ce împiedică apariția fenomenelor de degradare structurală.



**Fig.5.66** Mircografie TEM a superaliajului monocristalin CMSX-4, deformat cu 0.04% după 1890 de ore la temperatura de 750 °C și 450MPa. Se remarcă localizarea prezenței dislocațiilor  $\langle 110 \rangle \{111\}$  la un număr limitat de canale de fază  $\gamma$  [3]

Segmentele conducătoare ale buclelor de dislocații au caracter elicoidal, pentru a putea îndeplini condiția de câțărare. Însă pe măsură ce dislocațiile se extind în canalele de fază  $\gamma$ , pe interfețele  $\gamma/\gamma'$  apar dislocații de tip marginal.

Pentru interpretarea cantitativă a datelor de fluaj terțiar, din Fig.5.63, se pornește de la ipoteza că viteza de fluaj este proporțională cu deformația. Atunci densitatea de dislocații mobile,  $\rho_m$ , care caracterizează distrugerea provocată prin fluaj, variază în funcție de deformația de fluaj  $\epsilon$  conform:

$$\rho_m = \rho_0 + M\epsilon \quad (5.23)$$

unde  $\rho_0$  este densitatea inițială de dislocații iar  $M$  este o constantă ce descrie viteza de multiplicare a dislocațiilor. Viteza de deformare macroscopică prin fluaj,  $\dot{\epsilon}$ , este dată de:

$$\dot{\epsilon} = \rho_m b v \quad (5.24)$$

unde  $b$  este vectorul Burgers iar  $v$  este viteza de propagare a dislocațiilor. Dacă  $v=ct$ , substituind (5.23) în (5.24) rezultă:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\Gamma}_i + \Omega \epsilon \quad (5.25)$$

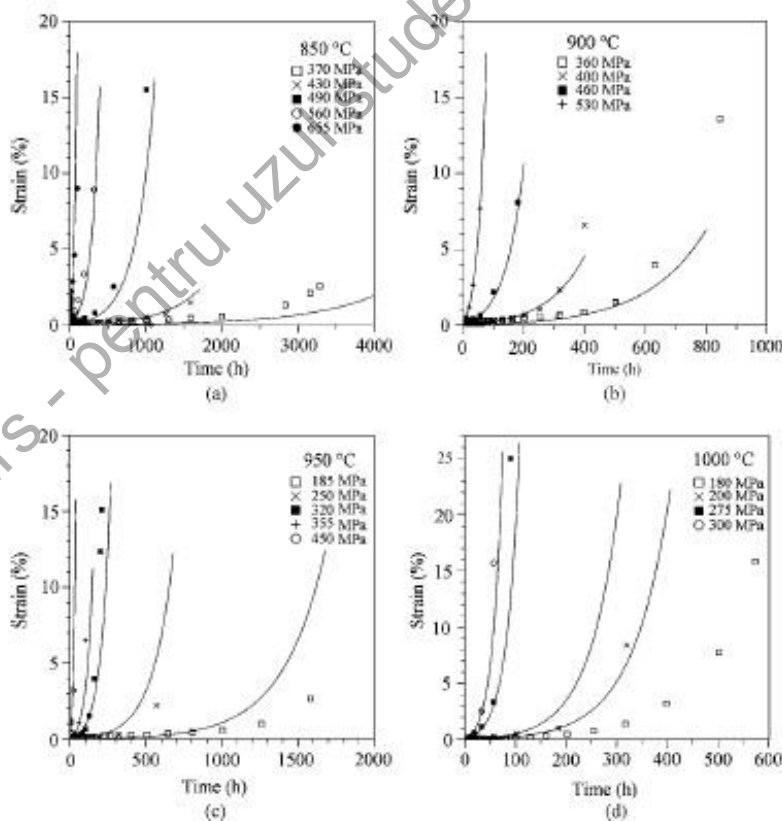
unde  $\dot{\Gamma}_i = \rho_0 b v$  și este viteza inițială de deformare iar  $\Omega = M b v$ . Calculele arată că atât  $\Omega$  cât și  $\dot{\Gamma}_i$  depind de temperatură:

$$\Omega = \exp \left\{ b \sigma - \frac{Q_1}{RT} \right\} \quad (5.26)$$

$$\dot{\Gamma}_i = c \exp \left\{ d \sigma - \frac{Q_2}{RT} \right\} \quad (5.27)$$

unde  $\sigma$  este intervalul variației tensiunii  $a, b, c, d, Q_1, Q_2$  și  $R$  (ct. univ. gaze) sunt constante. Ecuațiile (5.23)-(5.27) reprezintă modelul macroscopic de fluaj.

**Fig.5.67** compară modelul cu rezultatele experimentale, în cazul superaliajului monocristalin CMSX-4. Se observă că s-a obținut o foarte bună corespondență, la temperaturi mici și moderate. La temperaturi mari ( $>900$  °C) și tensiuni aplicate mici, se observă că modelul dă valori ale deformăției mai mari decât experimentul. Astfel, pătratele goale arată valori măsurate mai mici ale deformăției de fluaj decât cele obținute prin simulare matematică, la 950 °C și 1000 °C.



**Fig.5.67** Comparație între datele de fluaj ale superaliajului monocristalin CMSX-4 și modelul macroscopic descris prin ecuațiile (5.23)–(5.27). Se observă o bună concordanță între model și experiment, cu excepția cazului temperaturilor ridicate și a tensiunilor scăzute [3]

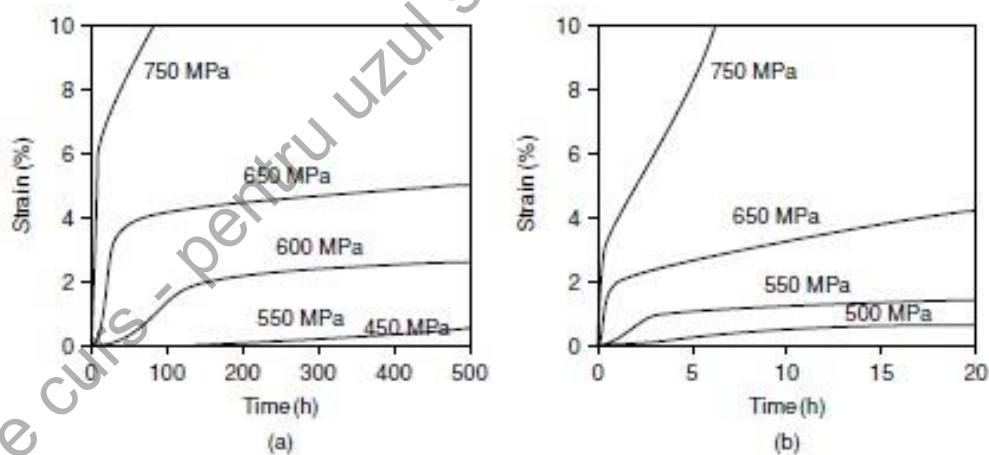
După cum se va arăta ulterior, această discordanță poate fi pusă în legătură cu efectul de rafting. Concluzia este că, la temperatură și tensiune constantă, deformația de fluaj crește exponențial în timp, deoarece este proporțională cu  $\exp\{kt\}$ , unde  $k$  este o constantă iar  $t$  este timpul.

Modelul matematic al regimului de fluaj terțiar nu ține cont de perioada de incubație când dislocațiile  $a/2\langle 1\bar{1}0\rangle\{111\}$  se multiplică, pornind din limitele de grăunți la unghiuri mici ce acționează ca surse de dislocații. La temperaturi scăzute, în mod special, viteza de fluaj este foarte mică iar deformația prin fluaj este mult mai mică decât rezultă din extrapolarea comportării de la temperatură înaltă, pe baza modelului de mai sus. În timpul perioadei de incubație micrografiile TEM au arătat că alunecarea dislocațiilor se produce în mod diferențial în canalele orizontale de fază  $\gamma$ , dispuse perpendicular pe direcția tensiunii aplicate.

## B. Regimul fluajului primar

La temperaturi scăzute, dacă tensiunea aplicată este destul de ridicată, monocristalele orientate după direcția  $\langle 001 \rangle$  suferă deformații apreciabile.

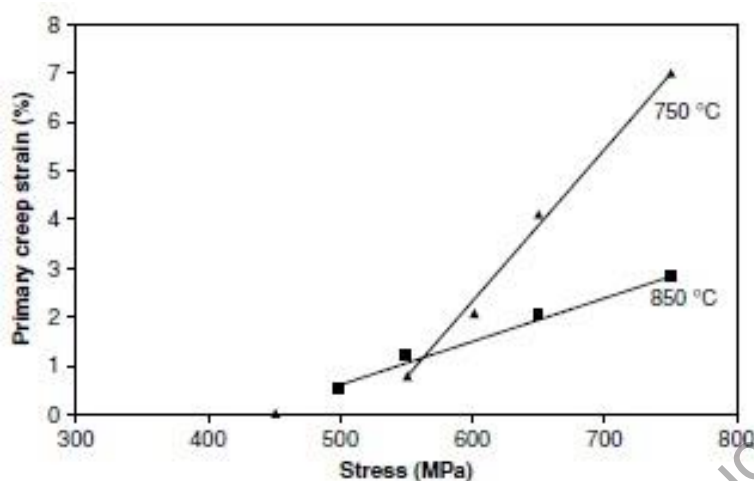
**Fig.5.68** prezintă curbele de fluaj, la 750 °C și 850 °C, ale probelor de CMSX-4 cu orientare cristalografică identică, în intervalul a câtorva grade în jurul direcției  $\langle 001 \rangle$ .



**Fig.5.68** Date de fluaj sub sarcină constantă pentru superaliajul CMSX-4 la temperaturi scăzute și tensiuni ridicate, tipice fluajului primar la: (a) 750°C; (b) 850°C [3]

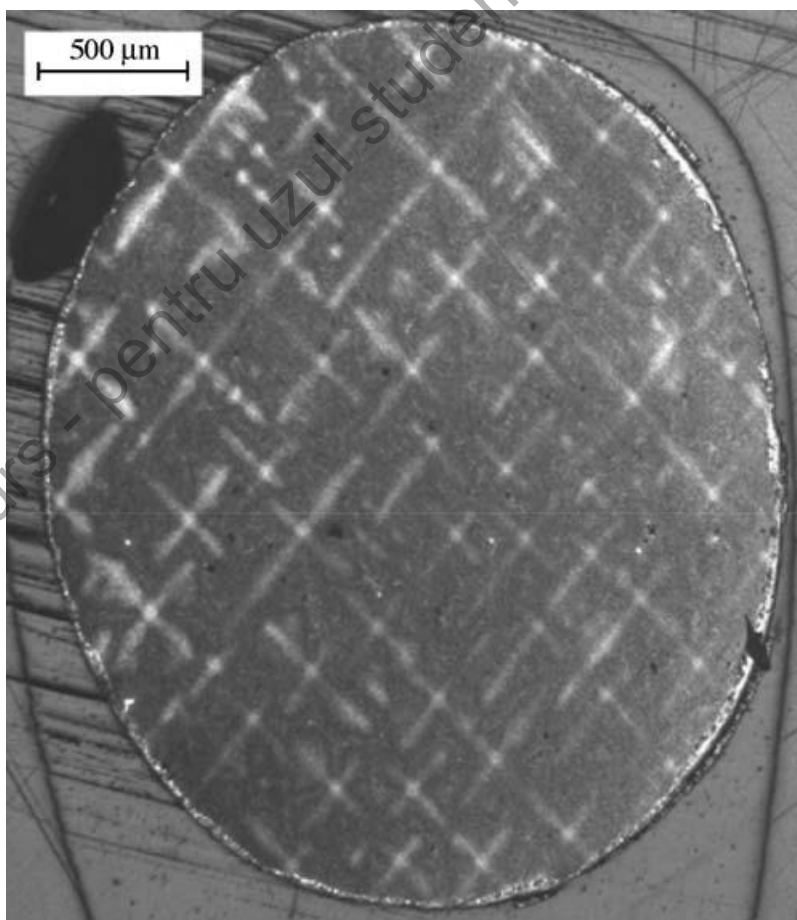
Deformația prin fluaj primar crește odată cu tensiunea aplicată, fluajul primar fiind succedat de cel secundar după atingerea unei tensiuni de prag, în Fig.5.68. Această tensiune de prag este în jur de  $500 \pm 50$  MPa, după cum se observă și din **Fig.5.69**. Trecerea de la fluaj primar la fluaj secundar se produce în perioade de timp care sunt din ce în ce mai scurte, pe

măsură ce tensiunea aplicată crește. În plus, deformăția produsă prin fluaj secundar crește proporțional cu cea produsă prin fluaj primar.



**Fig.5.69** Variația deformăției procentuale prin fluaj în funcție de tensiunea aplicată, confirmând tensiunea de prag, de ~500 MPa, până la care operează mecanismul fluajului primar [3]

O caracteristică a fluajului primar este eterogenitatea alunecării. Dacă proba de fluaj este cilindrică, după fluaj secțiunea devine eliptică, ca în **Fig.5.70**.



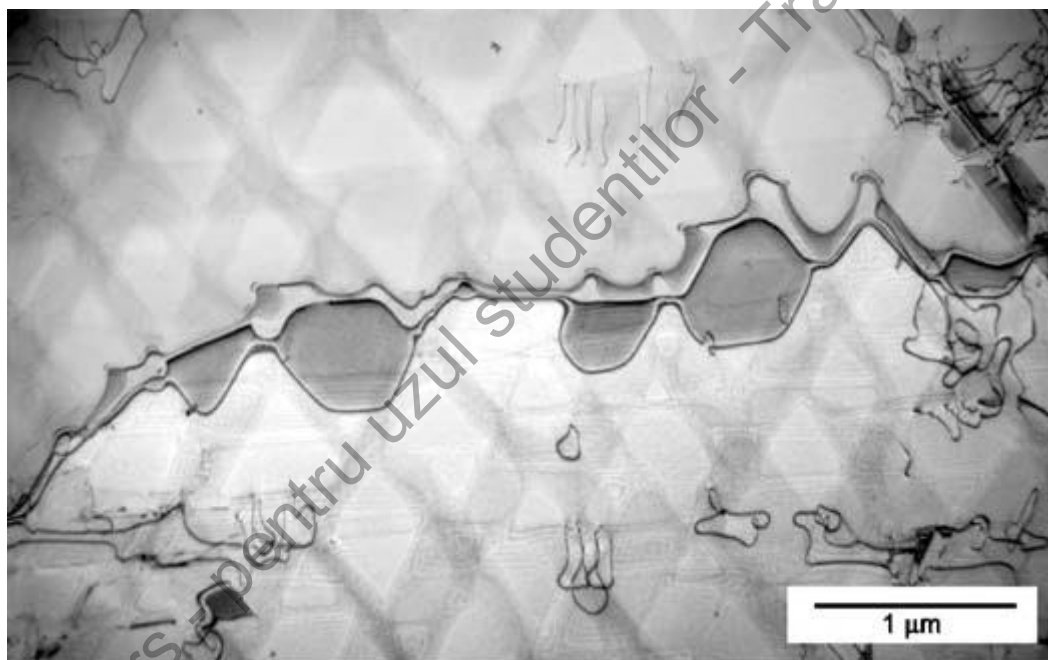
**Fig.5.70** Secțiune transversală a unei probe monocristaline de fluaj, deformată în urma fluajului primar prezentând elipticitate cauzată de deformăția neuniformă severă [3]

S-a observat că gradul de elipticitate crește odată cu creșterea deformației prin fluaj primar. O analiză mai aprofundată arată că modificarea de formă macroscopică poate fi asociată cu deformația după sistemul  $\langle 11\bar{2} \rangle \{111\}$ .

Modelul alunecării după acest sistem se bazează pe micrografiile TEM care arată că deformația de fluaj se produce prin deplasarea unor „benzi” de dislocații care au vectorul  $a\langle 11\bar{2} \rangle$ . Aceste benzi pot forfecă precipitatele de fază  $\gamma'$ . Deoarece vectorul Burgers al benzii de dislocații este mare, banda poate acumula cantități mari de deformație de fluaj.

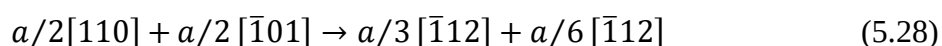
Când tensiunea aplicată este sub pragul de producere a fluajului primar, observațiile microscopice au arătat că există doar dislocațiile de forma  $a/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle \{111\}$  și numai în cadrul fazei  $\gamma$ .

Rolul benzilor de dislocații  $a\langle 11\bar{2} \rangle$  în producerea fluajului primar, poate fi observat în **Fig.5.71**, sunb forma unei micrografii TEM a unui superaliaj TMS-82 monocristalin.



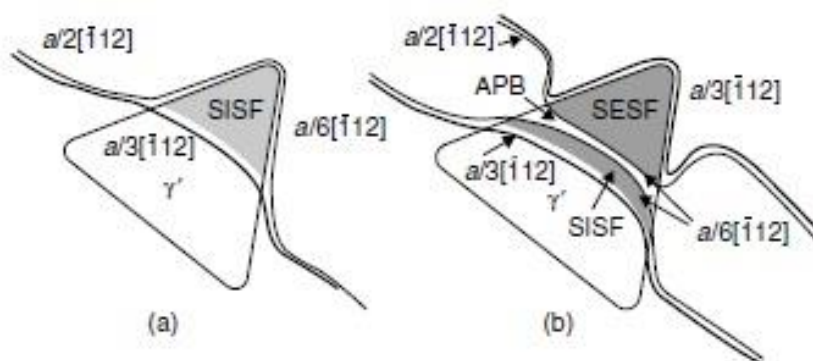
**Fig.5.71** Micrografie TEM a unei benzi  $a\langle 11\bar{2} \rangle$  într-o probă de superaliaj monocristalin TMS-82, normală pe planele  $\{111\}$ , deformat prin fluaj la 750 °C, sub efectul unei tensiuni de 750 MPa și a unei deformații de 11% [3]

Pentru modelarea mecanismului de formare a benzilor de dislocații  $a\langle 11\bar{2} \rangle$  se consideră că dislocațiile din sistemul  $a/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle \{111\}$  disociază în dislocații parțiale de tip Shockley prin reacția:



Dacă tensiunea aplicată este suficient de ridicată, atunci dislocația  $a/3[\bar{1}\bar{1}2]$  poate intra în faza  $\gamma'$ , lăsând în urmă un defect intrinsec de superrețea (SISF), după cum s-a ilustrat în **Fig.5.72**.





**Fig.5.72** Ilustrarea mecanismului de forfecare a fazei  $\gamma'$  de către o bandă de dislocație  $a\langle 11\bar{2} \rangle$  în timpul fluajului primar: (a) pătrunderea unei dislocații  $a/3 [\bar{1}12]$  în faza  $\gamma'$ , lăsând în urmă un defect intrinsec de superrețea (SISF) și o dislocație parțială  $a/6 [\bar{1}12]$ , pe interfața  $\gamma/\gamma'$ ; (b) pătrunderea în faza  $\gamma'$  a următoarei dislocații de tip  $a/3 [\bar{1}12]$  duce la formarea unui defect extrinsec de superrețea (SESF) [3]

În Fig.5.72(a) se observă cum pătrunderea dislocației  $a/3 [\bar{1}12]$  în faza  $\gamma'$  a dus la formarea unui *defect intrinsec de superrețea* (SISF) și a unei dislocații  $a/6 [\bar{1}12]$  pe interfața  $\gamma/\gamma'$ . După pătrunderea celei de-a doua dislocații  $a/3 [\bar{1}12]$  în faza  $\gamma'$ , Fig.5.72(b) arată cum s-a format o *limită de antifază* (APB) între cele două dislocații de tip  $a/6 [\bar{1}12]$  și un *defect extrinsec de superrețea* (SESF).

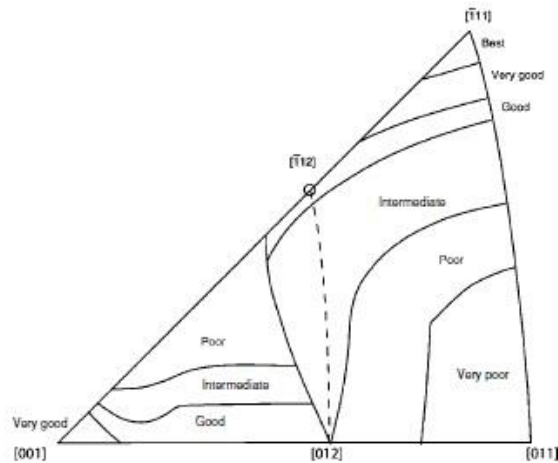
După ce s-a format, banda de dislocații poate aluneca prin precipitatele de fază  $\gamma'$ , fără pierderea coerenței (de manieră glisilă). Benzile care intersectează un precipitat de  $\gamma'$  induc în acesta defecte de împachetare. Fluajul primar încetează atunci când benzile de dislocații  $a\langle 11\bar{2} \rangle$  nu mai pot glisa prin structura  $\gamma/\gamma'$ , din cauza absorbției segmentelor  $a/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle \{111\}$  pe interfețele  $\gamma/\gamma'$ .

O consecință a mecanismului prin care se produce fluajul primar în monocristale este apariția unei considerabile anizotropii. Din acest motiv, durata de viață este puternic afectată de mici variații de orientare față de axa cristalografică  $\langle 001 \rangle$ . Variația rezistenței la fluaj a monocristalelor de superaliaj Mar-M247, deformat la 760 °C, poate fi observată în **Fig.5.73** care prezintă evoluția duratei de viață. Durata de viață crește în ordinea direcțiilor:  $\langle 011 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$ .

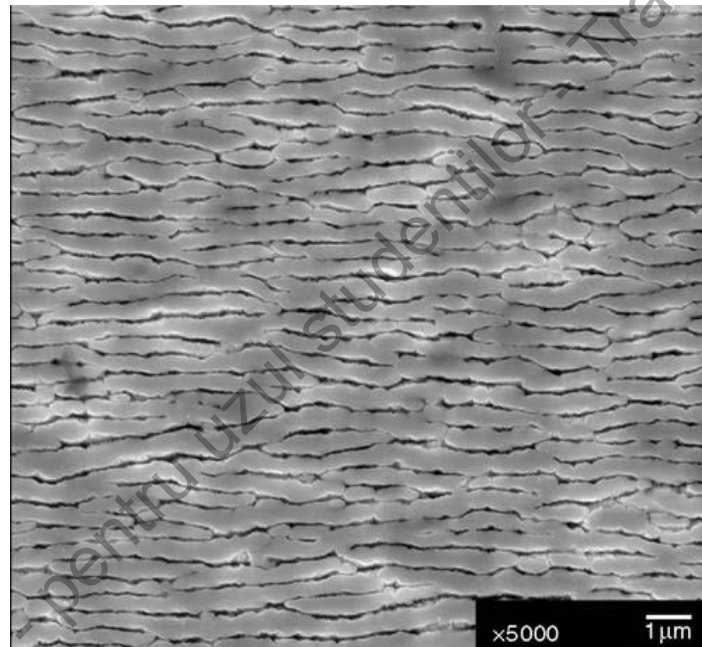
### C. Regimul fluajului de rafting

În regimul fluajului de rafting microstructura  $\gamma/\gamma'$  se degradează destul de rapid din cauza a două efecte produse de activarea termică, odată cu creșterea temperaturii:

1. Formarea unor rețele de dislocații interfaciale de echilibru, pe interfețele  $\gamma/\gamma'$ ;
2. Coalescența particulelor de fază  $\gamma'$  printr-un proces de creștere direcțională, numit efect de rafting. Structura de rafting este ilustrată în **Fig.5.74**.



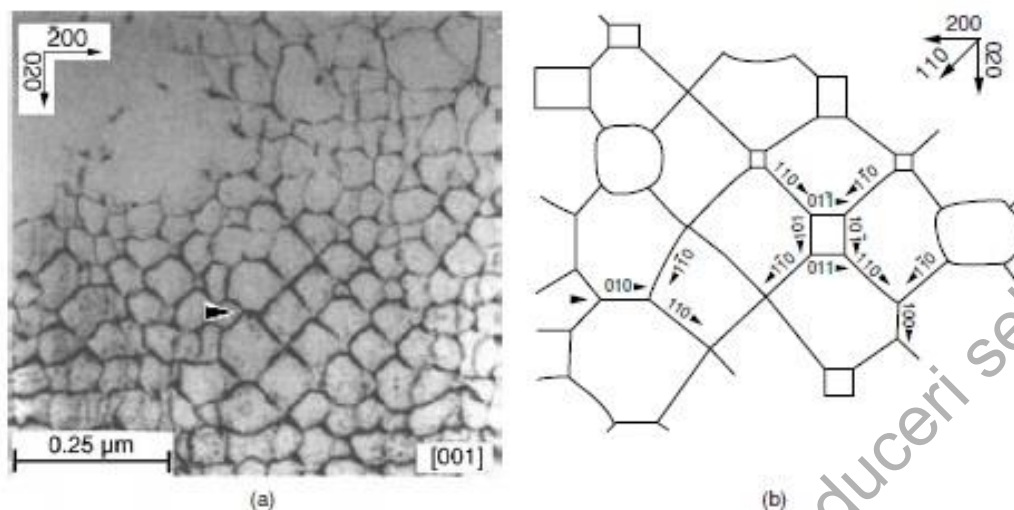
**Fig.5.73** Variația duratei de viață, în funcție de orientare, la un superaliaj monocristalin Mar-M247 deformat prin fluaj primar la 760 °C. Se observă că cele mai scurte durate de viață s-au obținut la probele orientate după  $\langle 011 \rangle$  iar cele mai lungi la probele orientate după  $\langle 111 \rangle$ ; orientarea după  $\langle 001 \rangle$  având durată de viață intermediară [3]



**Fig.5.74** Structură  $\gamma/\gamma'$  de rafting a unui superaliaj CMSX-4, deformat la 1150 °C și 100 MPa până la o deformare de 0.39%, pe parcursul a 10 ore [3]

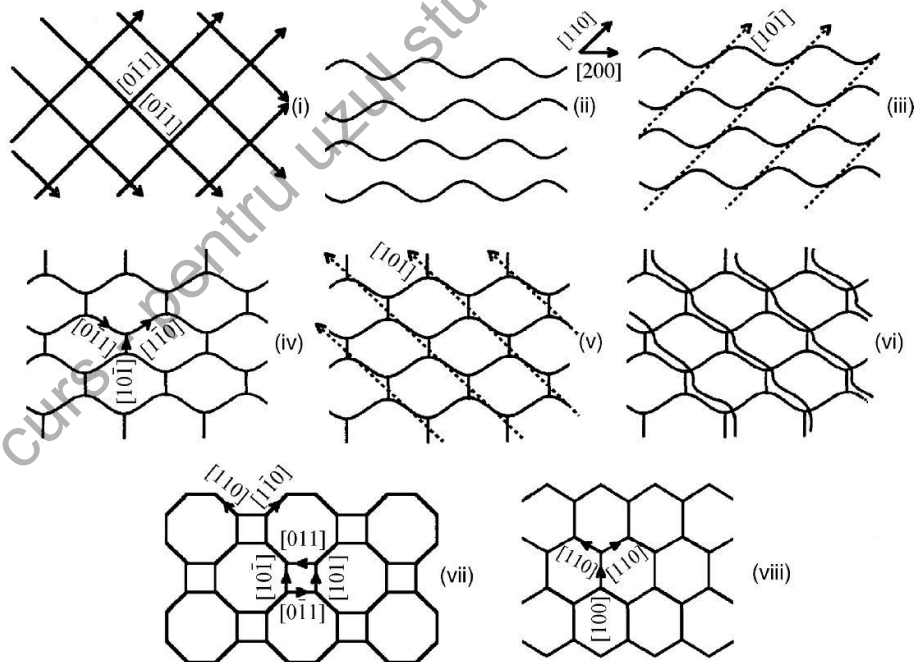
Deoarece axa de încărcare este pe direcție verticală, în planul micrografiei, normalele la fețele late ale „raft-urilor” (care au forme alungite asemănătoare plutelor) sunt perpendiculare pe axa de sollicitare. La schimbarea sensului tensiunii aplicate, din întindere în compresiune, se produce o schimbare de morfologie, astfel încât „raft-urile” se modifică din platforme în aciculare. Rețelele de dislocații interfaciale provin din dislocațiile de fluaj  $a/2\langle 11\bar{0} \rangle\{111\}$  formate în faza  $\gamma$ . Acestea sunt captate de interfețele  $\gamma/\gamma'$ , rețelele fiind formate în urma unei serii de reacții. La început, dislocațiile au caracter marginal cu semiplane suplimentare în faza  $\gamma$ .

**Fig.5.75** reprezintă interpretarea unei micrografii TEM a unei rețele de dislocații formate într-un superaliaj deformat cu 0,5 %, timp de 20 de ore, la 1093 °C.



**Fig.5.75 (a) Micrografie TEM și (b) interpretare schematică asociată unui superaliaj monocristalin deformat cu 0.5%, timp de 20 de ore la 1093 °C. Se observă rețele de dislocații pe interfețele  $\gamma/\gamma'$ , marcate prin săgeți în (a) și prin poziții echivalente în (b). Normala la probă este  $\{001\}$ , echivalentă cu direcția de încărcare [3]**

Se remarcă configurațiile pătrate a patru dintre dislocații care au vector Burgers  $a/2 \langle 0\bar{1}1 \rangle$ . Formarea acestora s-a explicat prin modelul ilustrat în **Fig.5.76**.



**Fig.5.76 Reprezentare schematică a reacțiilor dintre dislocații care au dus la formarea rețelelor de dislocații pe interfețele (001)  $\gamma/\gamma'$ , în timpul fluajului [3]**

Inițial, pe interfața  $\gamma/\gamma'$ , care are normala după direcția  $[001]$ , se formează 2 seturi de dislocații perpendiculare, de tip  $\frac{a}{2} \langle 0\bar{1}1 \rangle$ , rezultate din alunecarea pe planele

(111) și  $(\bar{1}11)$ . Ele pot forma un singur set de dislocații pe direcția  $[100]/[200]$ . În urma proceselor de alunecare, apar alte dislocații de tip  $a/2 \langle 0\bar{1}1 \rangle$ . Aceste dislocații pot interacționa, sub forma:

$$a/2[101] - a/2[0\bar{1}1] \rightarrow a/2[110] \quad (5.29)$$

sau:

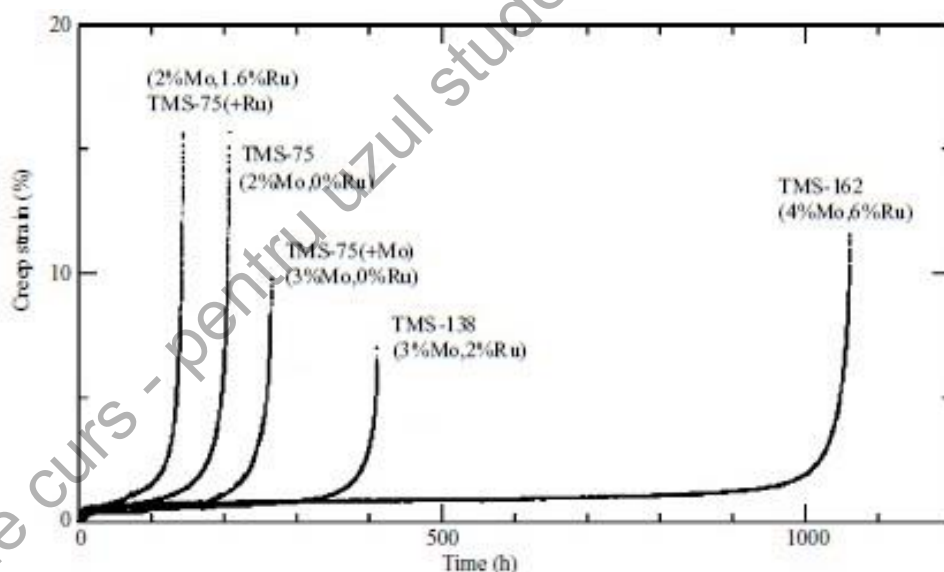
$$a/2[101] - a/2[1\bar{1}0] \rightarrow a/2[011] \quad (5.30)$$

precum și:

$$a/2[101] - a/2[10\bar{1}] \rightarrow a/2[100] \quad (5.31)$$

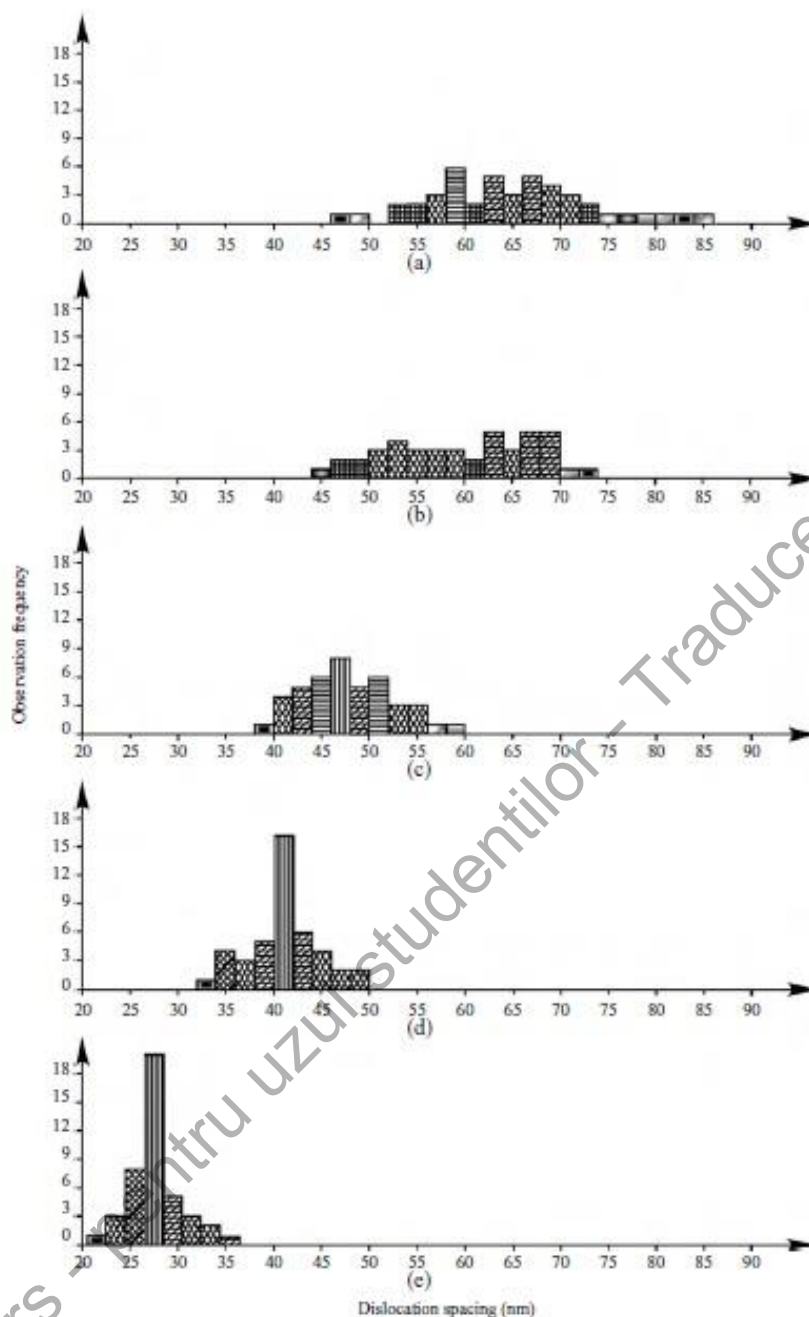
Prin „împietirea” rețelelor de dislocații rezultă sisteme stabile, de echilibru. Rețele de dislocații, aflate în stare de echilibru, se formează numai după ce au luat naștere suficiente dislocații de fluaj, pe fiecare dintre cele patru plane octaedrice ale familiei  $\{111\}$ .

Hiroshi Harada et al., de la High Temperature Materials Center, din cadrul National Institute of Materials Science, Tsukuba, Japonia, au evidențiat existența unei puternice corelații între densitatea de dislocații a rețelei aflate în stare de echilibru, la superaliaje cu diverse compoziții chimice și deformația de fluaj a acestora la 1100 °C și 137 MPa (**Fig.5.77**), conform **Fig.5.78**.



**Fig.5.77** Curbe de fluaj ale superaliajelor TMS-75, TMS-75(+Ru), TMS-75(+Mo), TMS-138 și TMS-162 testate la 1100 °C și 137 MPa [3]

Pe baza acestui efect s-a dezvoltat TMS-162, care este unul dintre cele mai rezistente superaliaje monocristaline. Aceste rezultate sugerează că adățiile de Mo sunt critice pentru performanțe superioare la fluaj. În plus, se consideră că efectul de rafting apare numai după ce s-au format rețelele de dislocații aflate în stare de echilibru.



**Fig.5.78** Măsurători ale distanțelor dintre dislocațiile unei rețele aflate la echilibru, la: (a) TMS-75(+Ru), (b) TMS-75, (c) TMS-75(+Mo), (d) TMS-138 and (e) TMS-162 testate la 1100°C și 137MPa. Efectul de durificare prin fluaj apare atunci când distanțele dintre dislocații sunt mici [3]

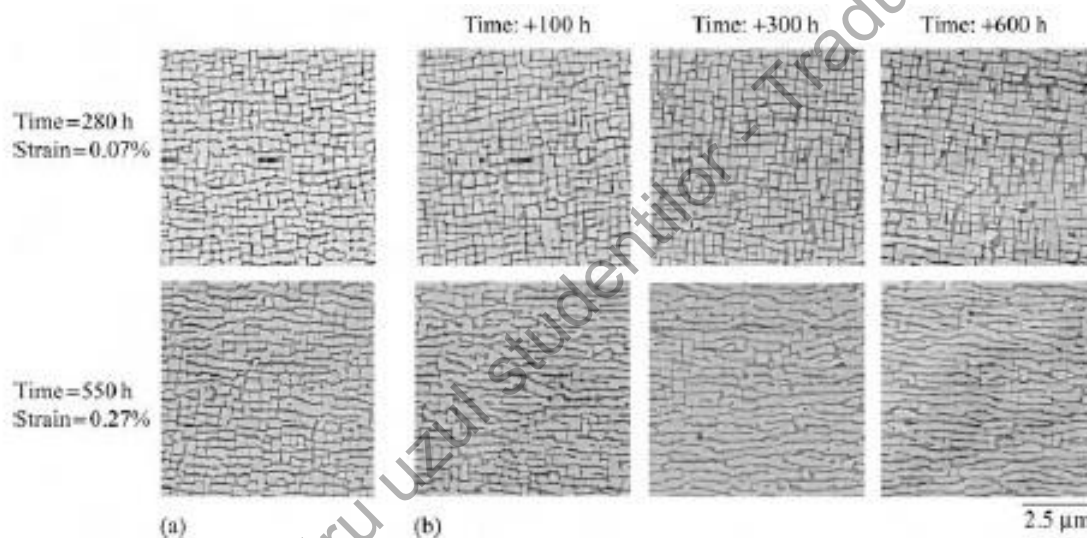
Se analizează în continuare micromecanismul de deformare prin fluaj, în regim de rafting, al superaliajului monocristalin CMSX-4, deformat la 950 °C. Pentru aceasta, dislocațiile trebuie să se multiplice mai întâi în fază  $\gamma$ , pe canalele orizontale. Relaxarea se produce în mod preferențial pe acele interfețe  $\gamma/\gamma'$  dispuse paralel cu direcția de încărcare. Apariția efectului de rafting necesită difuzia unor elemente care partiționează în faza  $\gamma$ , cum ar fi Cr sau Re care pot ieși din canalele verticale sau a unor elemente care partiționează în faza



$\gamma'$  cum ar fi Al sau Ta. S-a constatat că un transport de masă atomică de o asemenea amploare se poate produce numai după ce s-a atins un anumit grad de relaxare care să favorizeze producerea migrației atomice.

Rolul important pe care îl joacă difuzia solviților prin intermediul rețelelor de dislocații este evidențiat și de faptul că, la monocristalele care au suferit un fluaj parțial, s-a observat continuarea fenomenului de rafting chiar și după îndepărtarea solicitării externe aplicate.

În plus, cinetica de producere a fenomenului de rafting nu este încetinită în nici un fel de îndepărtarea tensiunii aplicate. De exemplu, **Fig.5.79** arată că, după acumularea unei deformări sub 0,1 % la 950 °C sub efectul unei sarcini de 185 MPa, fluajul prin rafting se produce în continuare, chiar și după îndepărtarea sarcinii.



**Fig.5.79** Micrografii SEM ale superaliajului CMSX-4 deformat la 950 °C. (a) microstructuri  $\gamma/\gamma'$  după 280 de ore (deformație 0.07%) și după 550 de ore (deformație 0.27%), cu o tensiune aplicată de 185 MPa. (b) microstructuri obținute după tratament termic ulterior timp de 100, 300 și 600 de ore, fără tensiune aplicată [3]

Analiza structurilor de rafting a arătat că sunt necesare peste 100 de precipitate de fază  $\gamma'$ , cu o secțiune transversală totală de câteva sute de micrometri pătrați, pentru a se forma un șir (raft) caracteristic.

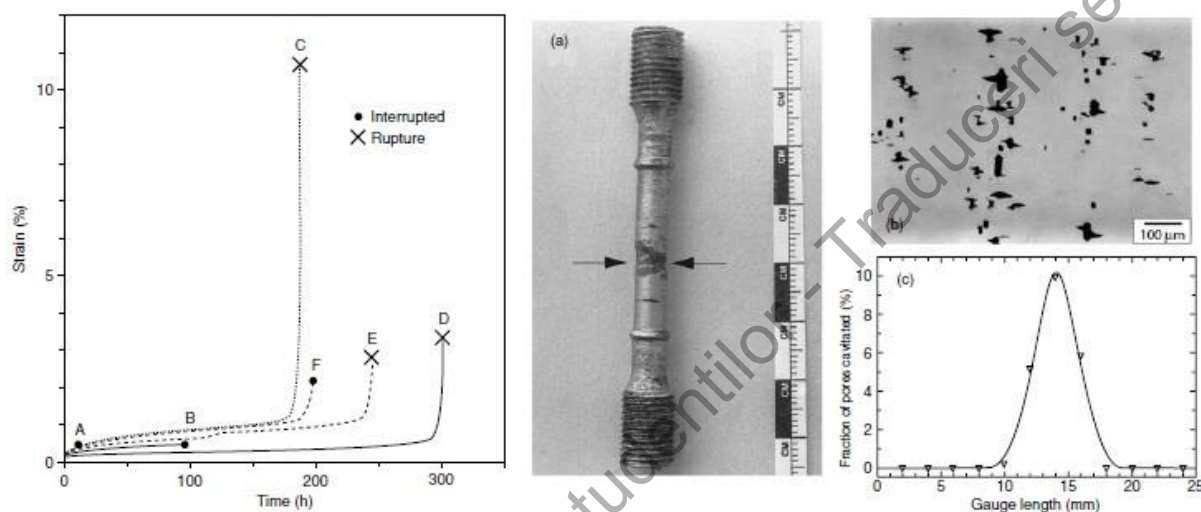
Fluajul excesiv, prin rafting, poate produce eventual o inversare între fazele  $\gamma$  și  $\gamma'$ , astfel încât aceasta din urmă capătă rol de matrice, nu de precipitat. În aceste condiții activitatea dislocațiilor  $a/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle \{111\}$ , în fază  $\gamma$ , este redusă substanțial, din 3 motive:

1. Extrapolarea legilor de fluaj terțiar la domeniile de apariție a raftingului duce la obținerea unor valori mai mici ale deformației de fluaj, în special la tensiuni mici, ca în Fig.5.67(c) și (d);



2. În regim de rafting, șirurile complet dezvoltate s-au format înaintea palierelor de tensiune care însoțesc durificarea prin fluaj din Fig.5.64, ceea ce demonstrează că raftingul este responsabil de efectul de durificare prin fluaj;

3. Deși există o împrăștiere substanțială a duratelor de viață la fluaj, la temperaturi ridicate, după cum arată **Fig.5.80**, palierul de fluaj este reproductibil. Ruperea finală la aceste temperaturi este asociată cu producerea unui fenomen de cavitație prin fluaj. Acesta duce la apariția unei porozități, fie la nivelul regiunilor interdendritice fie la nivelul fazelor topologic compacte care precipită la aceste temperaturi ridicate.



**Fig.5.80** Rezultatele întreruperii fluajului la o probă de superaliaj CMSX-4, deformare de 2.2% produsă după 200 de ore, la 1150 °C și 100 MPa, conform curbei F din partea stângă. (a) probă gătită în momentul care precede ruperea; (b) micrografia zonei poroase, produse de cavitația de fluaj, în zona gătită; (c) variația fracțiunii de pori produși prin cavitație în funcție de distanța de-a lungul probei, care arată limitarea fenomenului de cavitație la regiunea gătită [3]

Cavitația este restrânsă la acei pori, care sunt prezenți în vecinătatea suprafeței de rupere (v. Fig.5.80) și a căror formare este controlată prin deformare.

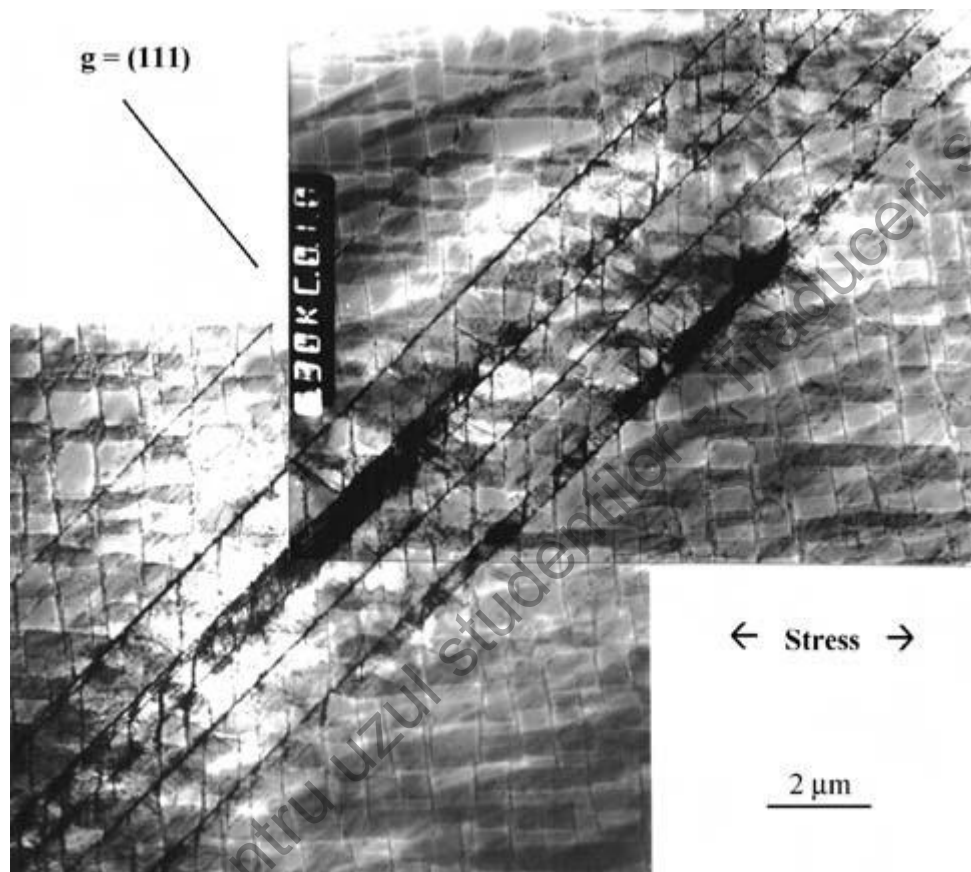
S-a observat că presarea izostatică la cald contribuie la creșterea valorii medii a duratei de viață. Cauzele accelerării rapide a deformăției de rupere prin fluaj care duc la rupere și modurile de deformare micromecanică care duc la forfecarea structurilor de rafting nu sunt încă complet elucidate.

### 5.7.3.2 Comportarea la oboseală

Ca majoritatea materialelor metalice, superaliajele monocristaline sunt predispuse rupere la oboseală, din cauza sarcinilor oscilante, la tensiuni din domeniul elastic. Acest lucru se produce deoarece deformarea plastică este foarte localizată, în esență lângă concentratorii de tensiuni.

Ruperea la oboseala se produce adesea sub forma unei alunecări localizate, foarte puternice, care are densități mari de dislocații pe un număr mic de plane reticulare.

Fenomenul respectiv este cunoscut sub denumirea de „localizare ciclică a alunecării” care se produce în special la temperaturi în jur de 700 °C și tensiuni suficient de ridicate pentru a încuraja formarea unor „benzi de alunecare persistente” (En.: persistent slip bands, PSBs) care foarfecă particulele de fază  $\gamma'$ , ca în Fig.5.81.

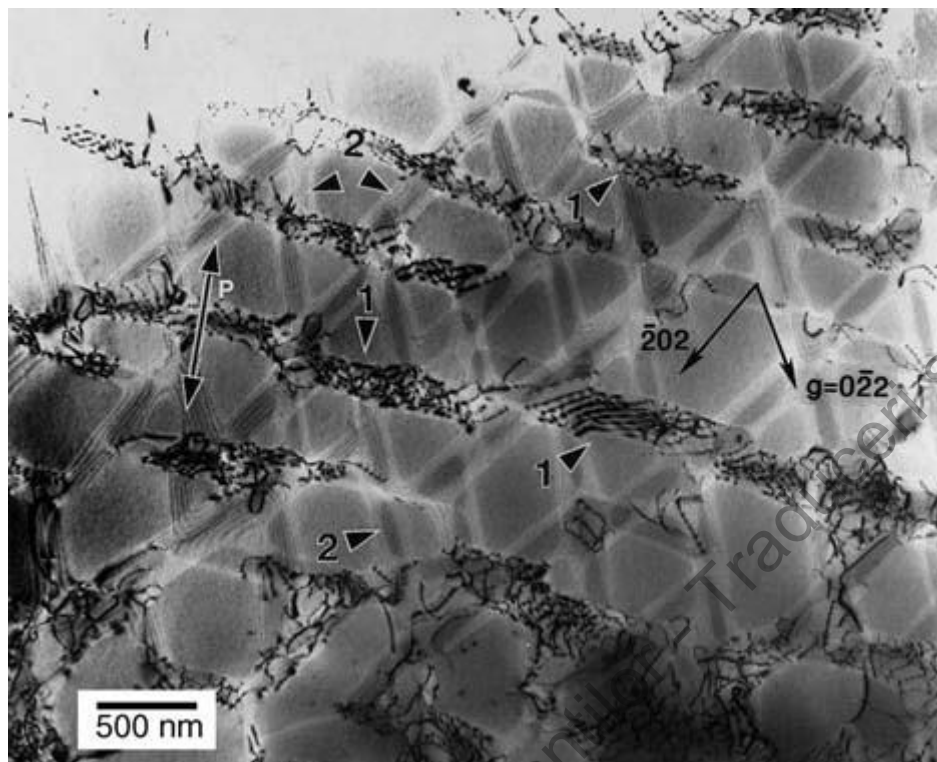


**Fig.5.81 Benzi de alunecare persistente într-un superaliaj monocristalin, orientat după direcția [001] și ciclat la 700 °C, în care particulele de fază  $\gamma'$  au fost forfecate [3]**

Inițierea fenomenului de oboseală poate fi urmărită până la concentratorii de tensiuni cum ar fi, de exemplu, porii de turnare sau urmele de prelucrare.

La temperaturi mai ridicate și tensiuni scăzute, activitatea dislocațiilor este restrânsă la canalele de fază  $\gamma$  iar localizarea alunecării ciclice este mai puțin intensă. Prin urmare, deformarea este mai omogenă dar totuși limitată la planele  $\{111\}$  care sunt cel mai puternic tensionate, conform Fig.5.82. În aceste condiții, inițierea oboselii începe din porii sau fisurile supeficiale, prezente în filmele de oxizi – și rezistența la oboseală este mult îmbunătățită dacă sunt utilizate învelișuri de protecție (cum ar fi aluminidele). Mediul de funcționare al lamelor de turbină este foarte dificil de replicat în laborator. Din acest motiv, caracterizarea

comportării la oboseală se face în condiții care pot fi ușor controlate, cum ar fi încercări izoterme sub încărcare uniaxială sau control al deformării.



**Fig.5.82 Microstructură de dislocații în superaliajul AM1 monocristalin, deformat la 950 °C, cu  $\Delta\epsilon_{total} = 1.27\%$  în condiții ciclice pure, ( $\sigma_{min} = 0 \Rightarrow R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} = 0$ ). P este proiecția de-a lungul axei de încărcare. Dislocațiile sunt localizate pe interfețele {001} marcate prin săgețile 1. Canalele {010} și {100}, marcate prin săgețile 2, sunt lipsite de dislocații [3]**

Intervalul ciclic al tensiunii este  $\Delta\sigma = \sigma_{max} - \sigma_{min}$ , diferența dintre tensiunile maximă și minimă din timpul ciclului iar tensiunea medie este  $\sigma_{mean} = 1/2(\sigma_{max} + \sigma_{min})$ . Raportul  $R = \sigma_{min} / \sigma_{max}$  arată că dacă  $R = -1$  atunci încărcarea este aplicată în sens invers astfel încât  $\sigma_{max} = -\sigma_{min}$ . Dacă  $R = 0$ , ciclarea s-a produs între o valoare maximă și  $\sigma_{min} = 0$ . Există două forme distincte de rupere la oboseală: LCF (low cycle fatigue) - oboseală la număr mic de cicluri și HCF (high cycle fatigue) - oboseală la număr mare de cicluri. La LCF amplitudinea tensiunii plasează tensiunile nominale peste limita de elasticitate. Ruperea se produce pe parcursul a  $10^5$  cicluri, în timpul cărora majoritatea rezistenței la oboseală este reprezentată prin etapa de propagare a ruperii (și nu prin inițiere).

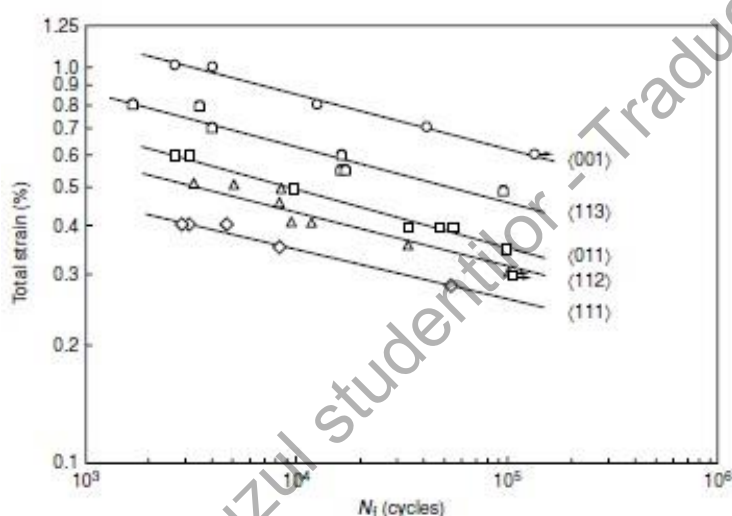
În practică, forța motrice a ruperii prin LCF a lamelor de turbină provine din schimbări bruște ale sarcinii aplicate din cauza pornirii și opririi motoarelor. HCF provine din amplitudini mai mici ale tensiunii aplicate, tipice celor impuse lamelor de turbină prin vibrații sau prin rezonanță. Tensiunile nominale sunt menținute în regimul elastic și majoritatea

duratei de viață la oboseală este consumată în etapa de inițiere. Ruperea prin HCF se produce după mai mult de  $10^5$  cicluri.

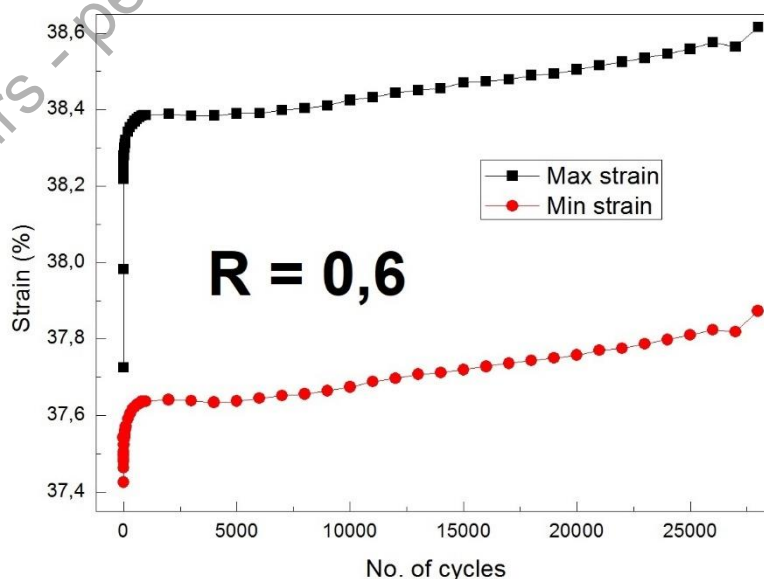
### A. Oboseala la numere mici de cicluri

Condiții de testare a LCF pot fi cu controlul total al tensiunii (ca e exemplu la FeMnSiCr) sau al deformației. La controlul total al deformației, s-a observat că rezistența la oboseală depinde puternic de orientarea axei de sollicitare în raport cu orientarea cristalografică. Rezultă că există o puternică anizotropie.

**Fig.5.83** prezintă, în coordonate logaritmice, date de rezistență LCF obținute pe o serie de probe netede, lustruite, de aliaj experimental Ni-6.8Al-13.8Mo-6W (%m.), la 980 °C, sub control total al deformației și având  $R = 0$ .



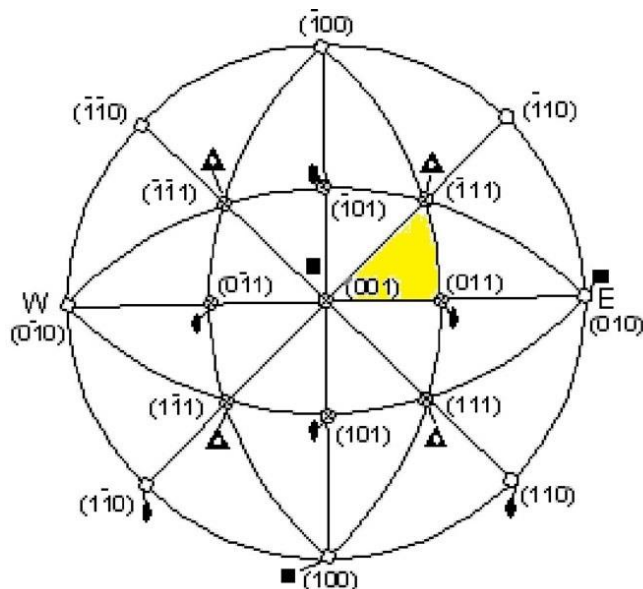
**Fig.5.83** Dependența de orientare a rezistenței LCF controlată prin deformație, a unui superaliaj monocristalin sollicitat la 980 °C, pentru diferite valori ale intervalului total de deformație  $\Delta\epsilon_{total} = 0,6$ . Sarcina axială:  $K_T = 1,0$ ; frecvența = 0.33 Hz [3]



**Fig. 5.84** Controlul total al tensiunii la o testare LCF pe un aliaj FeMnSiCr



Logaritmul intervalului total al deformației,  $\Delta \varepsilon_{\text{total}}$ , este invers proporțional cu logaritmul rezistenței la oboseală,  $N_f$ , pentru orice orientare dată. Dintre cele trei orientări ale colțurilor triunghiului stereografic standard (**Fig.5.85**),  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$  și  $\langle 111 \rangle$ , orientarea  $\langle 001 \rangle$  a prezentat cea mai bună rezistență la oboseală iar  $\langle 111 \rangle$  cea mai proastă.



**Fig.5.85 Triunghiul stereografic standard**

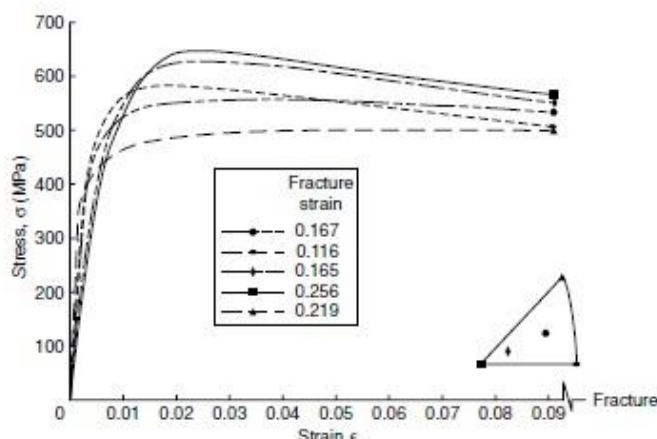
Toate celelalte orientări s-au încadrat între aceste limite. Rezistența la oboseală se corelează cu modulul de elasticitate pe direcția de solicitare — astfel încât o direcție cum ar fi  $\langle 001 \rangle$  care este moale, din punct de vedere elastic, prezintă o rezistență la oboseală mult mai bună decât o direcție care este dură, cum ar fi  $\langle 111 \rangle$ .

Se poate arăta că, dacă se trasează variația produsului  $\Delta \varepsilon_{\text{total}} E_{hkl}$  în funcție de  $N_f$ , atunci toate valorile rezistenței la oboseală se dispun după o linie dreaptă ( $E_{hkl}$  este modulul de elasticitate al planului dat, după direcția  $hkl$ ).

Observațiile pot fi raționalizate în felul următor. Presupunând că tensiunile de curgere pe direcțiile  $\langle 001 \rangle$  și  $\langle 111 \rangle$  sunt egale, deformația elastică la curgere este mai mică pentru o probă testată după direcția  $\langle 111 \rangle$  din cauza rigidității sale mai ridicate. Astfel, sub un control total al deformației, deformația plastică disponibilă pentru a conduce procesul de oboseală este, în mod corespunzător, mai ridicată, și din acest motiv se obțin proprietăți de rezistență la oboseală mai scăzute. Tensiunea de curgere prezintă un grad mare de anizotropie, conform **Fig.5.86**, pentru un superaliaj PWA1480 monocristalin.

În realitate, tensiunea de curgere de-a lungul direcției  $\langle 001 \rangle$  este mai mare decât cea după direcția  $\langle 111 \rangle$ , creșterea  $\Delta \sigma_y$  putând depăși 200 MPa. Sub control total al deformației, deformația plastică de-a lungul direcției  $\langle 001 \rangle$  este redusă prin factorul  $\Delta \sigma_y / E_{001}$  din cauza efectului de mai sus. Modulul scăzut, de-a lungul direcției  $\langle 001 \rangle$  ar trebui să ducă, în primul

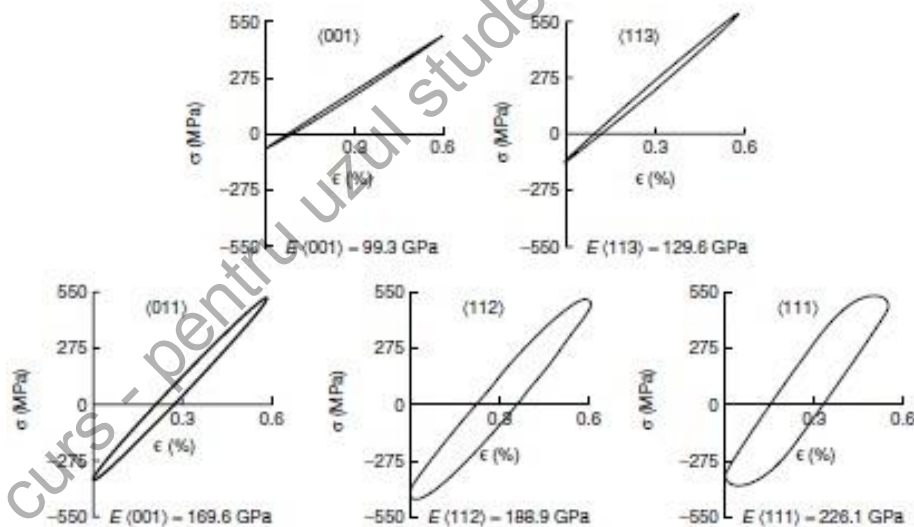
rând, la apariția unor deformații mari și o rezistență la oboseală redusă însă acest lucru nu se observă în practică.



**Fig.5.86** Curbe tensiune-deformație ale probelor monocristaline de superaliaj PWA1480, pentru diferite orientări, luate din triunghiul stereografic [3]

În condiții tipice LCF, buclele de histerezis ciclic, tensiune-deformație, prezintă mai multe caracteristici interesante:

1. lățimea buclelor este mai mare atunci când se impun deformații anelastice mari, ceea ce apare la orientările mai rigide, cum este exemplul din **Fig.5.87**, pentru cazul  $R = 0$ .



**Fig.5.87** Efectul orientării cristalografice asupra buclelor de histerezis la oboseală ale unui superaliaj monocristalin, la 980 °C cu  $\Delta\epsilon_{total} = 0,6$  și  $R = 0$  [3]

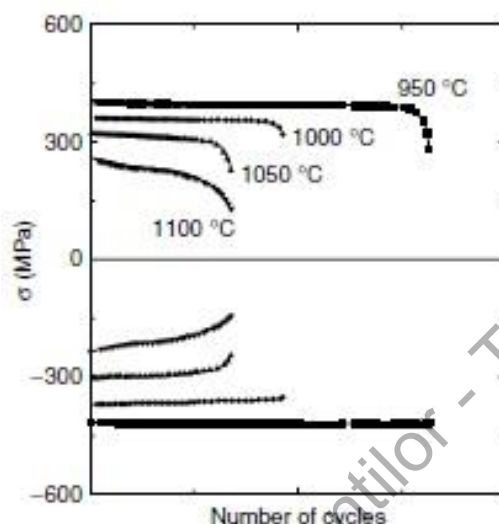
2. Pentru orientările <001> se observă un grad considerabil de asimetrie a tensiunii de întindere-compresiune, limita la întindere fiind mai ridicată decât cea la compresiune. De exemplu, pentru Rene N4, s-au obținut la 760 °C valori ale tensiunii de curgere de 956 MPa la întindere și de 818 MPa la compresiune.

După direcția <011>, tensiunea de curgere la tracțiune 748 MPa este mai mică decât cea la compresiune, 905 MPa. Pe de altă parte, după direcția <111> anizotropia este foarte



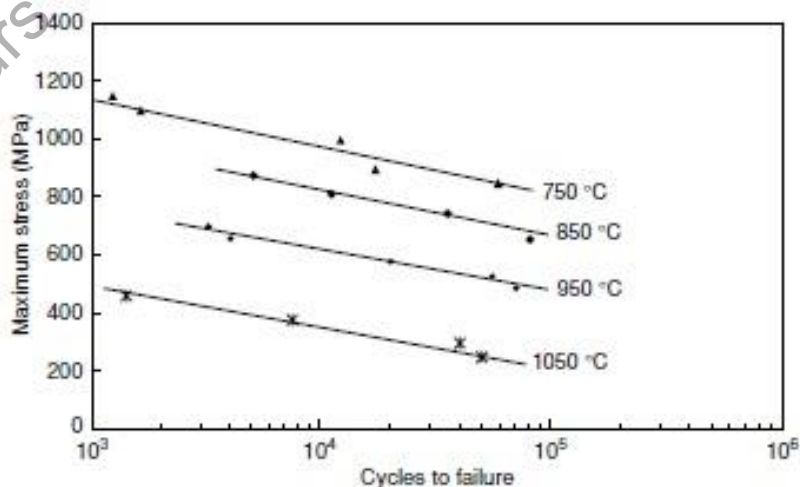
reducă, (compresiune – 842 MPa, tracțiune - 817 MPa).

3. Curbele ciclice tensiune-deformație prezintă un efect considerabil de înmuiere prin deformare. Valorile  $\sigma_{\max}$  și  $\sigma_{\min}$  scad în timpul solicitării, fapt ce poate fi atribuit distrugerii materialului prin fluaj. **Fig.5.88** prezintă efectul de înmuiere prin deformare la un superaliaj CMSX-6. Se observă cum înmuierea prin deformare este cea mai pronunțată la temperaturi înalte, unde structura  $\gamma/\gamma'$  evoluează spre configurația de rafting.



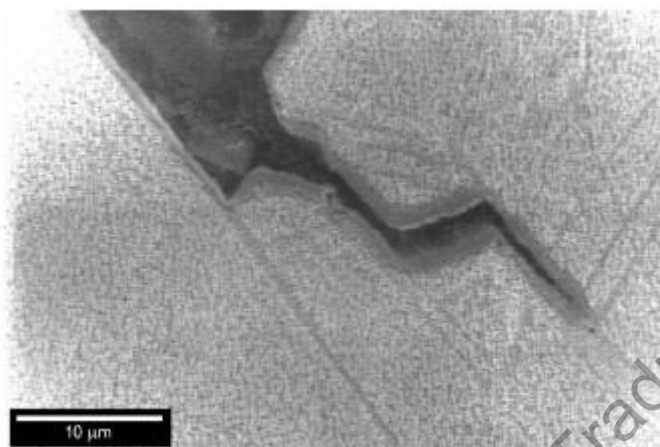
**Fig.5.88** Curbe de oboseală izotermă, pentru deformarea ciclică a unui superaliaj CMSX-6, prezentând variația palierelor tensiunii de întindere și de comprimare în funcție de numărul de cicluri. Intervalul total a deformației  $\Delta\epsilon_{\text{total}} = 10^{-2}$ ; condițiile de solicitare au fost inversate complet, de la întindere la comprimare [3]

Pre-tensionarea prin tracțiune, care induce formarea șirurilor de rafting aliniate perpendicular pe axa tensiunii, produce o slăbire a rezistenței materialului. În mod reciproc, pre-comprimarea mărește rezistența materialului. Rezistența LCF scade rapid la creșterea temperaturii, confor **Fig.5.89**.



**Fig.5.89** Rezultate LCF cu control al sarcinii, pentru superaliajul CMSX-4 de a doua generație, neprotejat, la diferite temperaturi, cu  $R = 0$  [3]

LCF pentru CMSX-4 monocristalin suspus la încercări cu controlul sarcinii aplicate, cu,  $R = 0$ , scade rapid la creșterea temperaturii dar nu prezintă nici o limită distinctă de rezistență. **Fig.5.90** arată formarea benzilor intense de forfecare și a benzilor persistente de alunecare (PSB) în vecinătatea suprafeței de rupere.



**Fig.5.90** Formarea unei benzi intense de forfecare și a unor benzi persistente de alunecare lângă suprafața de rupere a unei probe de CMSX-4, ciclat sub control al sarcinii aplicate la  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $R = 0$  și  $\sigma_{\max} = 760\text{MPa}$  [3]

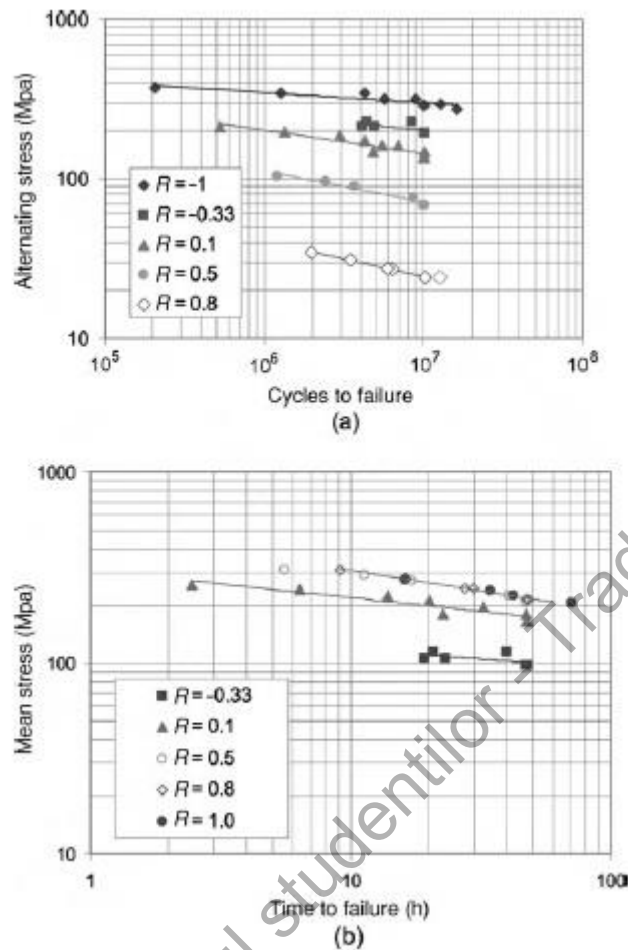
### B. Oboseala la numere mari de cicluri

Frecvențele naturale de vibrație la rezonanță ale lamelor monocristaline de turbine sunt între  $10^0 - 10^3$  Hz. Dacă frecvențele de excitație produse de curgerea turbulentă din jurul aerofoliei sunt din acest domeniu, atunci se va produce ruperea prin oboseală la numere mari de cicluri (HCF). Sarcinile HCF se suprapun peste tensiunile medii din stare stabilă, provenite din sarcinile centrifugale ale lamelor și din sarcinile termice provenite de la gradientii termici stabiliți prin acțiunea gazului cald și a aerului rece care trece prin lame. În mod clar, este de așteptat ca parametrii caracteristici ai HCF să depindă de raportul  $R$  și să existe o interacțiune considerabilă între mecanismele de oboseală și de fluaj, atunci când temperatura este ridicată iar  $R \rightarrow 1$ .

S-au efectuat teste, la  $1038^{\circ}\text{C}$ , cu controlul sarcinii aplicate, pe probe monocristaline de superaliaj PWA1484, orientate după direcția  $\langle 001 \rangle$  și protejate cu un înveliș de aluminidă de platină. Primul set de teste s-au efectuat la 59 Hz pentru rapoartele  $R$  de  $-1,0$ ;  $-0,33$ ;  $0,1$ ;  $0,5$ ;  $0,8$  și  $1,0$ . În mod evident, atunci când  $R = 1,0$  nu există componentă alternativă, așa că testul aplicat în acest caz este o încercare la fluaj cu sarcină constantă. Cel de-al doilea set de teste au fost efectuate cu rapoartele  $R = -1,0$  și  $R = 0,1$  și un interval de frecvențe de la 59 Hz la 900 Hz.

Variația numărului de cicluri până la rupere la oboseală,  $N_f$ , este trasată în funcție de intervalul de tensiune  $\Delta\sigma$ , pe o diagramă convențională  $\sigma-N$ , în **Fig.5.91(a)**, pentru fiecare

dintre cele cinci rapoarte R.

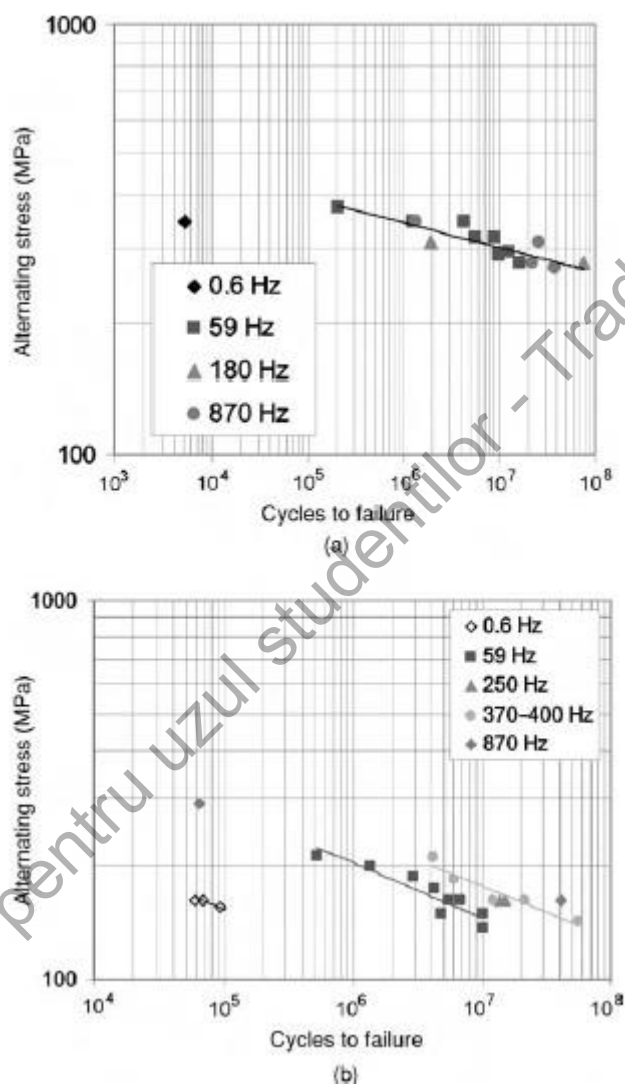


**Fig.5.91 Rezultate HCF pentru PW1484 protejat, solicitat la 1038 °C și 59 Hz, prezentând efectul raportului R: (a) curbă  $\sigma$ -N convențională; (b) variațiile tensiunii medii în funcție de timpul până la rupere [3]**

Nu se observă nici o dovadă a existenței unei limite de rupere. În plus, rezistența la rupere scade iar panta curbei devine mai bruscă, pe măsură ce  $R \rightarrow 1$ . În **Fig.5.91(b)**, sunt trasate variațiile lui  $\sigma_{\text{mean}}$  în funcție de durata până la rupere. În acest caz, valorile obținute pentru rapoarte mai mari (0,5; 0,8 și 1,0) se aglomerează într-o singură limită definită prin rezistența la rupere prin fluaj. Deci rezistența HCF este independentă de tensiunea alternativă  $\Delta\sigma$  și modul dominant de rupere este fluajul. Valorile obținute la rapoarte R mai scăzute (0,1 și -0,33) sunt deplasate spre durate mai mici ceea ce arată că în acest regim operează un mod de oboseală.

Atunci când  $R = -1$  rezultatele au fost independente de frecvență, în intervalul examinat, conform **Fig.5.92(a)**. Asta sugerează că un proces de oboseală independent de timp se produce la tensiuni medii scăzute. La tensiuni medii mai ridicate, corespunzătoare raportului  $R = 0,1$ , rezistența la oboseală este mai mare la frecvențele mai ridicate, pentru orice  $\Delta\sigma$  dat, conform **Fig.5.92(b)**. Acest fapt se datorează dependenței mai puternice a

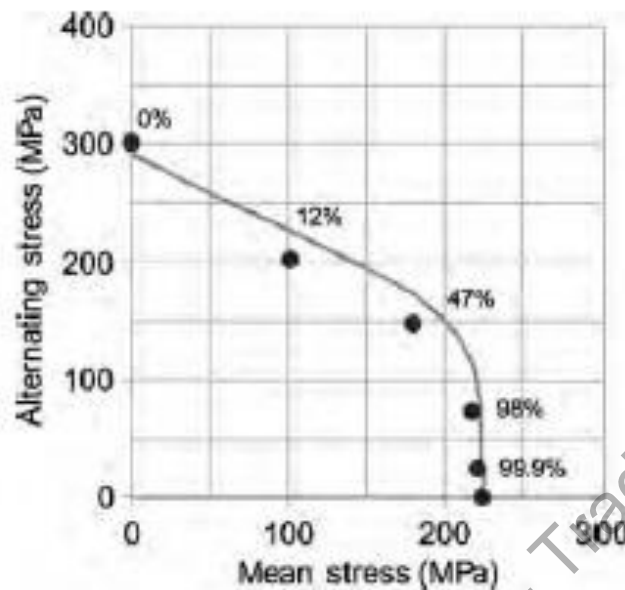
ruperii de componenta de fluaj, care este dependentă de timp, decât de componenta de oboseală care este dependentă de numărul de cicluri. Caracteristicile suprafețelor de rupere au fost în concordanță cu această interpretare. La tensiuni medii mici, corespunzătoare raportului  $R = -1$ , ruperea a fost inițiată din interiorul materialului, pornind de la pori, carburi sau  $\gamma'$  eutectic, astfel încât au putut fi identificate fațete cristalografice care indicau un mod de producere a ruperii la oboseală prin acumularea în timp a distrugerii de material.



**Fig.5.92 Rezultate HCF pentru PW1484 protejatat, solicitat la 1038 °C, prezentând efectul frecvenței: (a)  $R = -1$  și (b)  $R = 0.1$  [3]**

La roapoarte  $R$  mai ridicate, aspectul suprafeței de rupere seamăna cu cel al ruperii prin fluaj, fiind neregulat, cu multiple fisuri supeciale și cu o gâtuire evidentă. Wright și colaboratorii și-au prezentat rezultatele sub forma așa-numitei diagrame Goodman, pe care se trasează variațiile intervalului de tensiune  $\Delta\sigma$ , în funcție de tensiunea medie  $\sigma_{\text{mean}}$ , pentru o capacitate constantă de rezistență la HCF. **Fig.5.93** prezintă o diagramă tipică pentru rupere după  $10^7$  cicluri. Numerele reprezintă procentul distrugerii prin fluaj, determinate dintr-un

model al distrugerii prin fluaj-oboseală. Se observă că modul de fluaj devine semnificativ pentru  $R > 0$ .



**Fig.5.93** Diagrama Goodman a PW1484 protejat, la 1038 °C și 59 Hz, după  $10^7$  cicluri. Procentele estimează fracțiunea distrugerii de material atribuită modului de rupere prin fluaj [3]

#### 5.7.4 Proiectarea mărimii și formei lamelor de turbină

Până acum, au fost ignorați factorii care influențează forma și geometria lamelor de turbină. Factorii care vor fi luați în considerație vor fi aerodinamica, mecanica fluidelor și termodinamica.

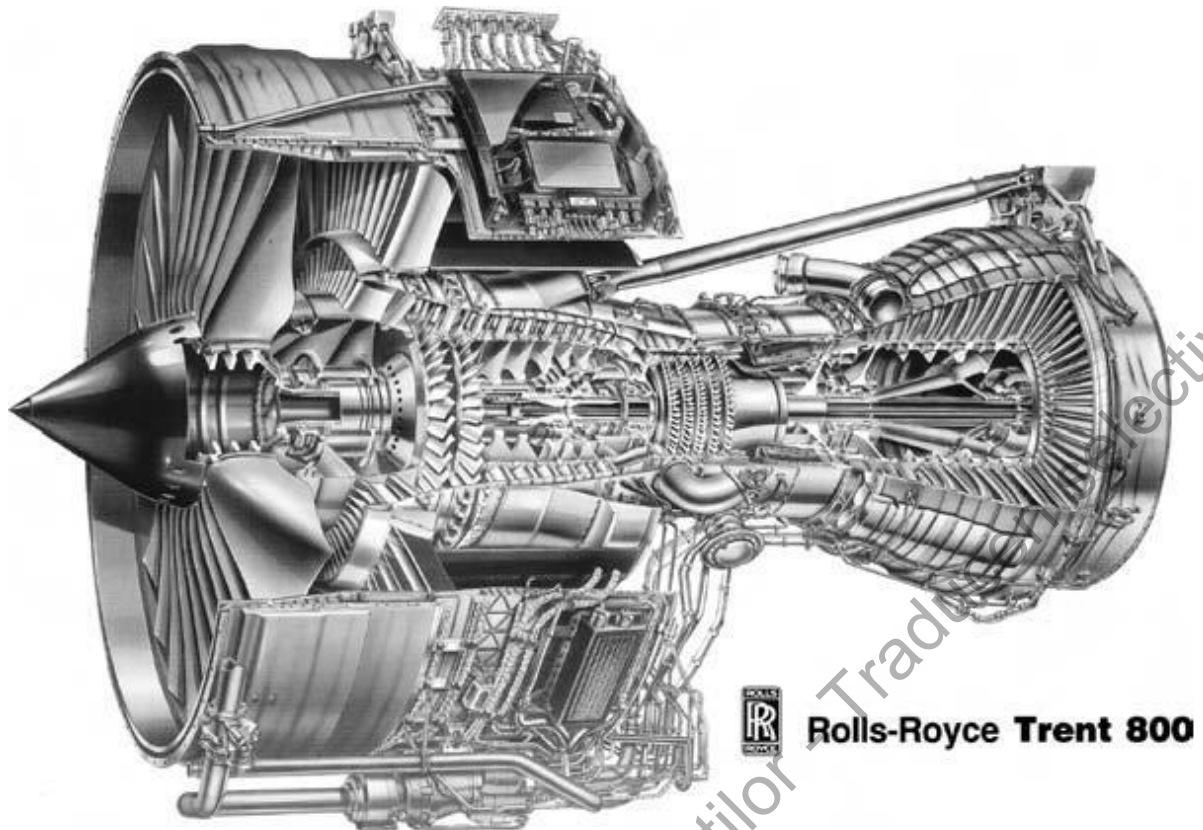
##### 5.7.4.1 Estimarea lungimii lamelor de turbină

Pe măsură ce gazul fierbinte se extinde prin regiunea cu turbine a motorului, presiunea sa scade. Rezultă că, pentru a menține viteza axială la o valoare acceptabilă, trebuie majorată aria  $A$ , a gâtului sau inelului prin care curge gazul, care este dată prin:

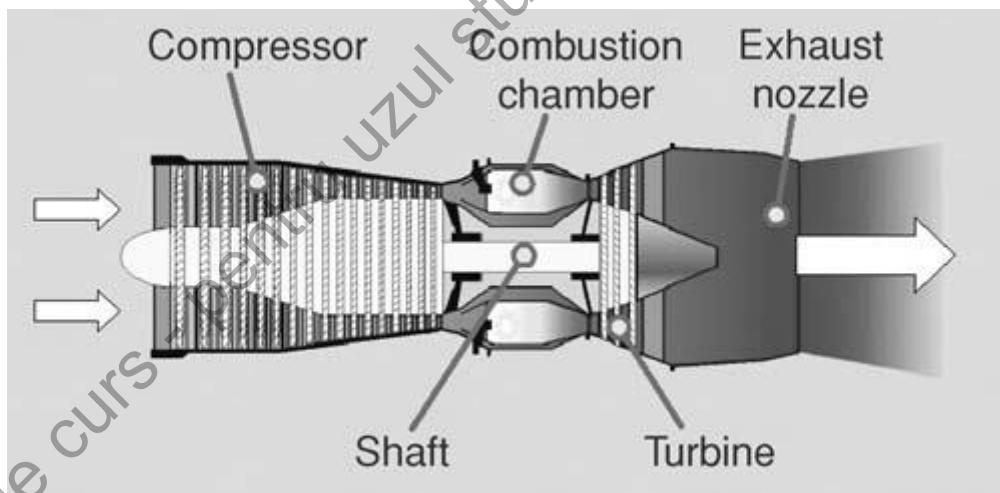
$$A = 2\pi r_m l \quad (5.32)$$

unde  $l$  este lungimea lamei de la rădăcină la vârf iar  $r_m$  este raza sa medie, măsurată pe direcție radială, de la axă spre motor. ( $A$  este aria laterală a unui cilindru). Dacă  $r_m$  nu se modifică substanțial, pe măsură ce scade presiunea, atunci  $l$  trebuie să crească. În caz contrar se va obține o viteză  $v_{jet}$  prea mare a jetului de gaz. Deci lamele de turbină de înaltă presiune (HP) trebuie să fie mai scurte decât cele de joasă presiune (LP). Acest lucru se observă și din **Fig.5.94**. Se observă că  $r_m$  este puțin mai mare pentru zonele de presiune joasă decât pentru cele de presiune ridicată. **Fig.5.95** și **Fig.5.96** arată grafic modul de funcționare a turbinelor de avion.





**Fig.5.94 Ilustrarea motorului cu tubină de tip Rolls-Royce's Trent 800 engine, care propulsează avioanele Boeing 777 [3]**



**Fig.5.95 Modul de funcționare a unui motor turbină [3]**

Considerând presiunea și temperatura curentului de gaz, se face distincție între parametrii statici,  $p$  and  $T$  și valorile de repaus,  $p_0$  and  $T_0$  (care se obțin atunci când gazul este în repaus, fără a efectua nici lucru mecanic și nici transfer de căldură), prin intermediul relațiilor:

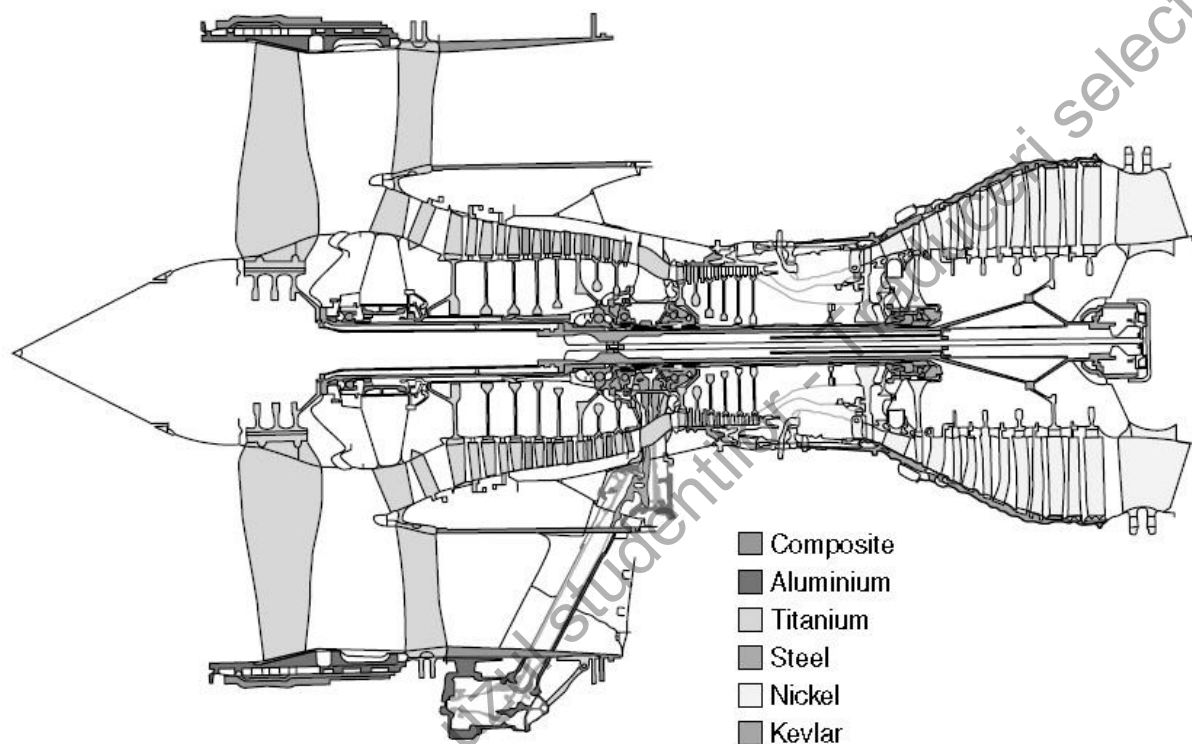
$$T_0/T = 1 + \left(\frac{\gamma-1}{2}\right) M^2 \quad (5.33)$$

și



$$p_0/p = \left[ 1 + \left( \frac{\gamma-1}{2} \right) M^2 \right]^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (5.34)$$

unde  $M$  este numărul Mach (după fizicianul austriac Ernst Mach) local, definit ca raportul dintre viteza de deplasare a unui obiect și viteza sunetului într-o substanță care, în condiții date de presiune și temperatură, este  $\sqrt{\gamma RT}$ .  $\gamma$  este raportul dintre căldurile specifice la presiune și temperatură constantă ( $\gamma = c_p/c_v$ ),  $R$  este constanta gazelor iar  $T$  temperatura absolută.



**Fig.5.96 Secțiune printr-un motor turbină [3]**

Pentru a determina transportul de masă,  $\dot{m}$ , printr-o secțiune  $A$ , se consideră:

$$\dot{m}/A = \rho V \quad (5.35)$$

unde  $\rho$  și  $V$  sunt densitatea și viteza curentului de gaz. Din condiția de conservare a energiei rezultă:

$$\dot{m} c_p T + \dot{m} V^2 / 2 = \dot{m} c_p T_0 \quad (5.36)$$

din care, după rearanjare, rezultă  $V = \sqrt{2 c_p (T_0 - T)}$ .

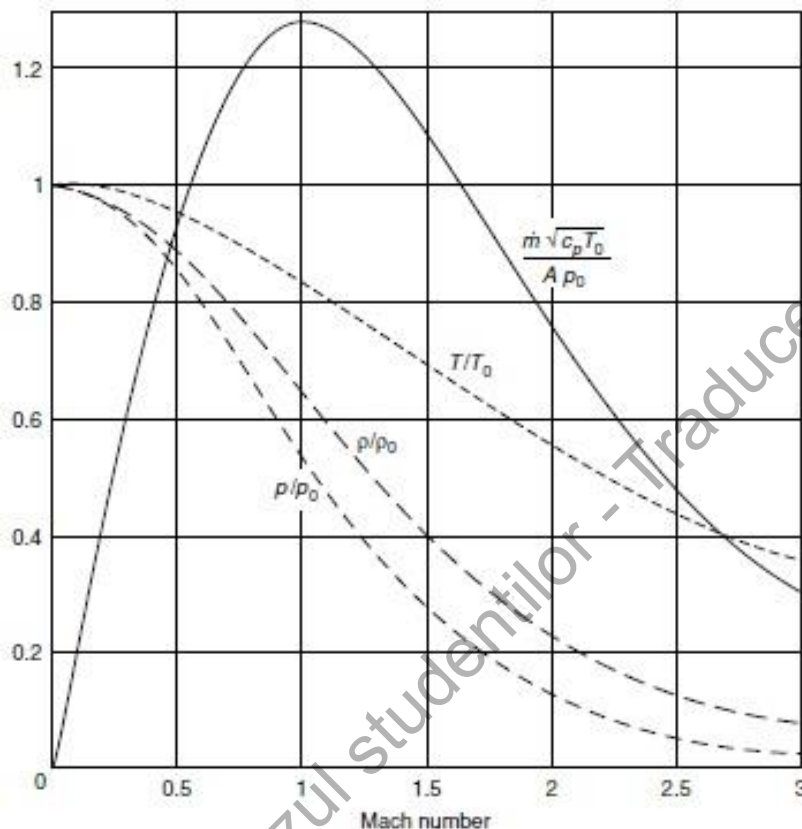
Considerând  $\rho = C T^{1/(\gamma-1)}$  unde  $C$  este o constantă dată de  $C = \rho_0^{\gamma-1} / T_0^{\gamma-1}$  rezultă:

$$\dot{m}/A = C T^{1/(\gamma-1)} \sqrt{2 c_p (T_0 - T)} \quad (5.37)$$

Fluxul adimensional al transportului de masă pe unitatea de suprafață  $\dot{m} \sqrt{c_p T_0} / A p_0$  poate fi exprimat ca:

$$Q = \frac{\dot{m} \sqrt{c_p T_0}}{A p_0} = \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma-1}} M \left[ 1 + \left( \frac{\gamma-1}{2} \right) M^2 \right]^{-(\gamma+1)/[2(\gamma-1)]} \quad (5.38)$$

Termenul din partea dreaptă arată că  $Q$  este constant pentru orice valori date (constante) ale lui  $\gamma$  și  $M$ . Se observă și că, dacă  $Q = \text{ct.}$ , atunci aria  $A$  trebuie să se modifice, dacă variază valorile de repaus ale presiunii și temperaturii,  $p_0$  și  $T_0$ . Variația lui  $Q$  în funcție de numărul Mach este prezentată în **Fig.5.97**, pentru cazul  $\gamma = 1,4$ .



**Fig.5.97** Variația fluxului adimensional de masă  $\dot{m} \sqrt{c_p T_0} / A p_0$  în funcție de numărul Mach,  $M$ , pentru un gaz perfect cu  $\gamma = 1,4$ , care curge printr-un orificiu uniform. Sunt prezentate și variațiile rapoartelor valorilor statice și de repaus ale presiunii, densității și temperaturii, în funcție de  $M$  [3]

Fluxul de gaz atinge valoarea maximă,  $Q = 1.281$ , la  $M = 1$ . La această valoare, secțiunea transversală a duzei este „înecată” (sufocată). La viteze ale jetului de gaz (considerat unidimensional și adiabatic) apropiate de viteza sunetului, variații foarte mici ale secțiunii  $A$  produc variații mari ale numărului Mach și ale presiunii.

Fig.5.97 poate fi utilizată pentru a determina secțiunea lamelor de turbină dacă se cunosc ceilalți parametri din formula fluxului de masă,  $Q$ . Se observă că, dacă  $p_0$  scade, atunci  $A = 2\pi r_m l$  trebuie să crească, deci lamele devin mai lungi ( $l$  crește).

În continuare se prezintă un exemplu de calcul al lungimii lamelor de turbină de înaltă presiune (HP). Se consideră că:

- debitul de gaz este  $\dot{m} = 200 \text{ kg/s}$ ;

- presiunea și temperatura de repaus sunt  $p_0 = 1800 \text{ kPa}$  și respectiv  $T_0 = 1450 \text{ K}$ ;

- numărul Mach este  $M = 1$ ;

- raza medie este  $r_m = 0,5 \text{ m}$ ;

- căldura specifică la presiune constantă este  $c_p = 1000 \text{ J/(kgK)}$ .

Fluxul relativ de gaz, în condiții de sufocare:  $Q = \frac{\dot{m}\sqrt{c_p T_0}}{Ap_0} = 1,281 = \frac{\dot{m}\sqrt{c_p T_0}}{2\pi r_m l p_0}$ .

Lungimea lamei devine:  $l = \frac{\dot{m}\sqrt{c_p T_0}}{1,281 \times 2\pi r_m p_0} = \frac{200\sqrt{1000 \times 1450}}{1,281 \times 2 \times \pi \times 0,5 \times 1800000} \approx 0,033 \text{ m}$

Deci  $l = 33 \text{ mm}$ .

#### 5.7.4.2 Alegerea razei medii a lamelor de turbină

Funcția lamei de turbină este de a extrage lucrul mecanic din curentul de gaz, cu un randament cât mai mare posibil. Cu o bună aproximație, fluxul de gaz poate fi considerat axial după ieșirea din duzele turbinei însă după interacțiunea cu lamele turbinei apare o componentă tangențială semnificativă a fluxului. Presupunând că fluxul intră pe o zonă de rază  $r$  (care se menține neschimbată) și o componentă tangențială inițială  $V_{\theta 1}$  și finală (la ieșire)  $V_{\theta 2}$ . Cuplul  $T$ , necesar ca acest lucru să se întâmple, esate egal cu viteza de variația a momentului unghiular iar puterea extrasă,  $\dot{W}$  este momentul (cuplul) înmulțit cu viteza unghiulară,  $\Omega$ , astfel:

$$\dot{W} = T\Omega = \dot{m}\Omega r_m (V_{\theta 2} - V_{\theta 1}) = \dot{m}U_m (V_{\theta 2} - V_{\theta 1}) \quad (5.39)$$

unde  $U_m$  este viteza gazului la raza medie  $r_m$  iar produsul  $U_m (V_{\theta 2} - V_{\theta 1})$  este cunoscut ca entalpia de repaus, notată cu  $\Delta h_0$ .

Ecuția (5.39) se poate exprima adimensional:

$$\frac{\Delta h_0}{U_m^2} = \frac{V_{\theta 2}}{U_m} - \frac{V_{\theta 1}}{U_m} = \frac{c_p \Delta T}{U_m^2} \quad (5.40)$$

unde  $\Delta T$  este scăderea de temperatură pe care o suferă jetul de gaz. Experimentele au demonstrat că  $c_p \Delta T / U_m^2$ , coeficientul adimensional al lucrului mecanic, nu trebuie să depășească valoarea de  $\sim 2$ , pentru o performanță satisfăcătoare a lamelor de turbină.

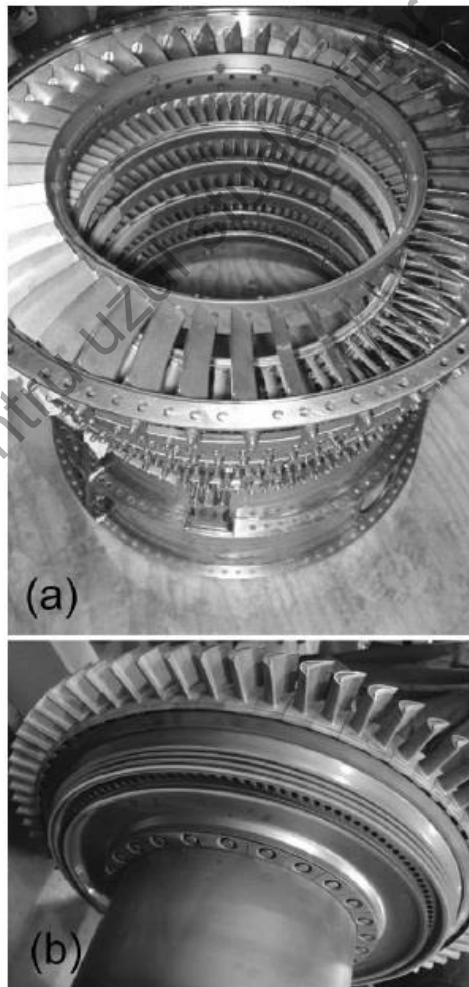
Se prezintă, în continuare un exemplu de calcul a razei medii la care trebuie plasate lamele de turbină. Se consideră un șir de lame de turbină care se rotesc cu  $6000 \text{ rot./min}$  ( $\Omega = 100 \text{ rad/s}$ ), scăderea de temperatură a jetului de gaz este  $\Delta T = 250 \text{ K}$  iar căldura specifică la presiune constantă  $c_p = 1000 \text{ J/kgK}$ . Lucrul mecanic adimensional, efectuat de miezul turbinei, este  $\Delta h_0 \sim c_p \Delta T = 250 \text{ kJ/kg}$ . Pentru ca turbina să fie eficientă, coeficientul adimensional trebuie să fie  $\frac{c_p \Delta T}{U_m^2} \sim 2$ . Rezultă  $U_m = \sqrt{12500} \cong 353 \text{ m/s}$ .

$$\text{Considerând } U_m = 2\pi\Omega r_m \Rightarrow r_m = \frac{U_m}{2\pi\Omega} = \frac{353}{200\pi} \cong 0,56 \text{ m.}$$

Dacă viteza unghiulară scade la jumătate,  $r_m$  se dublează ( $\Omega_1 = 50 \text{ rad/s} \Rightarrow r_m = 1,1 \text{ m}$ )  
iar dacă  $\Delta T = 125 \text{ K} \Rightarrow r_m = \frac{0,56}{\sqrt{2}} \cong 0,39 \text{ m}$

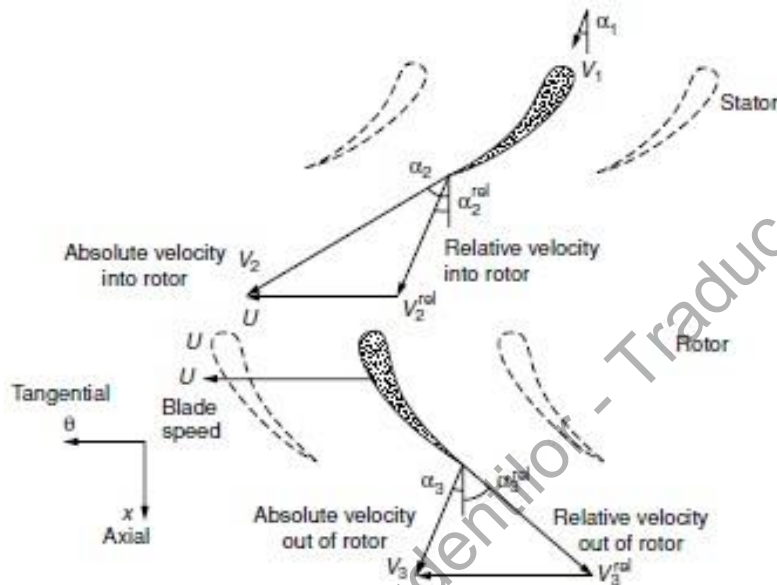
#### 5.7.4.3 Estimarea unghiului de ieșire din secțiunea transversală a lamelor de turbină

Turbina constă din rânduri alternative de aripi de ghidare staționare (statoare) și de lame rotative (rotoare), conform **Fig.5.98**. Lamele se deplasează în direcție tangențială la viteza  $U_m$  care nu este foarte diferită de viteza locală a sunetului. Funcția aripilor de ghidare este să îndepărteze componenta tangențială a jetului de gaz, pe care o introduc lamele ca o consecință a extragerii lucrului mecanic din curentul de gaz. Deoarece nu este eficient să se permită gazului de înaltă presiune, care există în camera de combustie, să sufere o singură detentă într-un sector al turbinei, rândurile alternative de aripi staționare și lame alternative facilitează o serie de detente mai mici care contribuie la creșterea randamentului turbinei.



**Fig.5.98** Fotografii ale componentelor turbinei de la motorul CFM-56: (a) aripi de ghidare (statoare) din sectorul de joasă presiune al turbinei; (b) arboare lamelor de turbină de înaltă presiune [3]

În practică, curgerea în jurul lamelor turbinei este instabilă și modelarea ei matematică completă este foarte complicată. Totuși, este util să se considere un sistem local de referință relativă în raport cu lamele rotoare și un sistem de referință absolută în raport cu aripile staționare. În sistemul relativ de referință s-a observat că fluxul de gaz este destul de stabil pentru a permite efectuarea unor calcule destul de precise pentru scopuri practice. Situația este ilustrată în **Fig.5.99**.



**Fig.5.99 Etapele unei turbine cu curgere axială, prezentând aripi de ghidare (statoare) și lame (rotoare) în secțiune transversală [3]**

Se presupune că gazul are o componentă axială de viteză  $V_x$ . Gazul se apropie de primul rând de statoare cu o viteză absolută  $V_1^{abs}$  la un unghi  $\alpha_1^{abs}$  față de axă. Componenta sa tangențială este  $V_x \tan \alpha_1^{abs}$ .

După ce iese din aripa de ghidare, viteza absolută,  $V_2^{abs}$ , a crescut și are acum o componentă tangențială dată de  $V_x \tan \alpha_2^{abs}$ . Este de reținut că viteza absolută a gazului care iese din aripile de ghidare este mai mare în sistemul de referință absolut decât în cel relativ. Reciproca este valabilă pentru gazul care iese din lamele rotoare—unghiul  $\alpha_3^{rel}$  este puțin mai mare decât  $\alpha_3^{abs}$ . Aceste considerații ale așa-numitelor triunghiuri ale vitezei permit o primă estimare a formei muchiei de ghidare a lamelor de turbină.

În continuare se prezintă un exemplu de determinare a unghiului de ieșire din secțiunea transversală a lamelor de turbină. Se consideră un rând de lame de turbină HP, de înaltă presiune. Se estimează direcția de curgere a gazului la ieșirea din ansamblul de lame, considerând viteza medie  $U_m$ , ca fiind dublul vitezei axiale a gazului ( $U_m = 2V_x$ ).

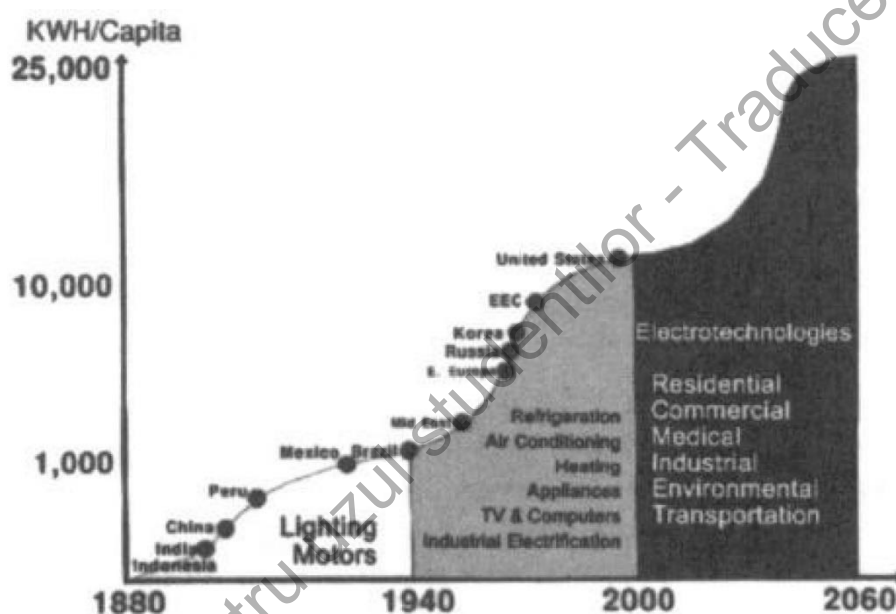
În acest caz, entalpia de stagnare,  $\Delta h_0$ , este dată de:

$$\Delta h_0 = U_m V_x (tg\{\alpha_3^{rel}\} - tg\{\alpha_2^{rel}\}) = U_m V_x (tg\{\alpha_2^{abs}\} - tg\{\alpha_3^{abs}\}) \quad (5.41)$$

Presupunând că viteza gazului, în raport cu turbina, este orientată perfect axial, la ieșirea din turbină, rezultă  $tg\{\alpha_2^{rel}\} = 0$ . Considerând  $\Delta h_0/U_m^2 = 2$  și  $U_m = 2V_x$ , rezultă  $tg\{\alpha_3^{rel}\} = \Delta h_0/U_m V_x = \Delta h_0/(U_m^2/2) = 4$  deci  $\alpha_3^{rel} \text{ arc tg } 4 \approx 75,96^\circ$ . Se consideră  $\alpha_3^{rel} \approx 76^\circ$ .

### 5.8 Turbine de gaz pentru utilități - Evoluția industriei de turbine de gaz pentru utilități.

**Fig.5.100** prezintă evoluția consumului energetic pe cap de locuitor, până în 2060. La această evoluție au contribuit industrializarea, aparatele electrocasnice, încălzirea, condiționarea aerului și dezvoltarea computerelor. Creșterea consumului energetic pe cap de locuitor a fost însoțită de creșterea populației, ambele contribuind la creșterea necesarului energetic.



**Fig. 5.100** Creșterea consumului energetic pe cap de locuitor [34]

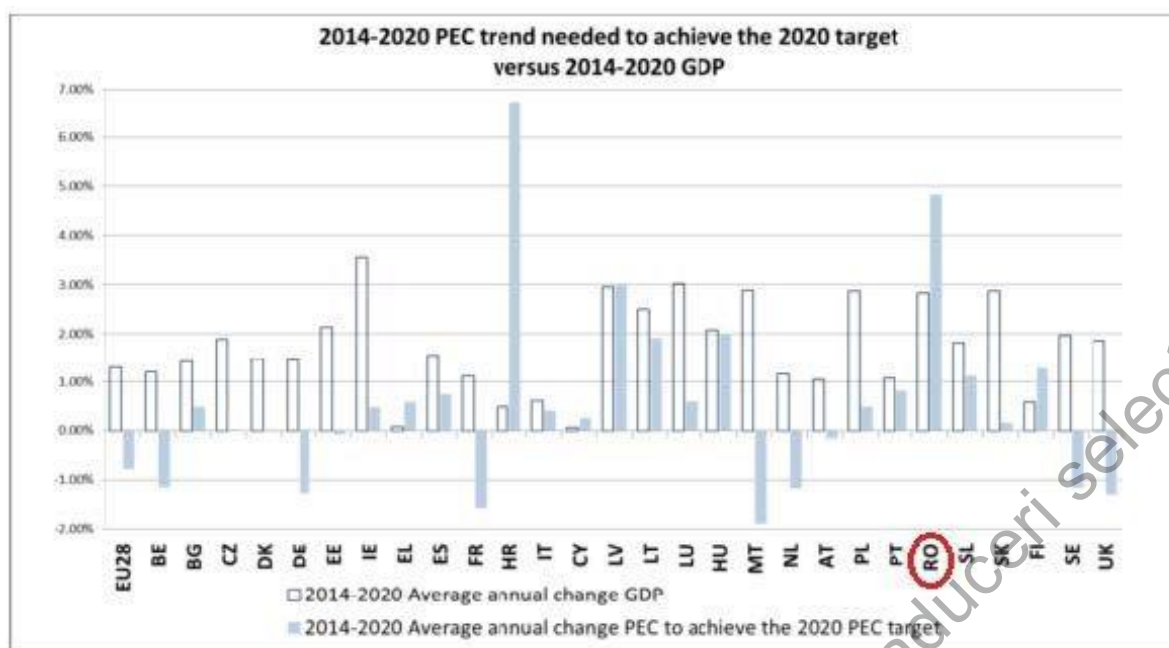
Dacă se ține cont de faptul că:

- există încă țări intens populate, cum ar fi China sau India, care încă au un consum energetic redus, pe cap de locuitor,
- tehnologiile avansate se dezvoltă într-un ritm fenomenal,

atunci este de așteptat o creștere și mai mare a necesarului energetic.

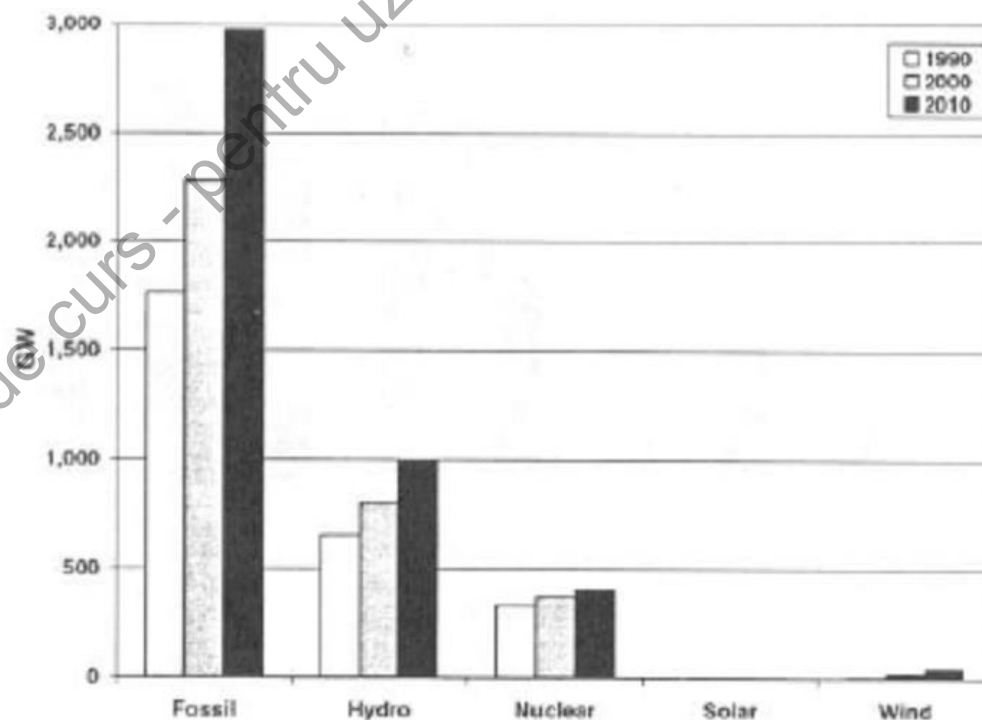
În **Fig. 5.101** se poate observa media anuală a PIB-ului 2014-2020 înregistrată și prognozată (GDP) vs. media anuală a reducerilor din consumul de energie primară (PEC) 2014-2020 necesare pentru a atinge obiectivele indicative naționale. Această creștere a necesarului energetic se bazează pe mai multe surse de energie, conform **Fig.5.102**.





**Fig.5.101. Media anuală a PIB-ului 2014-2020 înregistrată și prognozată (GDP) vs. Media anuală a reducerilor din consumul de energie primară (PEC) 2014-2020 necesare pentru a atinge obiectivele indicative naționale [34]**

- Combustibilul fosil reprezintă sursa dominantă, atât în prezent cât și în viitorul apropiat.
- O anumită creștere este de așteptat în sectorul hidroenergetic.
- Energia nucleară va rămâne limitată la un număr restrâns de țări.
- Energia solară și eoliană, deși populare din punct de vedere politic, au o pondere nesemnificativă și nu va crește în viitorul apropiat.



**Fig.5.102 Surse de generare a energie, la nivel mondial [34]**

Din punct de vedere istoric, turbinele cu abur au dominat producția de energie din combustibil fosil, în timp ce turbinele cu gaz au completat doar maximele de energie, datorită capacității lor de pornire rapidă. Poluarea cu cărbune, eficacitatea alimentării cu gaz și noile tehnologii de funcționare în cicluri combinate au propulsat turbinele cu gaz în primul plan, ca o sursă energetică majoră. Randamentul apropiat de 60% al uzinelor care funcționează în cicluri combinate, îl depășește cu mult pe cel al turbinelor cu abur sau cu gaz, funcționând independent. A rezultat o dezvoltare rapidă, dominată clar de USA și Asia, conform Fig.5.103.

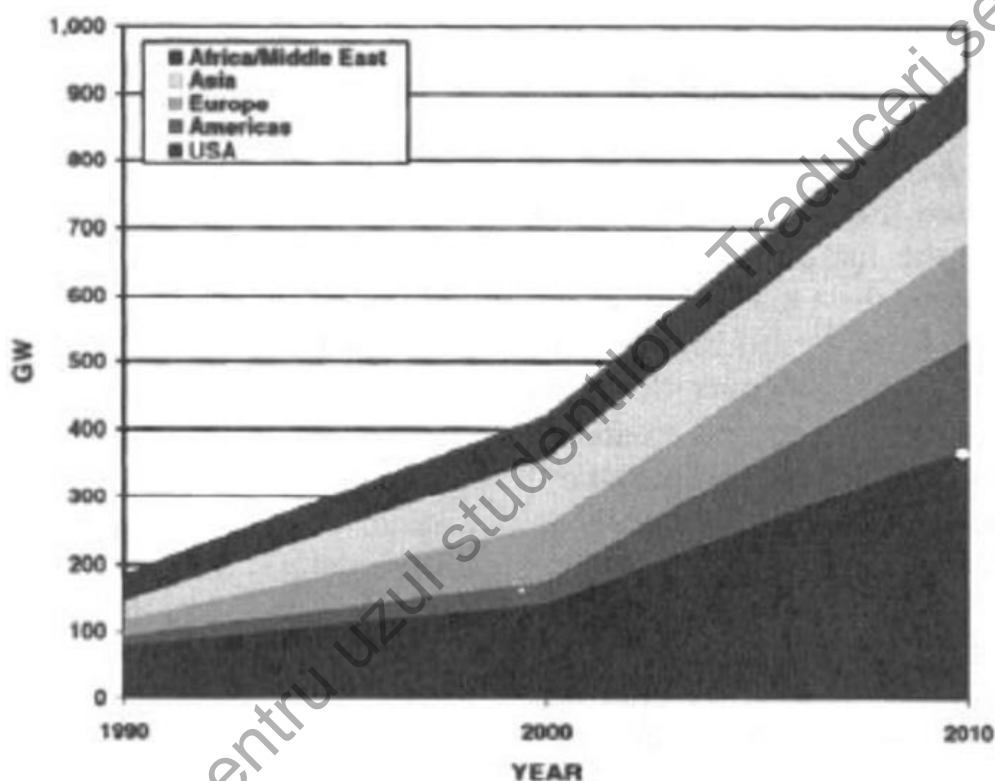
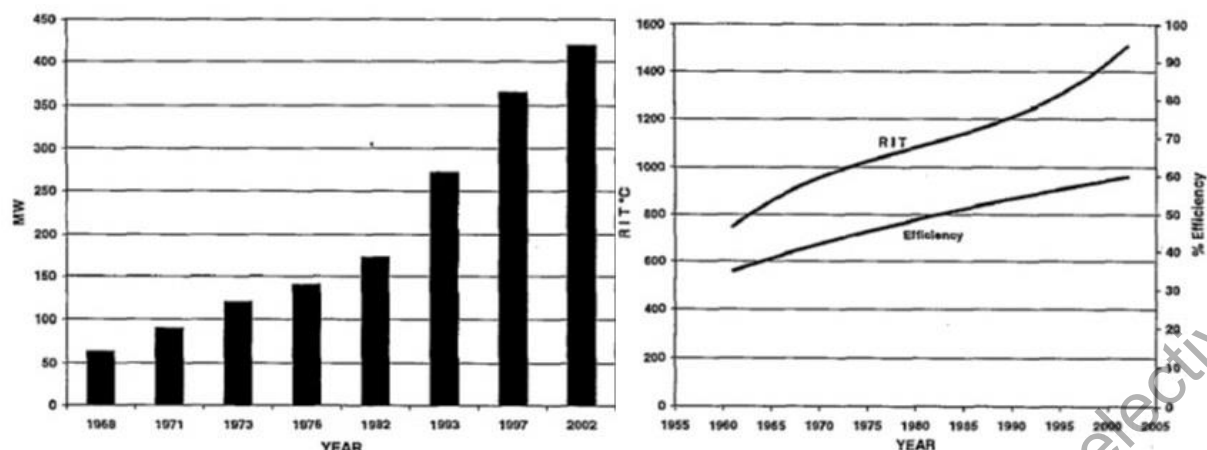


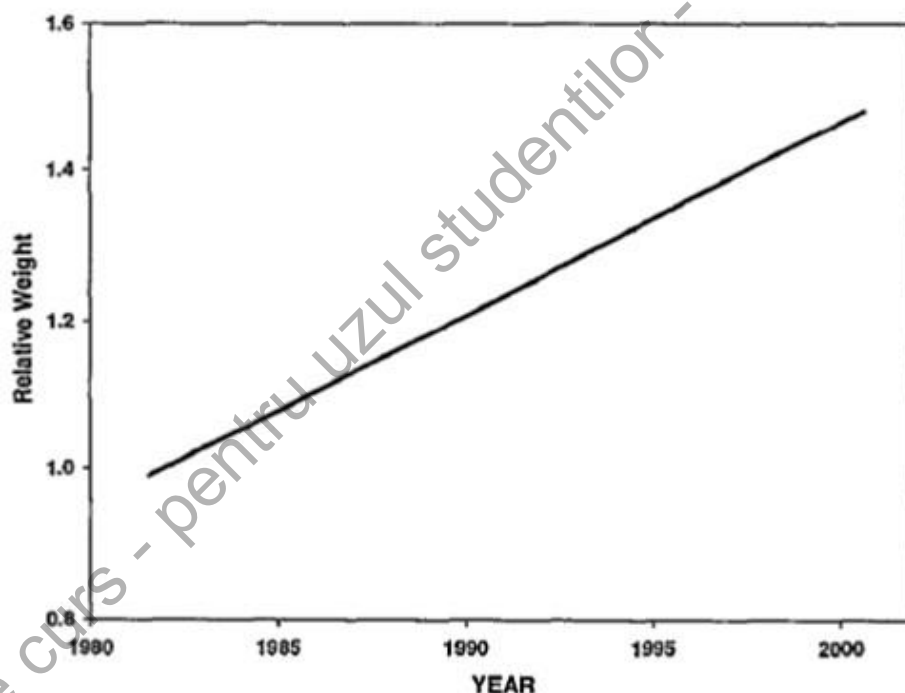
Fig.5.103 Dezvoltarea turbinelor de gaz pentru utilități, pe regiuni [34]

Fig.5.104(a) arată creșterea continuă, în timp, a capacității uzinelor care funcționează în cicluri combinate, capacitate care s-a apropiat de cea a uzinelor cu turbine de abur de mărime medie. Temperatura de intrare a gazului în rotor (Rotor Inlet Temperature = RIT) și randamentul turbinelor de gaz pentru utilități, s-au dublat în ultimii 40 de ani, conform Fig.5.104(b), ca urmare a dezvoltării unor materiale refractare mai bune, a unor soluții de răcire mai eficiente și a unor aerofolii mai eficiente, din punct de vedere aerodinamic. Se estimează continuarea creșterii ulterioare a mărimii uzinelor și a randamentului turbinelor de gaz pentru utilități (TGU).



**Fig.5.104** Evoluția turbinelor de gaz pentru utilități: (a) mărimea uzinelor; (b) randamentul și temperatura de intrare a rotorului (RIT) [34]

Cantitatea de superaliaje utilizate în turbinele de gaz pentru utilități (TGU) a crescut continuu, conform **Fig.5.105** și, odată cu creșterea cererii de TGU, s-a produs o explozie a cantității totale de superaliaje din acestea.



**Fig.5.105** Creșterea consumului de superaliaje per turbină de gaz pentru utilități [34]

Creșterea bruscă a pieței de TGU s-a produs în 1999. Vânzările au crescut de la 8,58 la 13 miliarde de dolari iar cota de piață de la 30 la 38 %. Prin contrast, cota motoarelor de avion a scăzut de la 65 la 59 %, deși valoarea absolută a vânzărilor a crescut de la 18 la 20 de miliarde de dolari.

Din aceste motive, industria superaliajelor care era focalizată doar pe motoarele de avion, va trebui să se reorienteze spre TGU. Această schimbare a început deja și produce o

transformare semnificativă a activității producătorilor de superaliaje.

Pentru a fi competitivi, producători de superaliaje trebuie să respecte următoarele cerințe: 1 - normele de poluare; 2 - costul redus de producție; 3 - reducerea consumului de combustibil; 4 - costuri de întreținere scăzute și 5 - reducerea duratei de amortizare.

1. Normele de poluare sunt condiția critică pentru obținerea permisului de funcționare. Valoarea emisiilor este controlată prin procesul de combustie și randamentul motorului și reducerea răcirii cu aer  $\Rightarrow$  sunt necesare materiale rezistente la temperaturi mai ridicate.

2. Costul de producție este afectat direct de mărimea uzinei (centralei). În general, costul de producție / MW scade la creșterea mărimii motorului însă acest lucru necesită componente mai mari. Producerea de lame, supape, discuri de turbină mari, din superaliaje pe bază de nichel, solidificate direcțional, ridică probleme mari de cost și calitate.

3. Costul combustibilului este redus prin utilizarea unor echipamente care pot funcționa cu un randament ridicat, folosind o largă varietate de combustibili. Flexibilitatea combustibilului impune înțelegerea fenomenelor de coroziune și dezvoltarea unor straturi protectoare rezistente la coroziune. Și în acest caz, sunt necesare materiale cu rezistență superioară la temperaturi ridicate.

4. Reducerea costurilor de întreținere se bazează pe verificarea funcționării, înlocuirea pieselor uzate și repararea defectelor.

5. Reducerea duratei de amortizare devine un criteriu foarte important, în cazul uzinelor noi. Recuperarea investiției începe numai după ce s-a finalizat proiectul și a început comercializarea. Pentru scurtarea timpului de implementare a noilor materiale rezistente la temperaturi ridicate sunt necesare abordările ingineresti interdisciplinare, modelarea pe calculator a prelucrării și comportamentului la solicitări, eliminând experimentele inutile și erorile experimentale.

Industria aeronautică a fost, prin tradiție, utilizatorul principal al superaliajelor. Războiul rece a dus la dezvoltarea unor noi tehnologii pentru aeronave militare de înaltă performanță și s-au realizat progrese majore în obținerea de noi compoziții de superaliaje, tehnologii de prelucrare și structuri de solidificare. Se pune problema dacă progresele obținute în industria aeronautică pot fi folosite și la tehnologia TGU. Însă motoarele de aeronave și TGU sunt supuse unor condiții diferite. Diferențele sunt prezentate în **Tab.5.11**.

**Greutatea** condiționează densitatea, grosimea învelișului și toleranțele dimensionale ale aerofoliilor, dar este nesemnificativă pentru TGU.

**Durata de funcționare** a aerofoliilor, la temperatura maximă (decolare) este sub 1000 de ore iar la TGU peste 100.000 de ore.

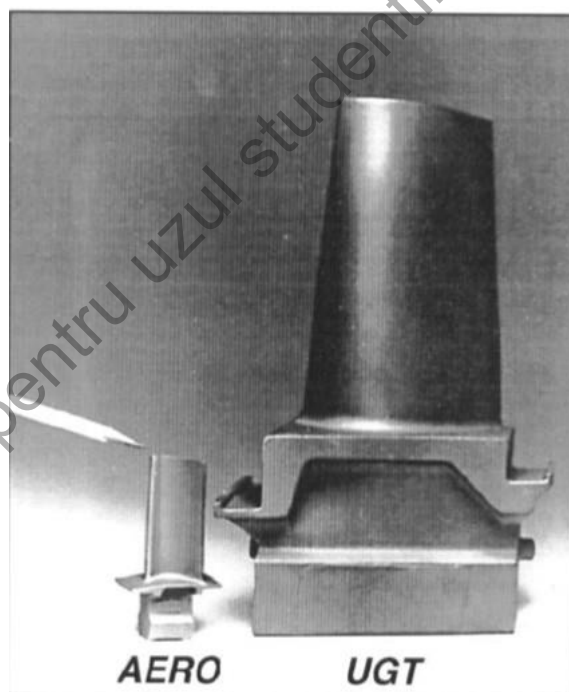
**Solicitarea ciclică** este la fel de intensă la aerofolii și TGU.

**Mediul de funcționare** este dat de calitatea combustibilului: pur-aerofolii, impur-TGU.

**Mărimea:** TGU (UGT) sunt de 2-3 ori mai mari și de 20-30 ori mai grele decât aerofoliile, **Fig.5.106**.

**Tab.5.11 Diferențe între condițiile impuse turbinelor de aeronave și TGU [34]**

| Parametru                  | Aerofolie        | TGU         |
|----------------------------|------------------|-------------|
| Greutate                   | Foarte important | Neimportant |
| Durata de funcționare, ore |                  |             |
| în stare stabilă           | 25.000           | > 100.000   |
| la temperatură maximă      | < 1000           | > 100.000   |
| Solicitare ciclică         | Severă           | Severă      |
| Mediu de funcționare       | Necoroziv        | Coroziv     |
| Mărimea                    | Mică             | Mare        |

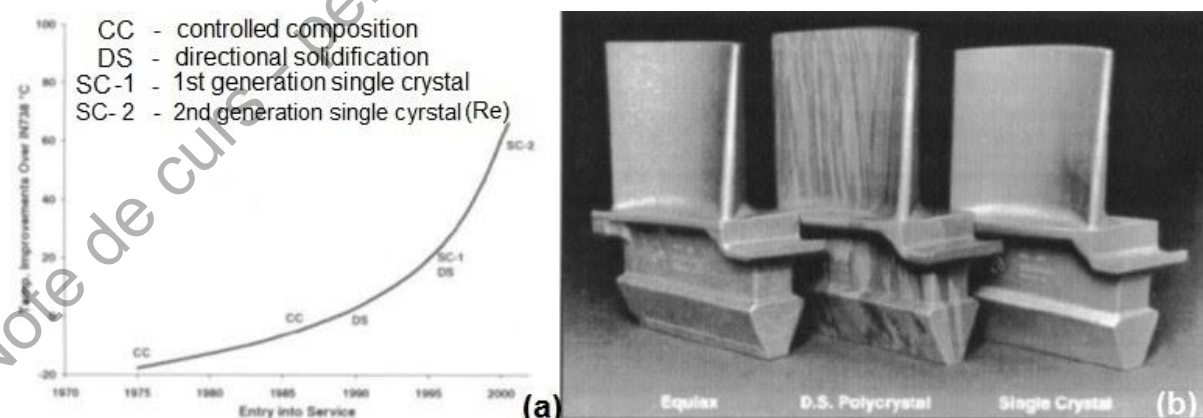


**Fig.5.106 Comparatie între o TGU și o aerofolie, ambele din primul rând [34]**

Cerințele de material impuse TGU includ următoarele aspecte: 1 - rezistența la temperaturi înalte; 2 - prelucrarea monocristalelor; 3 - prelucrarea materialelor pentru discuri mari; 4 - rezistența la coroziune; 5 - învelișuri avansate de tip barieră termică; 6 - tehnici avansate de inspecție; 7 - prelungirea duratei de viață și 8 - modelarea pe calculator.

**Rezistența la temperaturi înalte.** Pe baza rezistenței la oxidare a aliajelor Ni-Cr, cunoscută de la începutul secolului XX, s-au dezvoltat superaliaje cu 20 %Cr, pentru elementele de încălzire și ulterior superaliajele moderne pe bază de Ni, durificate prin precipitarea coerentă a fazei  $\gamma'$ ,  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ . Creșterea fracțiunii de  $\gamma'$  a impus reducerea %Cr, ducând la reducerea atât a gradului de durificare a soluției solide cât și a rezistenței la oxidare. Reducerea %Cr, compensată prin adăugarea de Mo (durificarea soluției solide) și de Al (rezistență la coroziune), nu poate scădea sub 1,5 %Cr, pentru evitarea coroziunii la cald. Creșterea Mo peste 3,5 % este dăunătoare pentru rezistența la coroziune la cald și din acest motiv Mo a fost parțial substituit cu W, Ta, Nb. Carburile intercrystaline joacă un rol major în controlul fluajului și al comportării la rupere și pot fi modificate prin tratament termic și adăugări minore de B și Zr. Hf, deși puternic carburigen, este introdus în aliajele policristaline pentru îmbunătățirea ductilității limitelor de grăunți.

Până recent, componentele TGU supuse la coroziune de tip II (între 670-750 °C) erau din superaliaje bogate în Cr (formatoare de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Aliajele cu mai puțin Cr și mai mult Al (formatoare de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) au fost dezvoltate pentru aeroturbină unde temperaturile curentului de gaz sunt mai ridicate și pericolul oxidării este dominant. Pe măsură ce temperaturile de aprindere ale TGU au continuat să crească, accentul s-a mutat de la modificarea compoziției grăunților echiaxiali la controlul structurii grăunților, **Fig.5.107(a)**, după cum s-a întâmplat în cazul aeroturbinelor, începând din anii 1970. În felul acesta au apărut aerofolii solidificate direcțional sau monocristaline, conform **Fig.5.107(b)**. La superaliajele monocristaline pe bază de Ni, direcția [001] are cel mai mic modul de elasticitate și cea mai mare rezistență la oboseală.



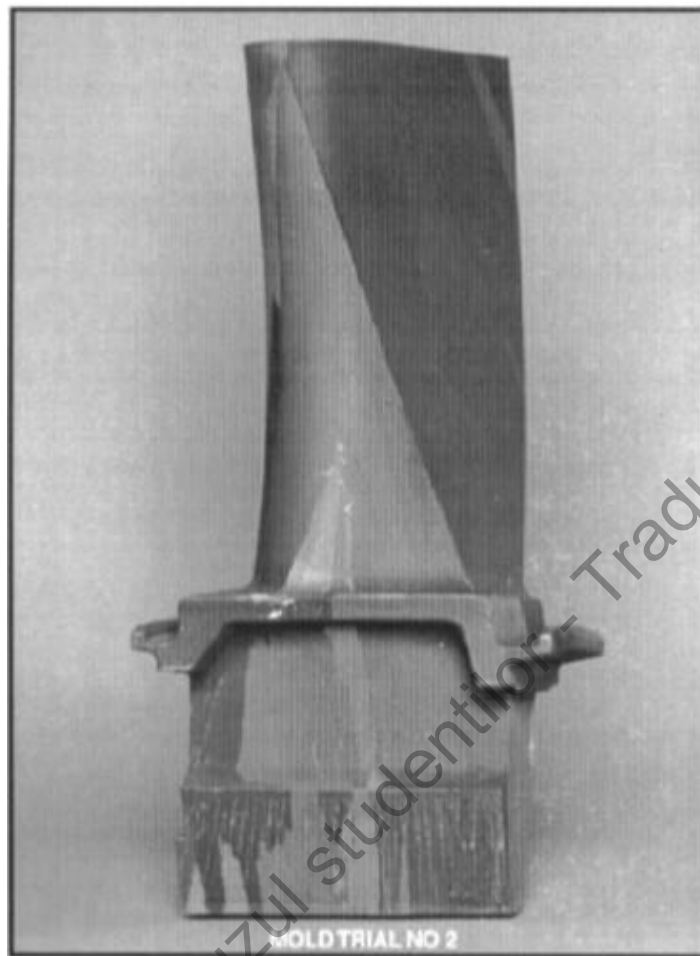
**Fig.5.107 Variația caracteristicilor TGU: (a) evoluția rezistenței la temperaturi ridicate (b) evoluția structurilor granulare [34]**

Prelucrarea monocristalelor este dificilă în cazul lamelor mari ale TGU. S-au obținut rezistențe la curgere foarte mici din cauza distorsionării și fisurării miezului, a ruperii



cochilei, a reacției dintre formă și metal și a multiplelor defecte cristaline.

**Fig.5.108** ilustrează o lamă monocristalină mare cu diverse defecte de turnare.



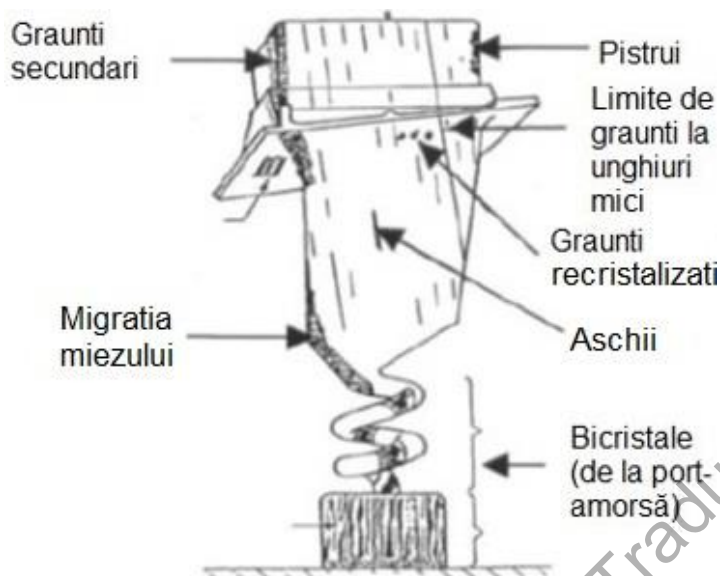
**Fig.5.108 Defecte de turnare la lamele monocristaline ale turbinelor de gaz pentru utilități [34]**

În continuare, sunt prezentate o serie de măsuri care trebuie luate pentru prelucrarea corectă a lamelor de TGU:

- materiale mai bune pentru miez și cochilă sunt necesare din cauza volumului mult mai mare de metal lichid și a intervalului mai mare de solidificare;
- controlul căldurii este deosebit de important pentru asigurarea unui gradient de temperatură, necesar creșterii monocristalelor;
- toleranța la defecte rezultă din compromisul care trebuie să existe între condiția ca materialele să atingă performanța maximă și condițiile reale de producție care induc defecte, ca în **Fig.5.109**.

La monocristalele mari este imposibil să se mențină perfect orientarea [001] din cauza geometriei formei de turnare și a dificultății controlării funcționării cuptorului. În plus, pot apare frecvent pistrii, limite de grăunți la unghiuri mici, grăunți recrystalizați. În aceste cazuri,

fiindcă nu conțin elemente de ranforsare a limitelor de grăunți, monocristalele sunt inferioare până și cristalelor obținute prin turnare convențională.

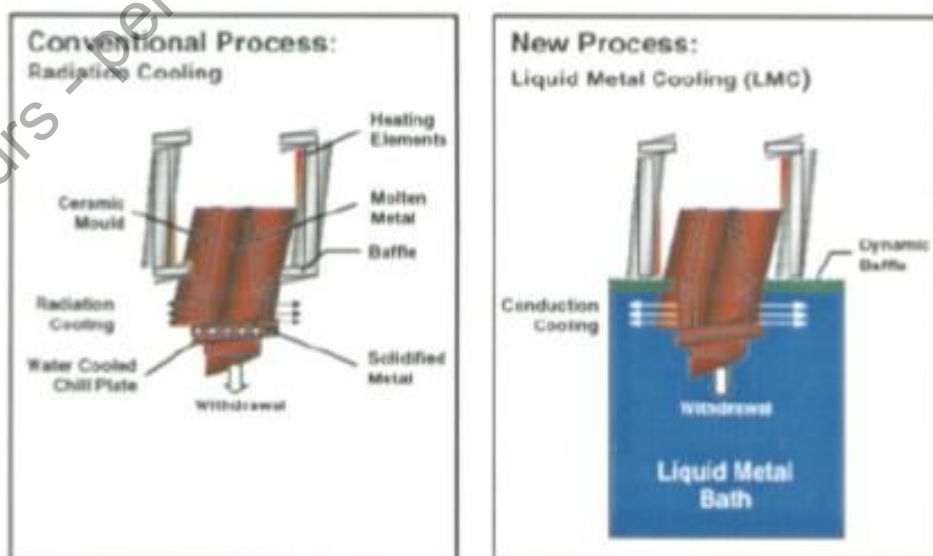


**Fig.5.109 Defecte tipice la lamele monocristaline ale turbinelor de gaz pentru utilități [34]**

Optimizarea aliajului necesită dezvoltarea unor aliaje mai puțin sensibile la defectele de turnare și la defectele de grăunți, pentru a putea ține cont de mărimea lamelor de TGU. S-au încercat aditivi de C, B, Zr și Hf dar nu s-a reușit punerea în soluție.

Procedee alternative de prelucrare au fost adaptate la producerea TGU: (i) răcirea în metal lichid și (ii) îmbinarea în fază lichidă tranzitorie.

Răcirea în metal lichid (LMC) contribuie la îmbunătățirea gradientului de temperatură, reducerea timpului de solidificare a lamelor monocristaline de TGU, **Fig.5.110**.



**Fig.5.110 Procese de răcire ale lamelor monocristaline pentru TGU: Bridgman (stânga) și LMC (dreapta) [34]**

LMC, Fig.5.110(b) are viteză de transfer a căldurii, prin conducție, de trei ori mai mare decât cea prin metoda Bridgman convențională, unde transferul se produce prin radiație, permițând creșterea vitezei de retragere a monocristalului.

Îmbinarea în fază lichidă tranzitorie se bazează pe turnarea separată a unor fragmente mici, monocristaline și îmbinarea lor, prin intermediul unui procedeu de îmbinare care poate regenera structura monocristalină de ambele părți ale îmbinării. Acest proces folosește un mediu de îmbinare care are compoziție chimică apropiată cu materialul de îmbinat, dar conține o mică cantitate de element ușor fuzibil (ex.: B) care se dizolvă și difuzează în superaliaj, în stare solidă. Utilizând un strat foarte subțire de mediu de îmbinare, prin solidificare izotermă, poate lua naștere o regiune de îmbinare care are aceeași compoziție chimică, cristalografie și microstructură cu substratul monocristalin de îmbinat. Principiul acestui proces este ilustrat în Fig.5.111, împreună cu gradul de corespondență între compozițiile chimice ale zonei de legătură și metalului de bază.

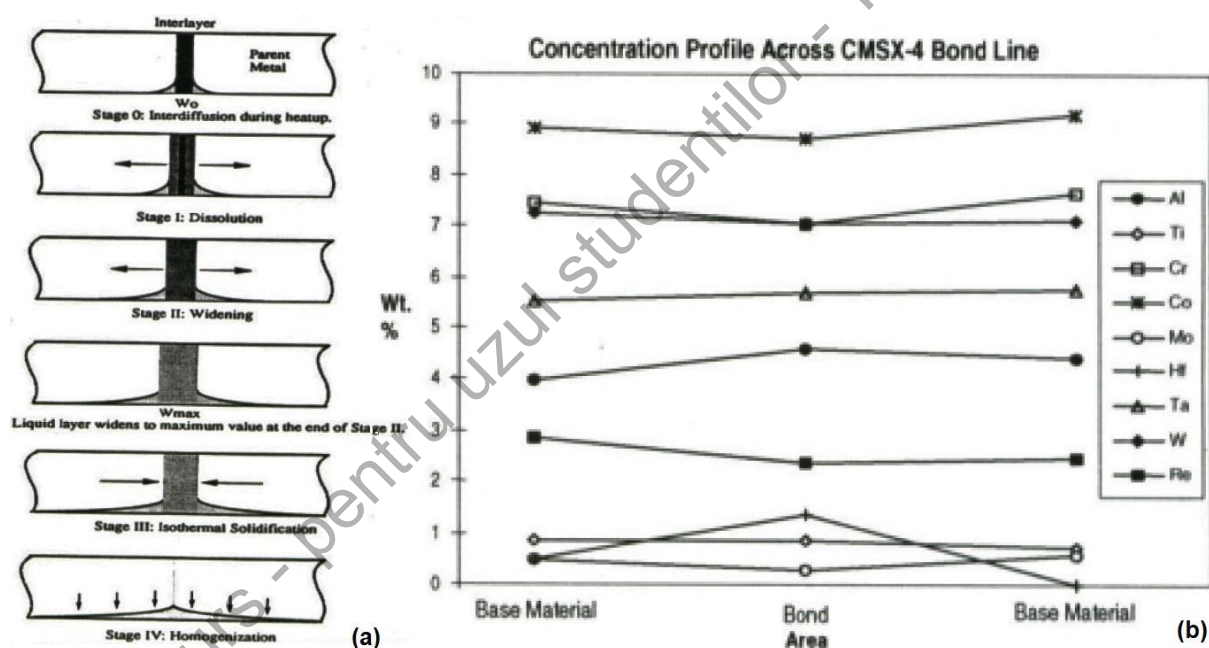
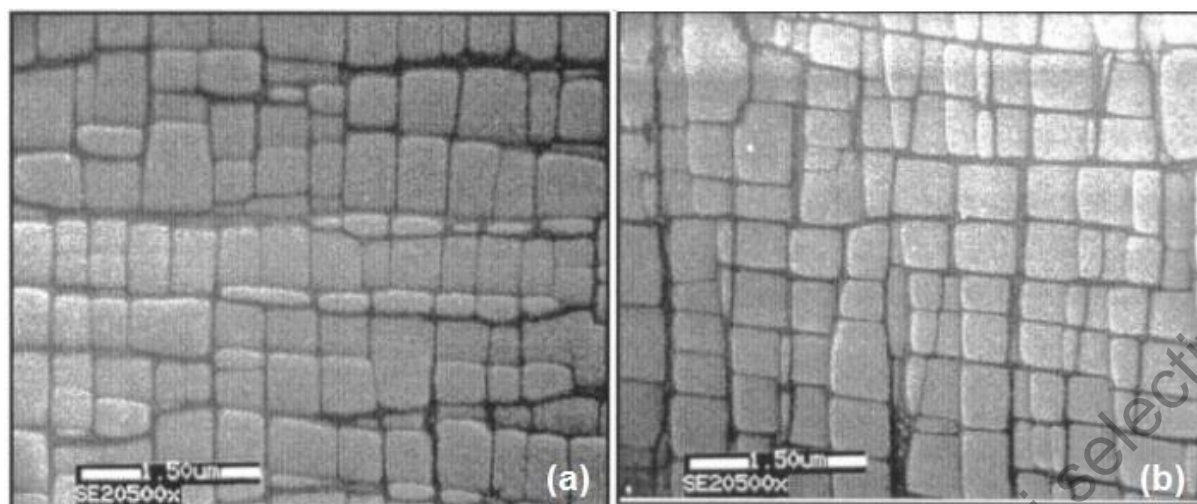


Fig.5.111 Îmbinarea în fază lichidă: (a) principiul îmbinării prin fază lichidă tranzitorie; (b) analiză EDS peste regiunea de îmbinare în fază lichidă [34]

Fig.5.112 demonstrează că un tratament termic corespunzător, aplicat după lipire și tratamentul ulterior, de îmbătrânire cu precipitare, pot crea o microstructură a zonei de îmbinare, Fig.5.112(a), care nu poate fi deosebită, prin metode optice obișnuite, de regiunile interioare ale monocristalelor de bază, Fig.5.112(b). Alegerea corespunzătoare a compoziției chimice a materialului de îmbinare, a ciclului de îmbinare și a tratamentului termic post-îmbinare pot asigura păstrarea microstructurii și proprietățile mecanice ale monocristalului inițial.



**Fig.5.112 Morfologia fazei  $\gamma'$  la un monocristal de superaliaj CMSX-4 lipit: (a) zona lipiturii; (b) zona materialului de bază [34]**

Pentru a avea aceleași proprietăți mecanice cu metalul de bază, piesele de îmbinat trebuie tratate termic în mod corespunzător pentru a avea morfologia  $\gamma - \gamma'$ , necesară. În mod special, pentru superaliajele de cea de-a doua generație, morfologia fazei  $\gamma'$  impune particule cuboidale cu muchia de  $0,5 \mu\text{m}$  și dispersii secundare de particule sferoidale mai fine. Cu cât sunt mai mari temperaturile de ardere și rapoartele de presiune, cu atât este mai mare riscul de apariție a lanțurilor de pistrui.

**Rezistența la coroziune** este necesară în anumite piese supuse la temperaturi ridicate, în situațiile când, la instalațiile cu TGU se folosește combustibil gazos de calitate net inferioară celui utilizat la motoarele de avion. În plus, utilizarea aburului, ca mediu de răcire, la TGU avansate, impune o evaluare completă a impactului acestuia asupra comportamentului la oxidare și al efectului impurităților transportate prin intermediul aburului.

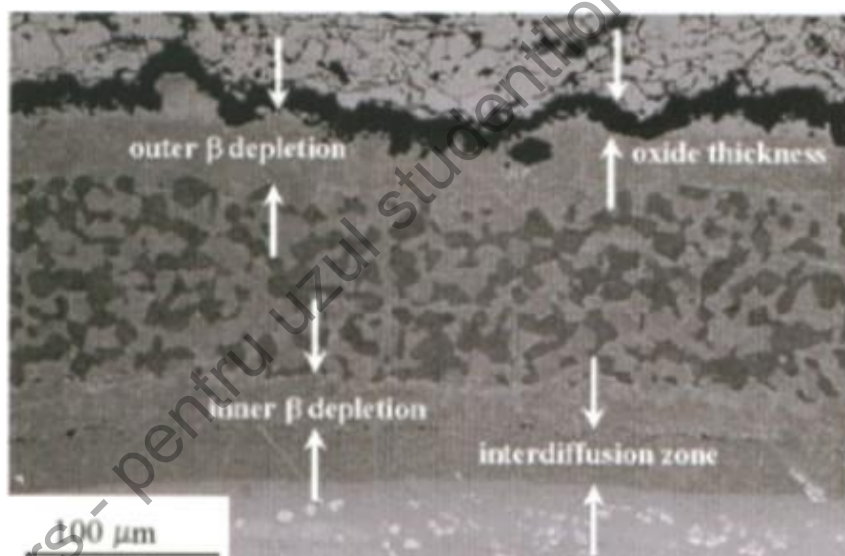
În continuare sunt discutate detalii ale răcirii cu abur, ale materialelor rezistente la coroziune și a straturilor rezistente la oxidare/coroziune.

**Răcirea cu abur** apare la TGU avansate, în varianta cu buclă închisă care mărește randamentul centralei, prin eliminarea răcirii cu aer. Aburul este un mediu de răcire mai eficient decât aerul, însă răcirea cu abur ridică mai multe probleme legate de prezența impurităților, cum ar fi  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_7\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  sau alți oxizi metalici care se pot depune în găurile de răcire, ducând la distrugerea piesei respective din cauza blocajului sau a coroziunii.

**Materialele rezistente la coroziune** au fost obținute prin scăderea treptată a conținutului de Cr și aplicarea unor straturi rezistente la coroziune/oxidare. Numai în cazuri

izolate se mai folosesc aliaje monocristaline bogate în Cr, cum ar fi CMSXI I B, cu 12 %Cr și CMSXI IC cu 14 %Cr.

Primele învelișuri rezistente la coroziune/oxidare au fost aluminide obținute prin difuzie, la început printr-un proces de cementare în pachet și mai recent prin depunere chimică de vapori. Straturile de aluminidă au rezistență excelentă la oxidarea izotermă la temperatură înaltă dar rezistență moderată până la slabă la oxidarea ciclică, coroziunea la cald și oboseala termică. Pentru depășirea acestui inconvenient s-au dezvoltat straturi suprapuse, depuse pe piese, fie prin procese de pulverizare în plasmă, fie prin depunere fizică de vapori. Straturile suprapuse, cu o rezervă mult mai mare de aluminiu, pentru asigurarea rezistenței la coroziune și a proprietăților mecanice, sunt notate MCrAlY, unde M este un metalul de bază (Ni, Co, Fe sau combinații ale acestora) iar Y este un pământ rar, cum ar fi ytriul. Al asigură rezistența la coroziune, Cr mărește activitatea chimică a Al, Y asigură aderența stratului de oxid la învelișul de legătură iar M asigură compatibilitatea cu aliajul substratului. O microstructură tipică de înveliș MCrAlY, pe un substrat de aliaj, este prezentată în **Fig.5.113**.



**Fig.5.113 Structura stratului de protecție MCrAlY după expunere termică [34]**

Suprafața exterioră constă dintr-un oxid metalic care, în mod ideal, crește încet și suficient de dens pentru a împiedica reacția directă a gazului cu aliajul învelișului. Cum oxidul protector de pe învelișul de MCrAlY este obținut prin oxidarea selectivă a Al din aliaj, materialele situate imediat sub stratul de oxid vor fi sărăcite în Al. O zonă de sărăcire similară este observată pe interfața substrat/înveliș, din cauza difuziei Al în interiorul substratului. Pe baza datelor obținute în mai multe sisteme substrat-înveliș, referitoare la rezistența superioară la oboseală și oxidare, aceste învelișuri sunt utilizate în majoritatea sectoarelor calde ale componentelor TGU.



**Învelișurile avansate de tip barieră termică** (En.: thermal barrier coating – TBC) au fost dezvoltate când superaliajele monocristaline din cea de-a treia generație și-au atins limita superioară de temperatură. Atunci au fost dezvoltate bariere termice costând dintr-un înveliș metalic de legătură, rezistent la coroziune și din materiale ceramice sau compozite cu matrice ceramică, conform **Fig.5.114**.



**Fig.5.114 Sistem de protecție de tip barieră termică [34]**

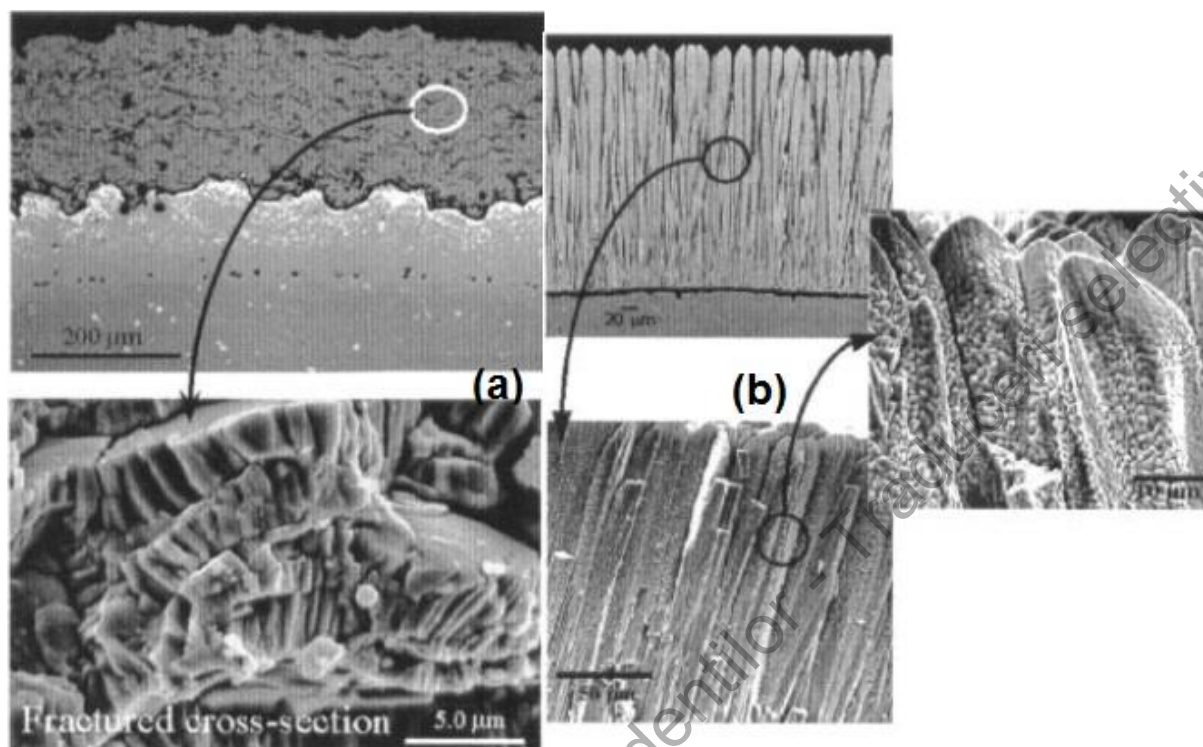
Învelișul metalic de legătură asigură rezistența la oxidare și coroziune prin formarea unui strat de oxid de Al protector, aderent, care crește lent în timp ce, învelișul ceramic extern reduce temperatura aliajului din substrat. În funcție de grosimea stratului ceramic, temperatura substratului poate fi redusă cu 100-300 °F, permițând o importantă reducere a răcirii cu aer și o creștere a randamentului mașinii, în consecință cu aceasta.

Straturile ceramice externe sunt depuse pe învelișurile MCrAlY care funcționează ca o legătură fizică sau chimică între bariera termică și substrat, conform **Fig.5.115**.

Practica industrială curentă utilizează un înveliș tip barieră termică ceramică, cu 8 % dioxid de zirconiu stabilizat cu oxid de ytriu (8YSZ), depus prin pulverizare prin plasmă în aer (En.: air plasma spraying = APS) și depunere fizică de vapori prin fascicul de electroni (En.: electron beam physical vapor deposition = EB-PVD). Deși ambele învelișuri sunt izolatori termici, microstructurile lor, performanțele și temperaturile de aplicare sunt fundamental-diferite.



Învelișurile APS au toleranță la deformații datorită golurilor dintre limitele dintre coloanele ceramice și a microfisurilor verticale din acestea, conform Fig.5.115(a). Un înveliș și mai tolerant față de deformațiile induse de ciclarea termică se poate obține prin EB-PVD.



**Fig.5.115 Tipuri de bariere termice: (a) pulverizate prin plasmă în aer (APS); (b) depunere fizică de vapori în fascicul de electroni (EB-PVD) [34]**

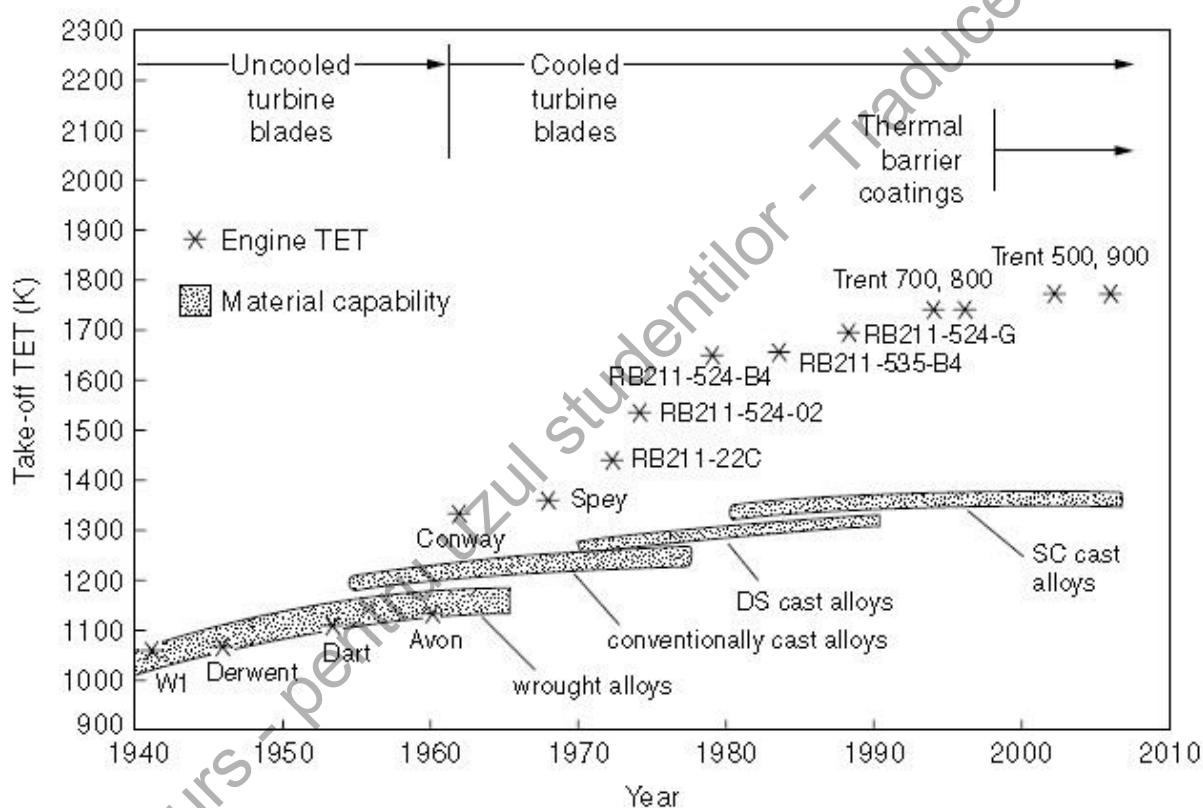
Învelișurile EB-PVD au o microstructură columnară cu goluri intercolumnare, conform Fig.5.115(b), care asigură o flexibilitate mai mare la deformații decât învelișurile APS. Performanța mai ridicată a învelișurilor EB-PVD este însoțită și de un cost mai ridicat.

Odată cu creșterea temperaturii stratului de legătură, se produce oxidarea accentuată a TBC. Sărăcirea în Al a învelișului de legătură se produce mai rapid din cauza accelerării cineticii de creștere a oxidului de Al și a difuziei în aliajul de substrat. Rezultă degradarea învelișului MCrAlY care nu mai poate funcționa ca un strat rezistent la oxidare. În final, creșterea indusă termic a grosimii stratului de oxid duce la desprinderea TBC.

## 6.1 Introducere

În condițiile unei funcționări la temperaturi prea ridicate, superaliajele pot suferi degradare chimică și mecanică. Deși temperatura solidus nu este în general mai mare de 1600 K, există o tendință crescută de majorare a temperaturii de intrare în turbină (En.: turbine entry temperature, TET) care atinge la decolare 1750 K.

Aceste temperaturi pot fi atinse doar datorită straturilor protectoare produse prin ingineria suprafețelor. Obținerea acestor straturi și măsurile de stabilizare a lor în timpul funcționării au devenit problemele critice din domeniul turbinelor cu gaz. Fără protecție, elementele expuse la temperatură ridicată, în camera de ardere sau în turbină, s-ar degrada foarte rapid. În **Fig.6.1** se poate observa evoluția metodelor de acoperire a lamelor de turbină.

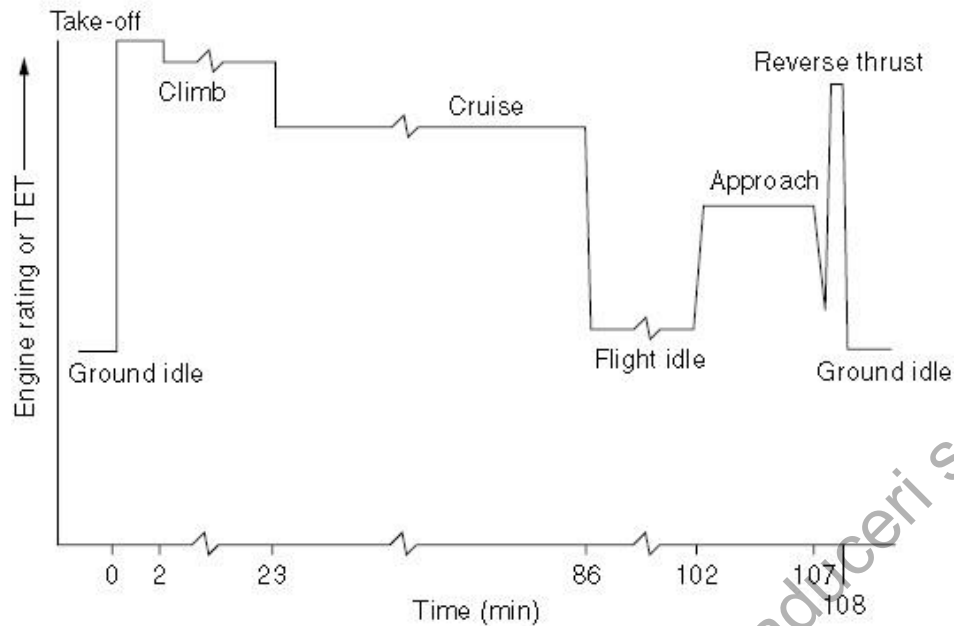


**Fig.6.1** Evoluția lamelor de turbină cu ajutorul elementelor depuse, ce a dus la îmbunătățirea performanțelor [3]

Substraturile depuse trebuie să:

- suporte sarcinile mecanice aplicate;
- prezinte compatibilitate mecanică și chimică cu substraturile de protecție, care le învelesc.

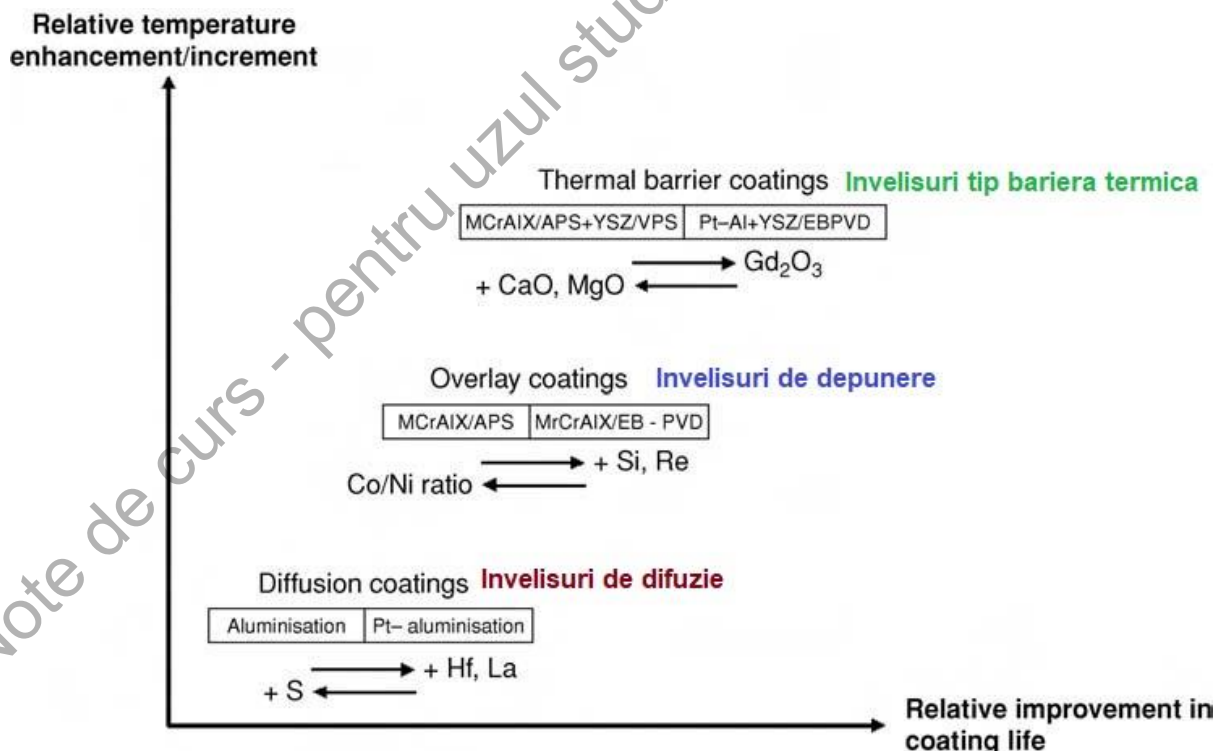
În **Fig.6.2** se poate observa solicitările care apar la nivelul turbinei (TET) în funcție de faza ce o execută și de timpul de funcționare.



**Fig.6.2 Solicitările care apar la nivelul turbinei (TET) în funcție de faza ce o execută și de timpul de funcționare [3]**

**Fig.6.3** sistematizează efectele aplicării diferitelor tehnologii de depunere, după:

- durata de viață a învelișului;
- creșterea de temperatură pe care o asigură.



**Fig.6.3 Ilustrare schematică a celor trei forme de straturi protectoare folosite la turbinele cu gaz, din punct de vedere al duratei de viață și al creșterii de temperatură pe care le asigură [3]**

**Învelișurile de difuzie** sunt cea mai obișnuită formă de protecție superficială. Ex.: Al este:

- depus pe suprafața superaliajelor prin depunere chimică de vapori care, în forma sa cea mai simplă se numește aluminizare (En.: pack aluminisation);
- tratat termic pentru accentuarea difuziei în substratul superaliajului, astfel încât se formează un strat bogat în faza  $\beta$ -NiAl.

Prin concentrația lor superficială ridicată de Al, superaliajele cu învelișuri de difuzie, formează un strat superficial protector (oxid) de alumină, îmbunătățind rezistența la oxidare. S-a demonstrat că electrodepunerea unui strat de Pt de 5-10  $\mu\text{m}$ , înaintea procesului de aluminizare, mărește rezistența la oxidare la temperaturi înalte și rezistența la coroziune. Învelișurile de aluminidă sau platină-aluminidă au devenit un etalon industrial de comparare a rezistenței la oxidare și coroziune.

**Învelișurile de depunere** (En: overlay coatings) asigură o rezistență mai bună la oxidare și coroziune dar sunt mai scumpe fiindcă se aplică prin pulverizare în jet de plasmă în aer (En.: air plasma spraying, APS) sau în vid (En.: vacuum plasma spraying, VPS) sau prin depunere fizică de vapori cu fascicul de electroni (En.: electron beam physical vapour deposition (EB-PVD)).

Materialele de tip MCrAlX, sub diverse variante compoziționale, au devenit etaloane pentru straturile de depunere utilizate la turbinele cu gaz (M – Ni, Co sau combinații ale acestora; X – element reactiv în concentrație de 0,5 %<sub>m</sub>, Ex: Y, Hf sau Si).

**Învelișurile de difuzie** moștenesc o puternică dependență de compoziția chimică a substratului, în timp ce învelișurile de depunere prezintă avantajul unei compoziții chimice independente de substrat.

**Învelișurile tip barieră termică** (En.: Thermal barrier coatings, TBCs) reprezintă o metodă de protecție larg-răspândită la motoarele de tip turbină. Pe superaliaj, se depune un strat ceramic care are conductivitate termică redusă și asigură izolarea termică și reducerea temperaturii substratului. Eficacitatea metodei este atât de ridicată încât un TBC modern cu grosimea de 300  $\mu\text{m}$ , aplicat unui component răcit cu aer, prin intermediul canalelor interne, reduce temperatura suprafeței superaliajului cu câteva sute de grade. Primul TBC a apărut în ani 1960, fiind produs prin pulverizarea în strat de plasmă a oxidului de zirconiu ( $\text{ZrO}_2$ ) stabilizat cu oxid de calciu (CaO) sau de magneziu (MgO). Aceste prime TBC deveneau instabile peste 1000 °C deoarece difuzia ionilor de  $\text{Mg}^{2+}$  și  $\text{Ca}^{2+}$  favoriza formarea  $\text{ZrO}_2$  monoclinic, ceea ce ducea la creșterea conductivității termice de patru ori.

TBC moderne, utilizate pe scară largă pentru protecția lamelor de turbină și a lamelor de ghidare din compresor (En.: nozzle guide vanes, NGVs) se bazează pe  $ZrO_2$  conținând cca 7 %m zirconia (parțial)stabilizată cu yttria (YSZ). Această compoziție, descoperită la NASA, a dat cele mai bune durate ale ciclului de viață al arzătoarelor.

Dezavantajele TBC pe bază de YSZ :

- traversarea lor ușoară de către ionii de oxid care favorizează oxidarea substratului, în timpul funcționării;
- nepotrivirea dintre coeficientul de dilatare termică al substratului ( $\sim 17 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) și al suprafeței superioare a învelișului ceramic ( $\sim 12 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) cauzează formarea tensiunilor termice care pot duce la rupere TBC, la funcționare, prin fenomenul de spalație (En.: spallation).

Pentru diminuarea acestor dezavantaje, se depune un înveliș de legătură (En.: bond coat) înaintea TBC. În aceste condiții, TBC se referă la combinația dintre învelișul ceramic și cel de legătură care trebuie să asigure compatibilitate cu substratul de superaliaj. Chiar și aceste condiții, spalația stratului ceramic tot poate apare după o perioadă prelungită de funcționare  $\Rightarrow$  temă de cercetare în domeniul turbinelor cu gaz.

## 6.2 Procesul de depunere a straturilor pe superaliaje

### 6.2.1 Depunerea fizică de vapori cu fascicul de electroni

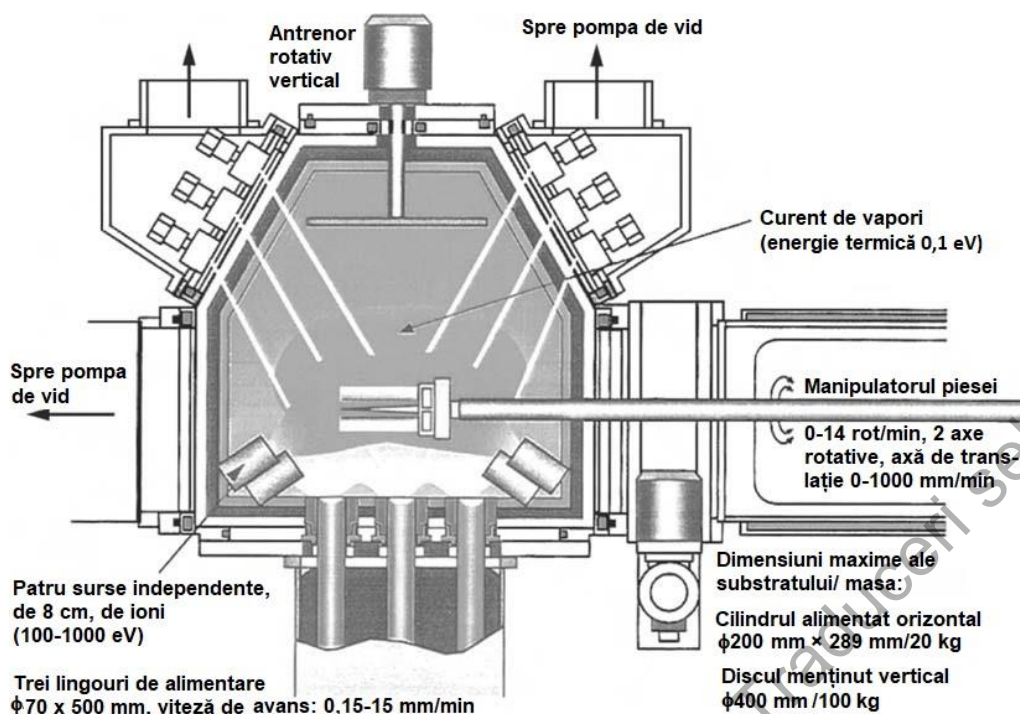
Metoda depunerii fizice de vapori cu fascicul de electroni (En.: electron beam physical vapour deposition, EB-PVD) a fost introdusă de Pratt & Whitney în anii 1960, pentru protecția elementelor de turbină cu gaz cu învelișuri de depunere de tip MCrAlX . Particularitatea EB-PVD este vaporizarea, de către fasciculul de electroni, a unui lingou al materialului de înveliș, păstrat într-un creuzet de Cu, răcit cu apă. Se formează un nor de apă, deasupra lingoului, în care sunt incluse și componentele învelișului, conform **Fig.6.4**.

Odată cu evaporarea materialului de înveliș, noi cantități de material sunt alimentate în cameră, pentru a menține constantă cantitatea de material solid. Este necesar să se obțină o suprafață de evaporant complet topit, lipsită de stropi, pentru ca procesul de depunere să fie stabil. În felul acesta, nu este implicată nici un fel de reacție chimică.

Pentru mărirea productivității la cca.  $5\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ , este necesar ca:

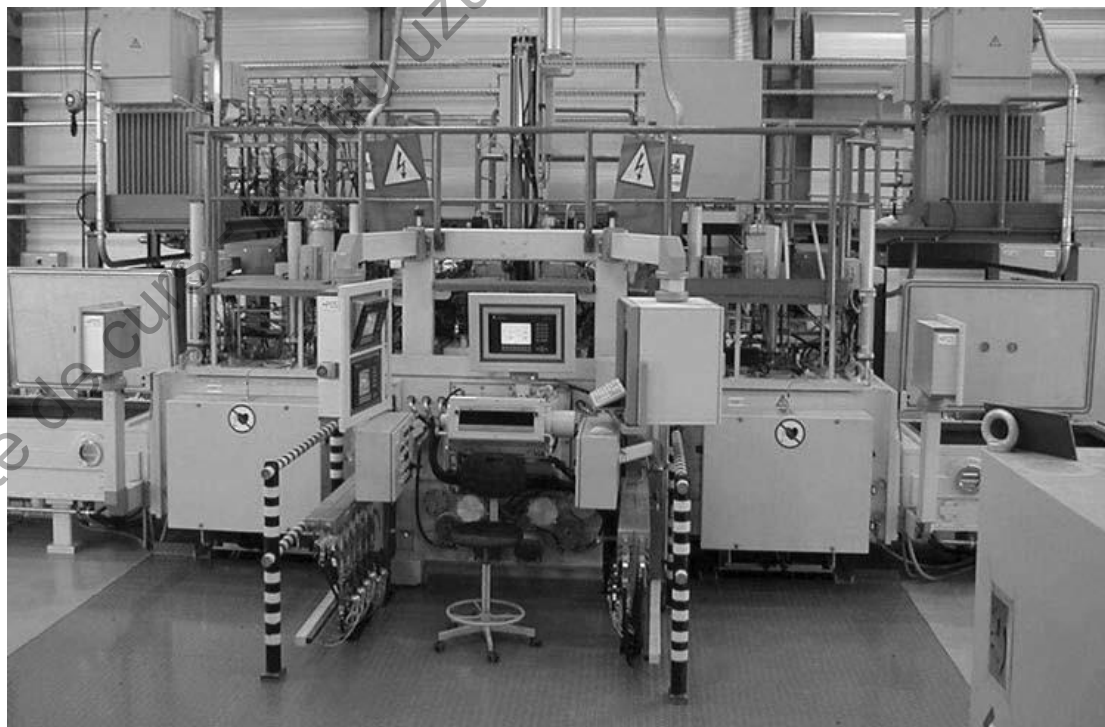
- fasciculul de electroni să aibă putere (ex.: 150 kW) și tensiune (ex.: 40 kV) ridicate;
- atmosfera de depunere să fie vid sau câțiva Pa;
- piesele trebuie manipulate în norul de vapori.





**Fig.6.4 Schema instalației de depunere fizică de vapori cu fascicul de electroni [3]**

Aceste condiții fac EB-PVD unul dintre cele mai costisitoare procese de depunere a straturilor, din industria turbinelor de gaz. În lume sunt doar aprox. 50 de societăți care pot depune TBC prin EB-PVD la standardele impuse de condițiile de funcționare ale turbinelor. **Fig.6.5** prezintă o instalație EB-PVD la scară industrială, utilizată pentru depunerea straturilor pe lamele de turbină.

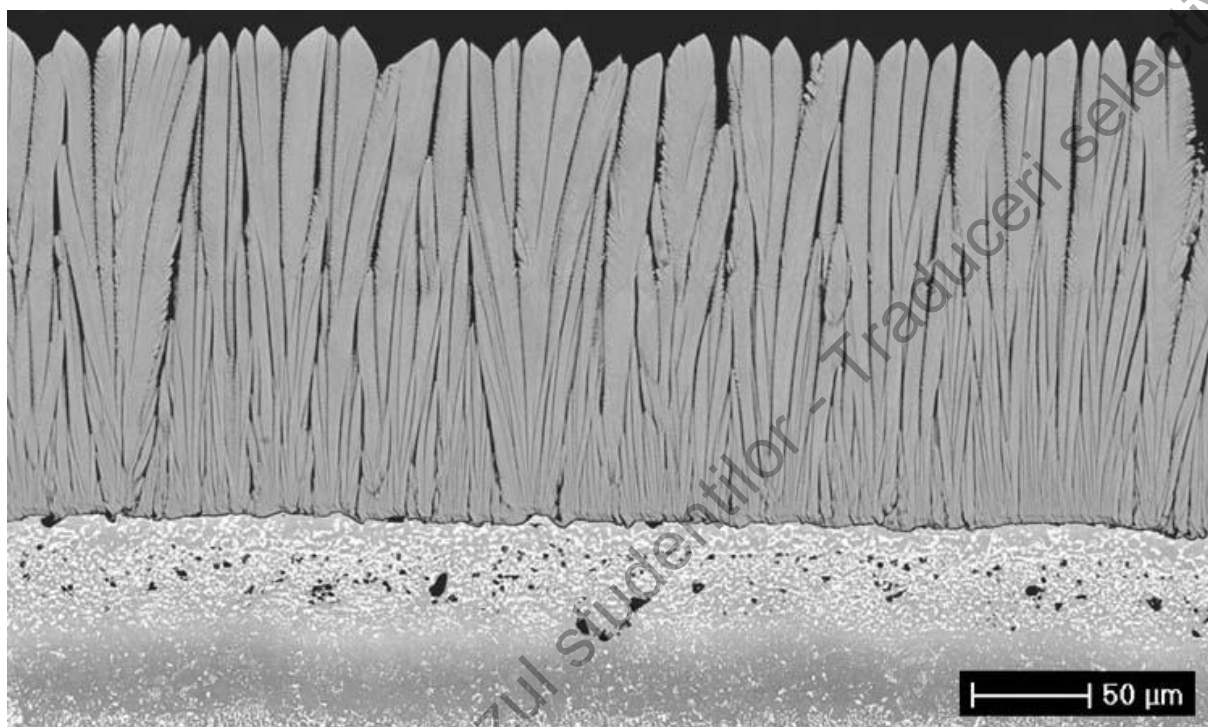


**Fig.6.5 Instalație de depunere prin EB-PVD la scară industrială [3]**



Pentru obținerea unor valori superioare ale densității, durității, rezistenței la eroziune și duratei de spalație ale TBC, este necesar ca temperatura substratului să fie ridicată în intervalul 850-1050 °C, în timpul depunerii. Morfologia de strat rezultată constă dintr-o serie de colonii columnare care cresc în mod competitiv pe direcție perpendiculară la suprafața substratului.

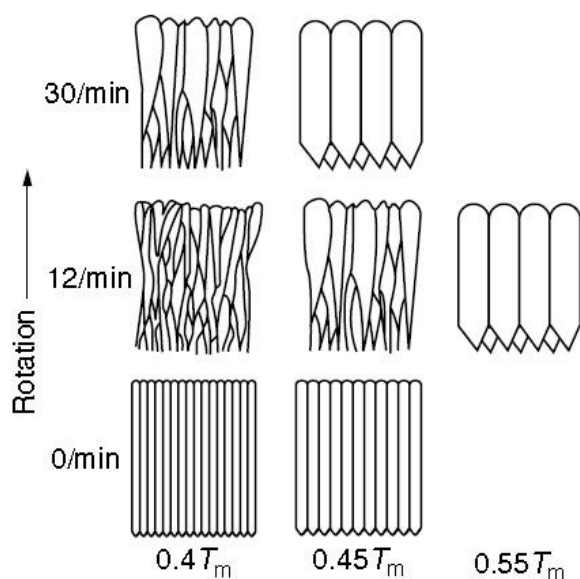
**Fig.6.6** prezintă microstructura unui înveliș tip TBC cu compoziția chimică 7 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ , obținut prin procesul EB-PVD, cu o puternică textură  $\langle 111 \rangle$ .



**Fig.6.6** Înveliș TBC tipic de YSZ obținut prin EB-PVD [3]

Limitele dintre depunerile columnare au legături slabe. Grăunții columnari au doar capetele legate la substrat, ceea ce favorizează fragilitatea la ciclare termică. Din acest motiv, suprafața substratului trebuie să fie perfect curată. Imperfecțiunile produc creșteri anormale ale substratului.

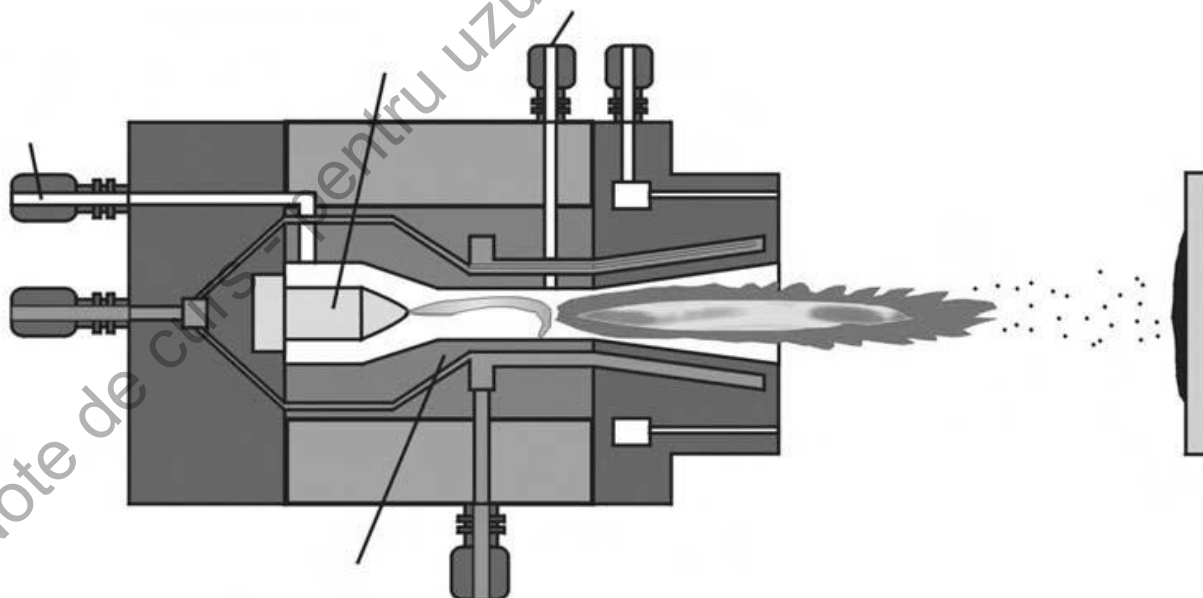
Mărimea și morfologia depunerii depind de temperatura substratului și de viteza de rotație a piesei acoperite. La temperaturi și viteze de rotație scăzute, coloanele depuse variază, atât de la bază până la vârf cât și unele față de altele, după cum s-a prezentat schematic în **Fig.6.7**. Creșterea temperaturii și vitezei de rotație a substratului îmbunătățește regularitatea și paralelismul microstructurii și mărește diametrul coloanelor.



**Fig.6.7 Ilustrare schematică a morfologiilor învelișurilor din YSZ, produse prin EB-PVD, în funcție de temperatura și viteza de revoluție a substratului [3]**

### 6.2.2 Pulverizarea în jet de plasmă

Procesele de pulverizare în jet de plasmă utilizează energia dintr-un gaz ionizat termic astfel încât să propulseze particule fine de oxid sau de metal, aflate inițial sub formă de pulbere, pe o suprafață pe care acestea aderă producând învelișuri. Plasma constă din ioni, electroni liberi și atomi care depășesc  $10\,000\,^{\circ}\text{C}$ , în cadrul reactorului. **Fig.6.8** prezintă elementele unui reactor de plasmă.

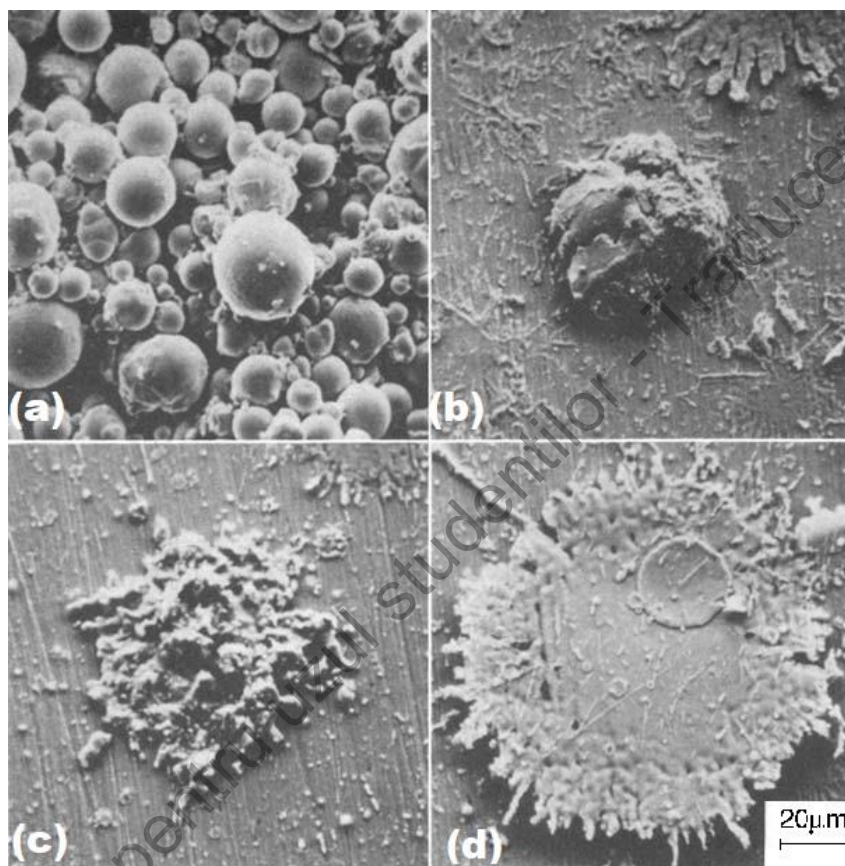


**Fig.6.8 Ilustrare schematică a secțiunii transversale printr-un reactor cu plasmă în care pulberea este injectată manual [3]**

Un gaz inert (Ar, N<sub>2</sub>) curge în jurul unui catod de W, fiind împins într-un spațiu inelar dintr-un anod de Cu, răcit cu apă și având formă complexă. O descărcare electrică de înaltă

frecvență creează un arc în curent electric continuu, între electrozi, care este transportat de plasma ionizată și produce o zonă de foarte înaltă temperatură în care sunt pulverizate particulele de pulbere.

Particulele sunt rapid topite, fiind apoi propulsate spre substrat. Fluxul de pulbere trebuie să fie introdus uniform. Viteza particulelor este foarte ridicată (~100 m/s). Îvelișurile pulverizate în jet de plasmă sunt formate prin depuneri de tip partiulă-cu-particulă și au o caracteristică tipică de „împrăscare”, conform Fig.6.9.

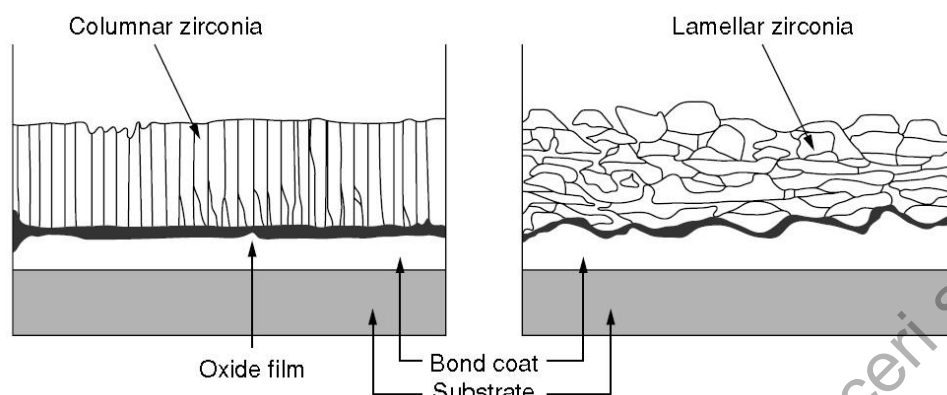


**Fig.6.9 Particule solidificate de NiCoCrAlY, produse prin pulverizare în jet de plasmă: (a) starea inițială înainte de pulverizare (b) și (c) parțial topită și (d) stare solidă, la impact [3]**

Datorită diferențelor mari dintre masele particulelor și substratului, se ating viteze mari de răcire, între 106 și 108 K/s. Pulberile folosite la pulverizarea în jet de plasmă au diametre între 5 și 60  $\mu\text{m}$ . Pentru obținerea unui înveliș de înaltă calitate, pulberile trebuie încălzite și accelerate uniform. Pentru acest lucru, pulberile trebuie introduse în plasmă cu o viteză uniformă.

Particulele mai fine produc învelișuri mai dense dar cu nivele mai mari ale tensiunilor și incluziunilor de tip oxid, rezultate în timpul pulverizării. Avantajul pulverizării în jet de plasmă este gradul mai mare de apropiere a compoziției particulelor de substrat decât la

procesul EB-PVD, datorită vitezelor diferite de evaporare ale elementelor încărcăturii. Dezavantajul procesului este dificultatea de a produce învelișuri dese, fără porozitate. **Fig.6.10** compară microstructurile celor două tipuri de învelișuri care diferă din cauza vitezei de creștere.



**Fig.6.10** Microstructuri ale învelișurilor de tip TBC produse prin EB-PVD (stânga) și prin pulverizare în jet de plasmă (dreapta) [3]

Aparatele de pulverizare în jet de plasmă pot fi diverse, de la configurații de bază care funcționează în aer, până la sisteme complet automatizate funcționând în medii controlate sau vid. La pulverizarea plamei în aer (En.: air plasma spraying, APS), particulele pulverizate se ciocnesc și se deformează însă nu se realizează aderența perfectă din cauza prezenței filmelor de oxizi care se dispun sub formă de șiruri, ceea ce duce la reducerea aderenței și apariția porozității.

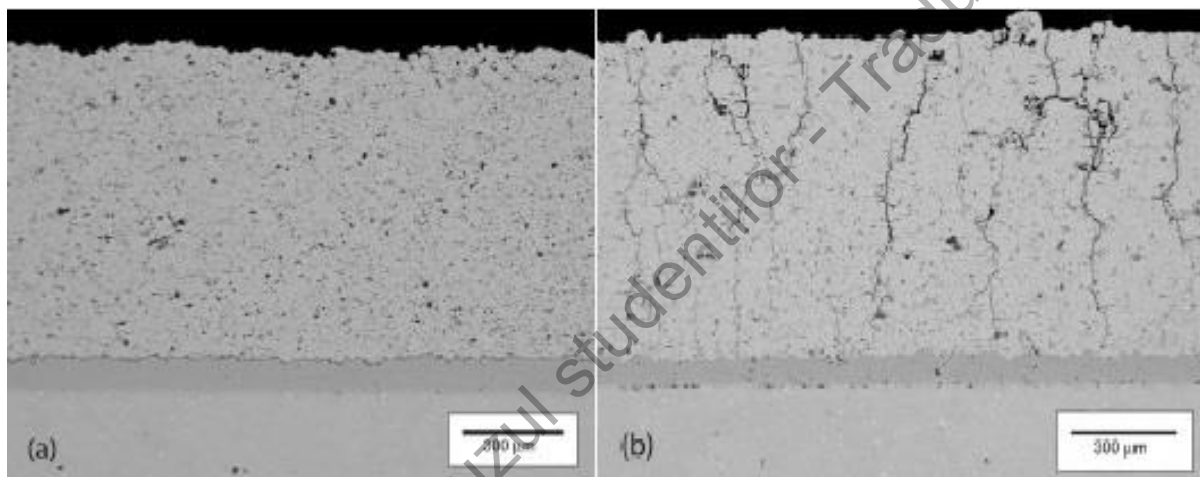
Pulverizarea în jet de plasmă la presiune scăzută (En.: low-pressure plasma spraying LPPS) sau în vid (En.: vacuum plasma spraying VPS) evită aceste dezavantaje fiindcă se obțin învelișuri curate, aproape fără incluziuni de oxizi, conform **Fig.6.11**.



**Fig.6.11** Echipament comercial de pulverizare în jet de plasmă în vid (VPS) pentru producerea învelișurilor pulverizate termic [3]



La VPS, presiunea este de 0.04 - 0.4 atm  $\Rightarrow$  distanța medie dintre ioni și electroni crește, ducând la distanțe mari de pulverizare. Rezultă un intervalul termic și o viteză a jetului mai mari decât la APS. Ex.: învelișurile de depunere de tip MCrAlX obținute prin APS, au adâncimi de 75 - 100 mm, iar la VPS, ating 400 mm. La aceste distanțe, diametrele “plumelor” (zona de plasmă) sunt de cca 10 mm la APS și 50 mm la VPS, unde rezultă învelișuri mai uniforme. Însă VPS este mai scump din cauza manipulării robotice a pulverizatorului, filtrarea prafului, răcirea pereților etc. care cresc costul. Din acest motiv VPS se folosește doar când e absolut necesar, ex.: obținerea prin VPS a unui strat de depunere de tip MCrAlX înainte de pulverizarea, prin APS, a unui TBC de tip YSZ. S-au dezvoltat tehnici care produc deliberat „fisuri de segmentare”, perpendiculare pe suprafața învelișului, rezultând structuri similare cu TBC produse prin EB-PVD, conform **Fig.6.12**.



**Fig.6.12** Structuri tipice de înveliș produs prin pulverizare în jet de plasmă a zirconiei stabilizată cu yttria (YSZ): (a) condiții de prelucrare convențională și (b) condiții proiectate ca să producă fisurarea de segmentare [3]

### 6.2.3 Tratamentele termochimice în mediu solid și metodele de depunere de vapori

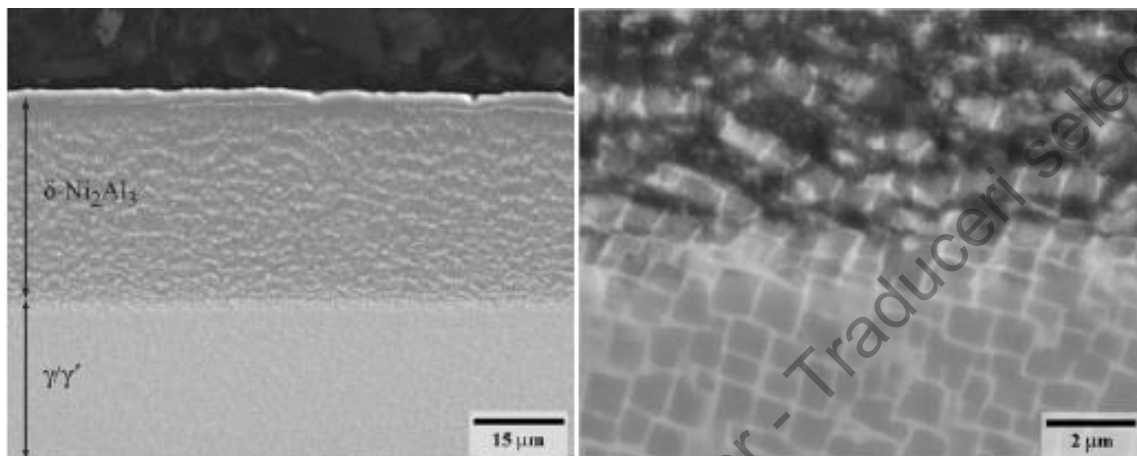
La procesul de tratament termochimic în mediu solid, piesele sunt introduse într-un amestec de pulbere dintr-o casetă (semi)sigilată care este încălzită în atmosferă protejată, până când se formează un înveliș cu grosime suficientă, pe suprafața lor.

Mediul solid constă din: (i) sursa de element de producere a învelișului; (ii) un activator (cum ar fi NaF, NaCl sau  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) și (iii) un material inert de umplutură, în general alumina, care împiedică sinterizarea elementelor-sursă.

Tratamentele termochimice în mediu solid includ cromizarea și silicizarea, însă, aluminizarea este probabil cea mai larg utilizată în industria turbinelor de gaz. În acest caz, sursa de producere a învelișului este Al pur sau un aliaj de Al.

Forța conducătoare a depunerii învelișului este diferența dintre activitatea Al din sursă și din substrat. În felul acesta pot lua naștere două microstructuri distincte de învelișuri, în funcție de activitatea Al:

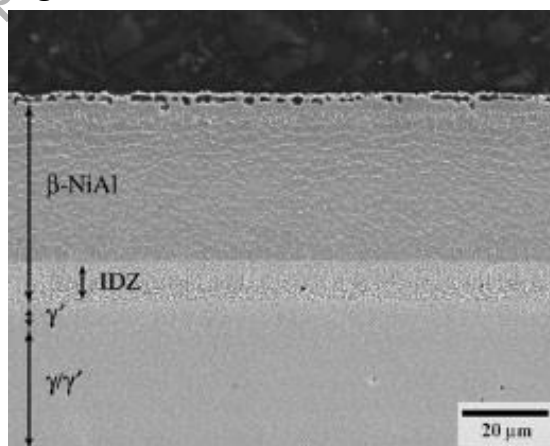
**A. Dacă activitatea Al este ridicată**, pe suprafața substratului se formează un înveliș extern de tip  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, conform **Fig.6.13**. În acest caz, Al este principalul element care difuzează iar învelișul crește spre interior.



**Fig.6.13** Microstructuri ale superaliajului CMSX-10 monocristalin, după aluminizarea în mediu solid, la 870 °C timp de 20 h [3]

Coeficientul de difuzie al Al în învelișul  $\delta$  permite realizarea procesului la temperaturi relativ reduse, de exemplu 870 °C timp de 20 h, de unde termenul de *temperatură scăzută - activitate ridicată* (En.: low-temperature, high-activity, LTHA).

Tratamentul termic ulterior, de exemplu 1100 °C timp de 1 h, este folosit să favorizeze difuzia Al spre interior și a Ni spre exterior, astfel încât se formează un strat superficial  $\beta$ -NiAl, pe substratul  $\gamma/\gamma'$ , cu o zonă de interdifuzie (En.: interdiffusion zone, IDZ), între cele două suprafețe, conform **Fig.6.14**.

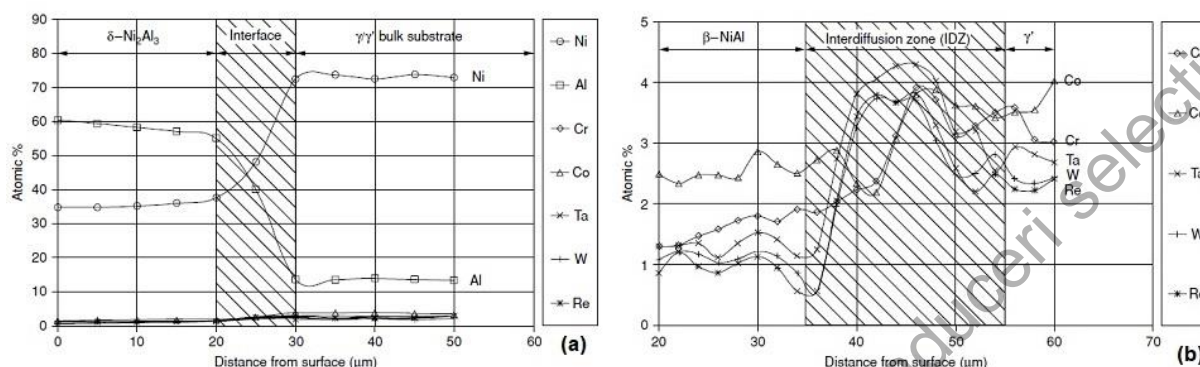


**Fig.6.14** Microstructura superaliajului CMSX-10 monocristalin, după procesul de aluminizare în mediu solid, cu activitate ridicată, la temperatură scăzută, urmat de tratamentul termic la 1100 °C, menținere 1 oră și îmbătrânire la 875 °C, timp de 16 ore [3]



Microanaliza, cu ajutorul spectroscopiei cu dispersie după energie (En.: energy dispersive spectroscopy, EDS) confirmă faptul că IDZ este bogată în elemente cu viteză mică de difuzie, cum ar fi Re, W și Ta, observate la interfața dintre cele două suprafețe.

**Fig.6.15** arată că prezența acestor elemente este favorizată de aplicarea unor tratamente termice de călire de punere în soluție și îmbătrânire.



**Fig.6.15** Profilele de concentrație la suprafață ale superaliajului CMSX-10: (a) după procesul de aluminizare timp de 20 h la 870 °C for 20 h și (b) după un tratament termic ulterior timp de 1 h la 1100 °C și îmbătrânire ulterioară la 875 °C timp de 16 h [3]

**B. Dacă activitatea mediului de tratament este scăzută**, în timpul aluminizării ia naștere un înveliș extern  $\beta$ -NiAl, în mod predominant datorită difuziei spre exterior a Ni. Pentru atingerea unei viteze de difuzie utile, trebuie aplicate temperaturi relativ ridicate, de 1100 °C, de unde termenul de *temperatură ridicată - activitate scăzută* (En.: high-temperature, low-activity, HTLA).

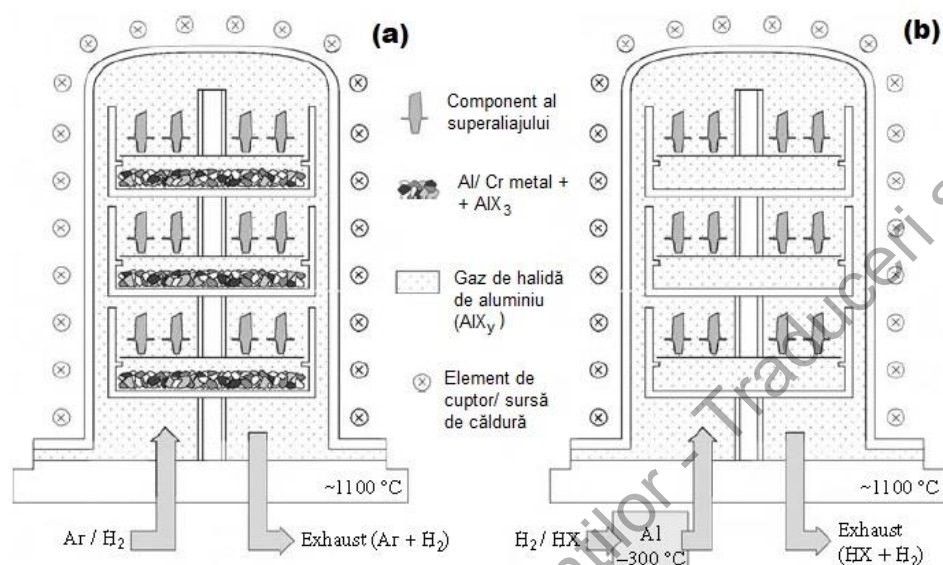
În anumite situații s-au obținut învelișuri de aluminidă modificată cu platină, ceea ce a dus la îmbunătățirea rezistenței la oxidare pe termen lung.

Un dezavantaj al tratamentelor termochimice în mediu solid este că nu pot fi protejate eficient decât acele suprafețe ale lamelor de turbină care pot fi aduse în contact direct cu mediul de tratament. Din acest motiv, canalele complicate și suprafețele interne ale lamelor de turbină rămân neprotejate. Pentru depășirea acestei dificultăți pot fi folosite metode de depunere de vapori în vid (En.: chemical vapour deposition, CVD), astfel încât aluminizarea să aibă loc exclusiv în mediu gazos.

În **Fig.6.16** sunt schematizate două variante de aluminizare în fază gazoasă: 1. procesul desfășurat deasupra mediului solid și 2. procesul CVD propriu-zis.

În procesul de aluminizare deasupra mediului solid, piesele sunt suspendate deasupra paturilor de aşchii Al-Cr peste care este distribuită o pulbere  $\text{AlCl}_3$ . În reactor este pompat Ar încălzit la  $\sim 1100$  °C. Aluminizarea este inițiată prin pomparea de  $\text{H}_2$  peste argon.  $\text{H}_2$  formează  $\text{AlCl}$  care reacționează cu suprafața superaliajului producând învelișul de protecție. În procesul

CVD propriu-zis,  $\text{AlCl}_3$  este generată în afara reactorului, ceea ce permite un control precis al debitului și activității acesteia, ducând în final la obținerea unui strat uniform și consistent de aluminidă. Un dezavantaj al metodei este că generarea gazului în afara reactorului poate permite o posibilă co-depunere de material reactiv, ducând la incorporarea, în înveliș, a unor elemente chimice suplimentare.

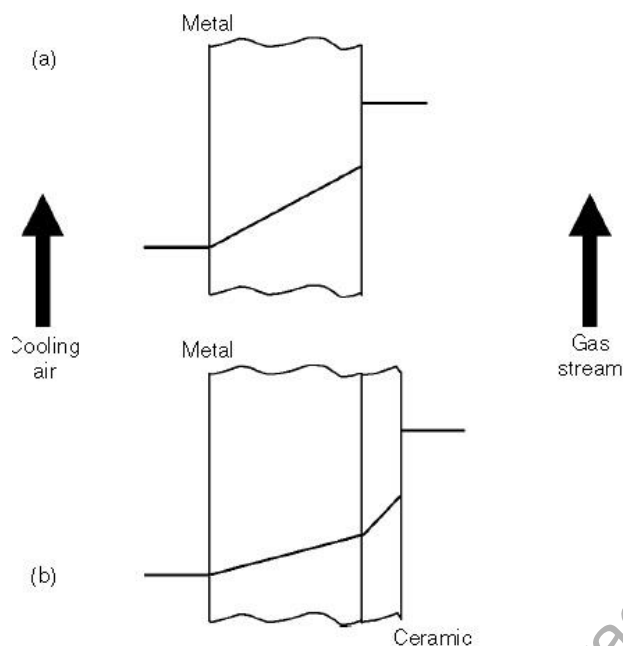


**Fig.6.16** Diagrame schematice ale celor două tipuri de reactoare utilizate la aluminizarea CVD: (a) tehnica „deasupra mediului solid” se bazează pe evoluția „in situ” a speciilor de halogenuri; (b) procesul CVD real generează în exterior halogenuri de aluminiu, înaintea introducerii în reactor [3]

### 6.3 Învelișuri tip barieră termică (TBC)

#### 6.3.1 Cuantificarea efectului de izolare

Considerând o lamă de turbină goală, de înaltă presiune, care funcționează în curent de gaz la  $1450^\circ\text{C}$ , astfel încât suprafața exterioară atinge  $1000^\circ\text{C}$  iar cea interioară  $800^\circ\text{C}$ , (temperatura medie  $900^\circ\text{C}$ ). Grosimea peretelui se consideră  $5\text{ mm}$ , conform **Fig.6.17**. Se depune o TBC de  $1\text{ mm}$ , conform **Fig.6.17(b)**. Conductivitățile termice ale peretelui de superaliaj și de TBC sunt de  $100$  și respectiv  $1\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ . Presupunând că coeficientul de transfer de căldură pe suprafața exterioară nu este modificat de TBC, atunci gradientul de temperatură fără TBC este de  $(1000-800)^\circ\text{C}/(5\times 10^{-3}\text{ m}) = 4\times 10^4\text{ K/m}$ . Fluxul de căldură pe secțiunea lamei se determină înmulțind gradientul de temperatură cu coeficientul de transfer (conductivitatea)  $\Rightarrow 4\times 10^6\text{ W/m}^2$ . Coeficientul de transfer termic al filmului de TBC se obține împărțind fluxul de căldură la gradientul de temperatură dintre curentul de gaz și suprafața exterioară ( $1400-1000=450\text{ K}$ ). Se obține  $4\times 10^6/450\cong 8,9\text{ W/m}^2\text{K}$ .

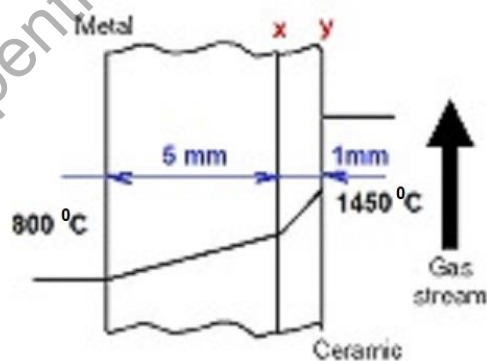


**Fig.6.17 Profile de temperatură pe secțiunea unei aerofolii de lamă de turbină, răcită: (a) fără barieră termică (TBC); (b) cu TBC depus [3]**

După depunerea TBC, se notează cu  $x$  temperatura de pe interfața metal/înveliș ceramic și cu  $y$  cea de pe interfața înveliș/curent de gaz. Considerând echivalența fluxului de căldură, care traversează sistemul:

$$q' = 100 \times (x - 800) / (5 \times 10^{-3}) = 1 \times (y - x) / (1 \times 10^{-3}) = 8,9 \times 10^{-3} (1450 - y) \quad (6.1)$$

Rezolvând ecuația (6.1) se obține temperatura de pe interfața metal/înveliș  $x \cong 828,28 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Considerând  $x = 828 \text{ } ^\circ\text{C}$ , înseamnă că temperatura pe interfața superaliaj/TBC a scăzut de la 1000 la 828  $^\circ\text{C}$ , ceea ce confirmă utilitatea barierei termice.

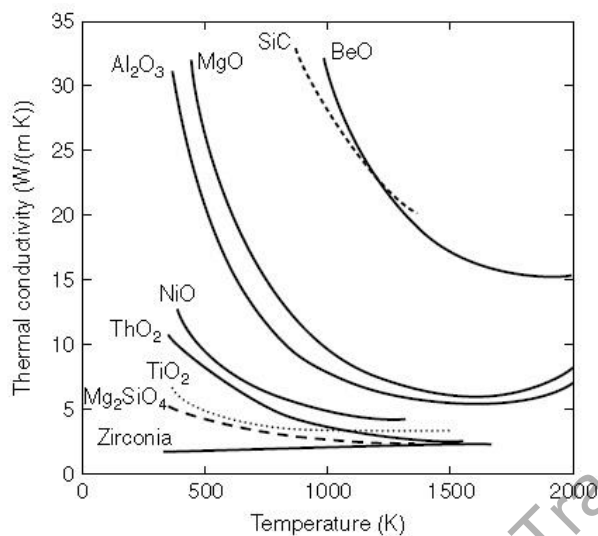


**Fig.6.18 Echivalența fluxului de căldură care traversează sistemul format din interfața metal/înveliș ceramic și înveliș/curent de gaz [3]**

### 6.3.2 Alegere stratului ceramic pentru TBC

Deși majoritatea materialelor ceramice au conductivități termice scăzute, trebuie stabilit care tip de material este recomandabil pentru protecția termică a superaliajelor.

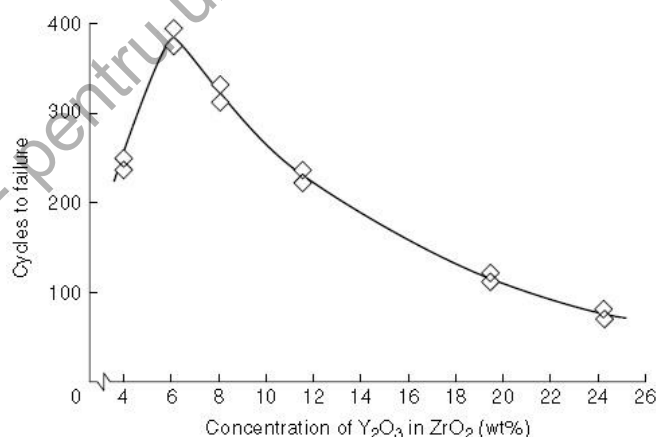
**Fig.6.19** prezintă conductivitățile termice ale unor materiale oxidice policristaline, care se încadrează între 1 și 30 W/(m·K) și scad la creșterea temperaturii. Zirconia are cea mai stabilă și mai scăzută conductivitate termică, cca 2 W/(m·K).



**Fig.6.19** Variațiile cu temperatura ale conductivităților termice ale unor materiale oxidice [3]

În felul acesta, superaliajul învelit cu zirconia nu va avea de suferit din cauza creșterii bruște a conductivității la temperaturi reduse. Din acest motiv s-au dezvoltat învelișuri de tip TBC pe bază de material ceramic de ZrO<sub>2</sub>.

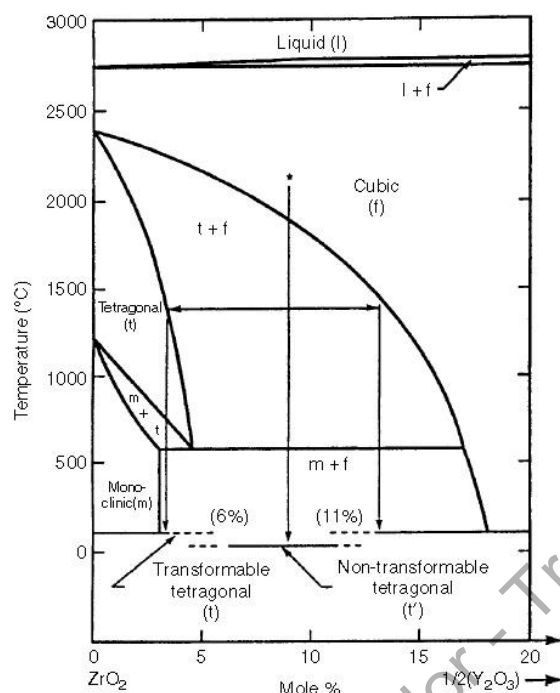
Învelișurile TBC moderne conțin (6 – 11)%<sub>m</sub> yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) compoziția uzuală fiind de 7 %<sub>m</sub> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o compoziție identificată de către NASA, în anii 1970 pentru un arzător, **Fig.6.20**.



**Fig.6.20** Rezultate ale testelor efectuate pe arzătoare confirmă comportamentul optimizat al zirconiei (ZrO<sub>2</sub>) parțial stabilizată cu 7 %<sub>m</sub> yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [3]

Se observă că aceasta este compoziția-limită la care, din faza cubică, se formează o fază *t'*, tetragonală, metastabilă, „netransformabilă”, conform **Fig.6.21**. În felul acesta este evitată

transformarea martensitică tetragonal→monoclinic, însoțită de fisurare din cauza creșterii de volum de 4 %.



**Fig.6.21** Diagramă de fază  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , cu domenii corespunzătoare fazelor monoclinică (m), tetragonală și cubică (f) și domeniul compozițional de formare a fazei tetragonale netransformabile,  $t'$ . Sinterizarea la 1400  $^{\circ}\text{C}$ , a unei compoziții corespunzătoare lui  $t'$ , trebuie să producă separarea fazelor cubică și tetragonală transformabilă [3]

La cantități mici de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  care se combină cu  $\text{ZrO}_2$  astfel încât să se formeze structura  $t'$ , apare zirconia parțial stabilizată. Zirconia parțial stabilizată a devenit un standard pentru aplicațiile TBC, fiind depusă pe secțiunile de ardere, încă din anii 1970, prin pulverizare termică și pe lamele de turbină din anii 1980, prin EB-VPD. Zirconia parțial stabilizată este stabilă până la 1200  $^{\circ}\text{C}$  dar peste această temperatură prezintă două dezavantaje:

- se produce reversia parțială în fazele  $t$  și  $f$ , de echilibru și apoi transformarea fazei tetragonale în fază monoclinică, la ciclare termică ulterioară, încetinirea acestor transformări fiind datorată necesității Y de a difuza în zirconia;
- expunerea îndelungată la temperaturi ridicate produce sinterizarea zirconiei stabilizată cu yttria, însoțită de creșterea modului de elasticitate, ceea ce duce la pierderea rezistenței la oboseală ciclică.

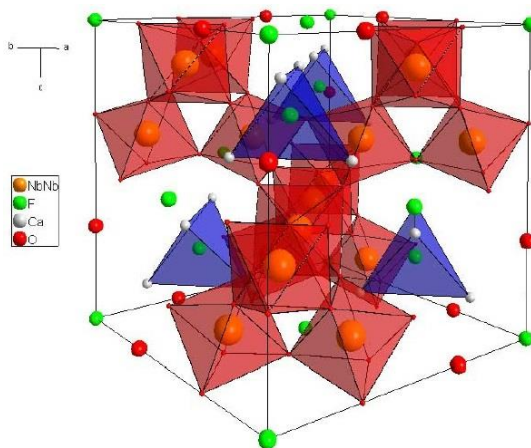
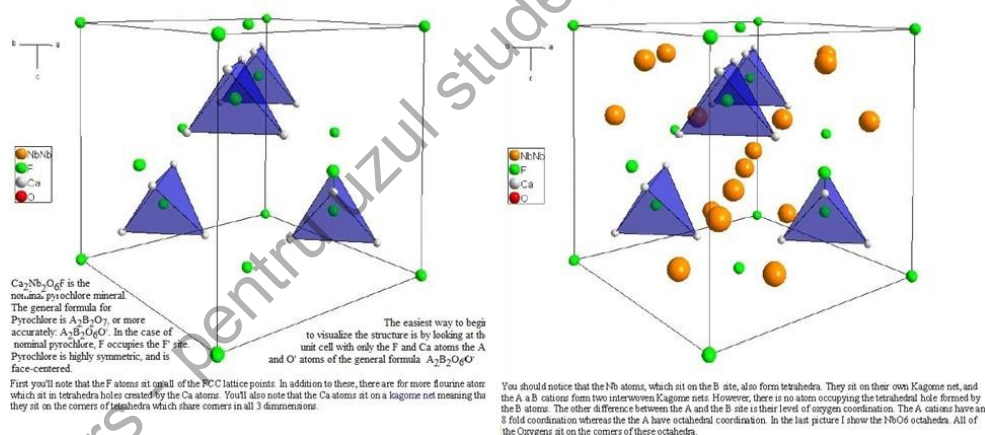
Datorită importanței materialelor ceramice cu conductivitate termică scăzută și înalt stabilitate, destinate aplicațiilor tip TBC, cercetările au fost concentrate pe dezvoltarea altor compoziții chimice, față de compoziția 7YSZ standard.

Stabilizarea  $\text{ZrO}_2$  cu 25 wt%  $\text{CeO}_2$ , în loc de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , nu favorizează formarea fazei monoclinice nici la 1400 °C, nici la expuneri îndelungate la 1600 °C. Din păcate, rezistența la eroziune nu este îmbunătățită prin stabilizarea cu  $\text{CeO}_2$ .

Substituirea  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cu 90 %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , permițând obținerea zirconiei stabilizată cu scandia/yttria, îmbunătățește stabilitatea fazei tetragonale  $t'$  la 1400 °C.

Au fost dezvoltate tehnologii din care straturile ceramice de  $\text{ZrO}_2$ -lipsesc complet:

- Hafnia ( $\text{HfO}_2$ ) este un bun candidat; TBC  $\text{HfO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  prezintă rezistență la oboseală ciclică comparabilă cu 7YSZ, la concentrații de până la 27 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  când structura este complet cubică.
- Zirconatul de lantan ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), cu structură de tip pyroclor are conductivitate termică de cca. 1.6 W/(m·K) și excelentă stabilitate termică și rezistență la șoc termic, fiind propus ca material pentru TBC.
- Hexaaluminatul de lantan, cu structură tip magnetoplumbită, este considerat drept un foarte bun candidat pentru TBC pentru temperaturi de funcționare peste 1300 °C.
- Pratt & Whitney a anunțat utilizarea unor TBC pe bază de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pentru tubine militare.



Pyroclor\_3



### 6.3.3 Factori care controlează conductivitatea termică a stratului ceramic

În solidele cristaline căldura este transmisă prin intermediul a trei mecanisme:

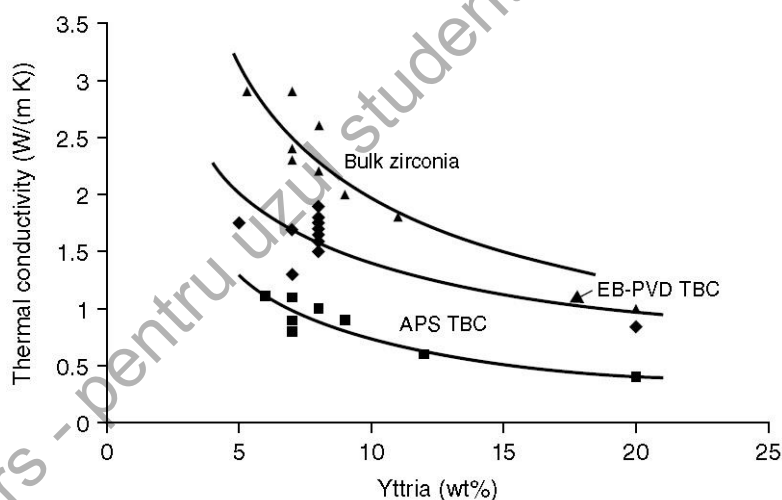
(i) conducție, atunci când electronii aduc cele mai mari contribuții la temperaturi scăzute;

(ii) convecție, atunci când vibrațiile rețelei, adică distribuția nearmonică fonon-fonon, predomină la temperaturi intermediare

(iii) radiație, prin intermediul fotonilor, care domină la temperaturi foarte ridicate.

Materialele ceramice sunt în general izolatori electronici. De exemplu, zirconia este foarte bun izolator, difuzia ionilor de oxigen fiind responsabilă pentru conductivitatea electrică la temperaturi ridicate.

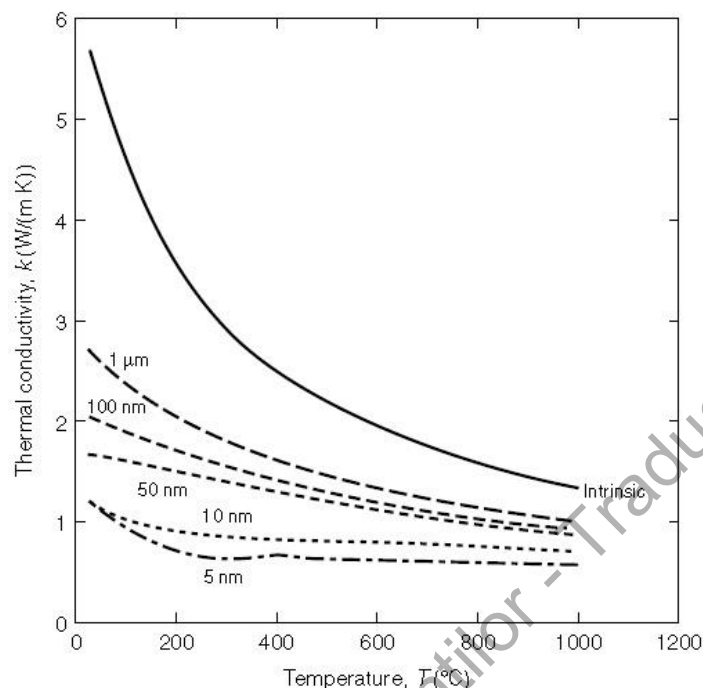
S-au observat reduceri extrinseci suplimentare ale conductivității termice prin introducerea controlată a impurităților în rețeaua cristalină și structura granulară. Pe baza acestor considerente s-au observat scăderi semnificative ale conductivității termice la zirconia stabilizată cu yttria (YSZ), odată cu creșterea conținutului de yttria și cu influența procedurii de prelucrare, după cum se poate observa din **Fig.6.22**.



**Fig.6.22 Conductivitatea termică a învelișurilor de tip TBC pe bază de zirconia, în funcție de conținutul de yttria și de metoda de prelucrare [3]**

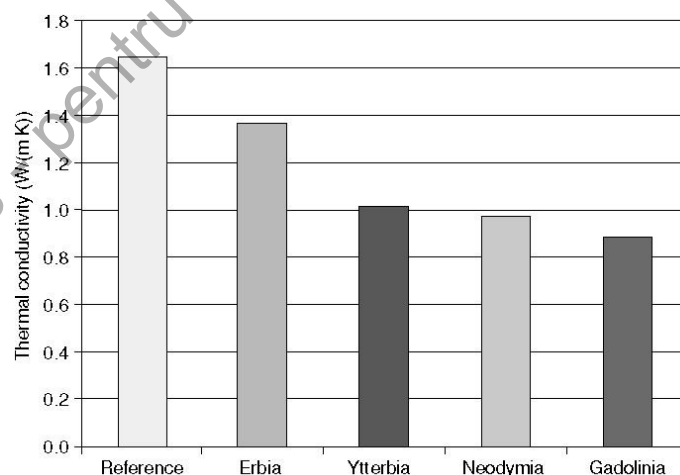
Creșterea conținutului de yttria de la 5 la 20 wt% , reduce conductivitatea termică cu un factor de 2. Însă, introducerea particularităților structurale, cum ar fi limitele de intersplat (straturi depuse prin pulverizare) și grăunții columnari din învelișurile obținute prin air plasma spraying, APS și respectiv depunere fizică de vapori prin fascicul de electroni, EBPVD), are un efect comparabil cu variația  $YO_2$  dar este mai eficace deoarece acestea sunt perpendiculare pe direcția fluxului de căldură. Astfel, același înveliș este mai eficace dacă este depus prin APS decât prin EBPVD. În general, s-a demonstrat că porozitatea influențează conductivitatea

termică a straturilor de tip TBC fabricate prin APS. Și reducerea granulației are drept rezultat scăderea conductivității termice, după cum prezintă **Fig.6.23**, efectul fiind mai puțin pronunțat la temperaturi ridicate unde sunt activate defectele punctiforme.



**Fig.6.23 Conductivitatea termică a zirconiei stabilizată cu Ytria (7YSZ), în funcție de temperatură și granulație [3]**

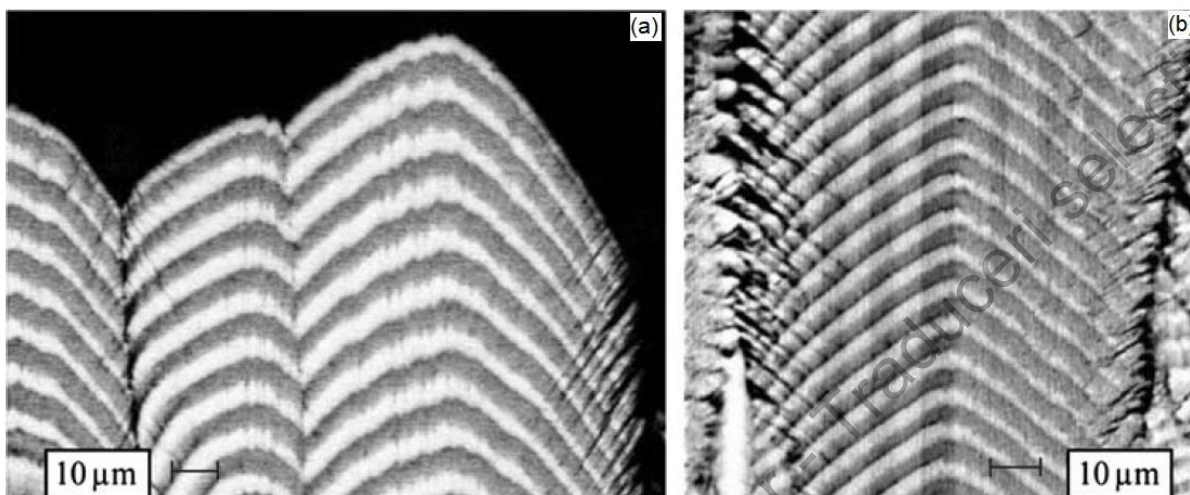
Astfel, s-au introdus oxizii unor elemente de tip pământuri rare, de exemplu erbium (Er), yterbiu (Yb), neodim (Nd) și gadolin (Gd). **Fig.6.24** arată efectul acestora la reducerea conductivității termice și dispersarea fononilor.



**Fig.6.24 Conductivitățile termice, la temperatura camerei, ale unor învelișuri groase de 250 mm pe bază de zirconia, depuse prin EBPVD și dopate cu 4 mol % cu cinci tipuri de oxizi ai pământurilor rare [3]**

O metodă alternativă de scădere a conductivității termice, a materialelor ceramice pe bază de YSZ, este introducerea dopanților pentru accentuarea dispersiei fononilor.

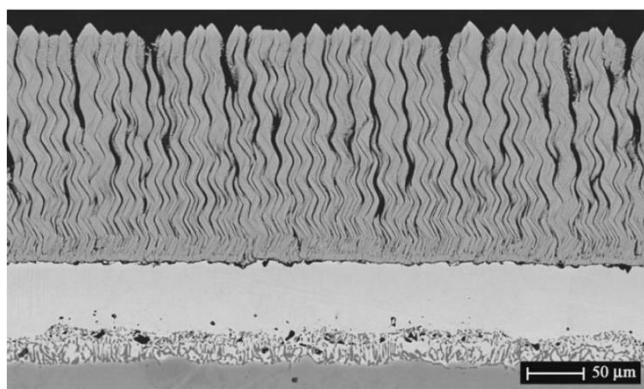
O altă nouă strategie se referă la o formă „stratificată” de TBC produsă prin evaporarea secvențială a două variante compoziționale de material ceramic, utilizând un singur fascicul de electroni care „sare” între cele două surse de materiale ceramice. Unul dintre avantajele acestei tehnici este că limitele dintre straturi sunt dispuse perpendicular pe direcția de creștere a straturilor TBC, conform **Fig.6.25**.



**Fig.6.25** Microstructura unei depuneri TBC de zirconia stabilizată cu ceria, obținută prin EBPVD: (a) aspect general; (b) formarea unor micro-coloane, din faza de vapori, prin metoda fasciculului care „sare” între două surse [3]

În felul acesta, au fost produse învelișuri de tip TBC compuse, din categoria ceria–zirconia și alumina–zirconia, cu straturi cu periodicitate de 0.1  $\mu\text{m}$ . Structuri similare au fost produse utilizând descărcarea în plasmă, pentru a varia densitatea învelișului depus. Stratificarea a fost produsă, în acest caz, prin oscilarea curentului continuu aplicat substratului în timpul procesului EBPVD. S-au obținut reduceri ale conductivității termice de până la 40 %, față de nivelul straturilor de tip TBC exploatate la momentul respectiv.

Modificări microstructurale ulterioare, sub formă de structuri tip „os de hering”, s-au obținut prin manipularea substratului, în timpul depunerii, ceea ce a dat naștere unor coloane simetrice ondulate în zig-zag, conform **Fig.6.26**.



**Fig.6.26** Înveliș de tip barieră termică realizat cu o microstructură în „os de hering” [3]

## 6.4 Straturi de depunere

### 6.4.1 Noțiuni generale

Straturile de depunere, pentru protecția superaliajelor, sunt de tip MCrAlX, unde M poate fi Ni sau Co sau o combinație a lor iar X este un element reactiv, în % mici (ex. Y). Deci straturile de depunere au caracter metalic. Prin natura lor, compoziția învelișului este independentă de cea a substratului (în ciuda difuziei care poate interveni) ceea ce permite obținerea proprietăților dorite, de suprafață, pentru orice aplicație dată realizând, de exemplu, o combinație optimă a rezistențelor la oxidare și coroziune, a rezistenței mecanice și ductilității.

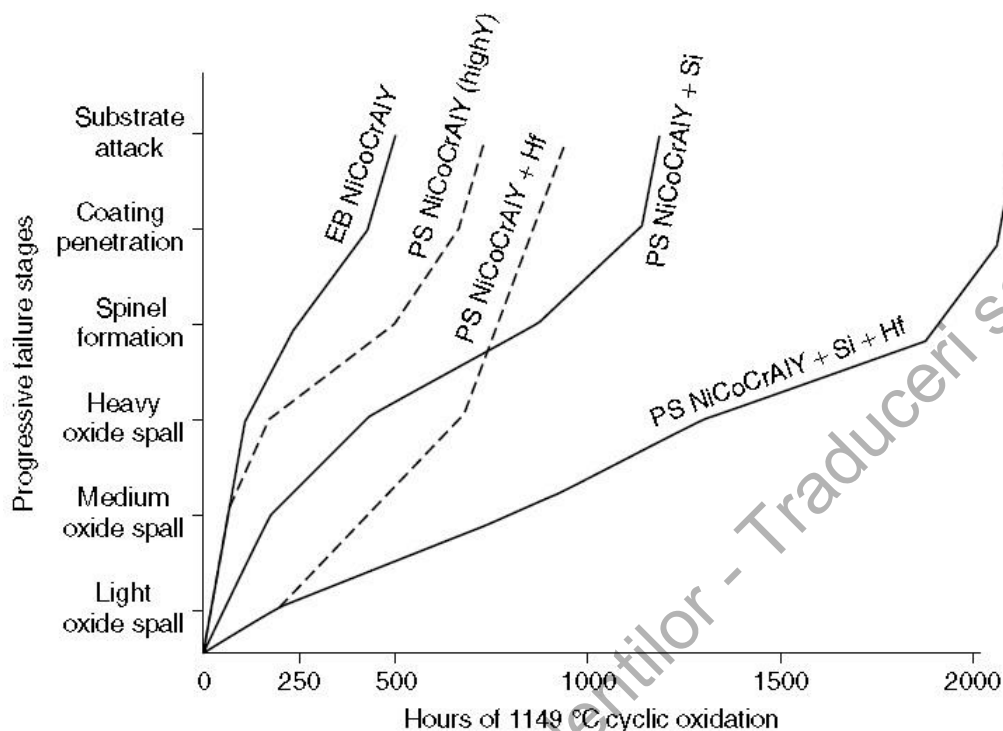
Primele straturi de depunere au apărut în anii 1960 și au fost depuse prin tehnologia EB-PVD, nou-dezvoltată. Compoziția chimică a acestor straturi conținea Co, aliat cu 20 - 40 %<sub>m</sub> Cr, 12 - 20 %<sub>m</sub> Al și cca 0.5 %<sub>m</sub> Y. O compoziție foarte reușită a fost Co-25Cr-14Al-0.5Y. Astfel de straturi de depunere pe bază de Co sunt încă intens utilizate fiindcă au o rezistență la coroziune superioară. Însă în urma unui efort intens de cercetare, s-au dezvoltat o gamă largă de compoziții de înveliș, cu aditii de Si, Ta, Hf sau de metale prețioase, ca Pt, Pd, Ru sau Re.

**Tab.6.1** prezintă compozițiile chimice ale unor straturi de depunere, dintre care unele au fost brevetate la începutul perioadei de dezvoltare a superaliajelor.

**Tab.6.1 Compozițiile chimice ale unor straturi de depunere de tip MCrAlY, atât de uz curent cât și prototip, %m [3]**

|             | Ni  | Co   | Cr      | Al   | Y      | Ti   | Si   | Hf   | Alte    |
|-------------|-----|------|---------|------|--------|------|------|------|---------|
| NiCrAlY     | Bal |      | 25      | 6    | 0,4    |      |      |      |         |
| NiCrAlY     | Bal |      | 22      | 10   | 1,0    |      |      |      |         |
| NiCrAlY     | Bal |      | 31      | 11   | 0,6    |      |      |      |         |
| NiCrAlY     | Bal |      | 35      | 6    | 0,5    |      |      |      |         |
| CoNiCrAlY   | 32  | Bal  | 21      | 8    | 0,5    |      |      |      |         |
| CoCrAlY     |     | Bal  | 25      | 14   | 0,5    |      |      |      |         |
| NiCoCrAlTaY | Bal | 23   | 20      | 8,5  | 0,6    |      |      |      | 4Ta     |
| NiCoCrAlYSi | Bal | 0-40 | 12,5-20 | 2-8  | 0-0,25 | 0-10 | 2-10 |      | 0-4 Nb  |
|             |     |      |         |      |        |      |      |      | 0-4 Mo  |
|             |     |      |         |      |        |      |      |      | 0-20 Fe |
|             |     |      |         |      |        |      |      |      | 0-5 Mn  |
| NiCrAlTi    | Bal |      | 30-40   | 1-10 |        | 1-5  |      |      |         |
| NiCoCrAlHf  | Bal | 0-40 | 10-45   | 6-25 |        |      |      | 0-10 |         |

**Fig.6.27** ilustrează îmbunătățirea comportamentului la oxidare ciclică a unor învelișuri de tip NiCoCrAlY obținute prin pulverizare în plasmă, cu aditii de Si și Hf, optimizate la 0,4 și respectiv 0,25 %<sub>m</sub>.



**Fig.6.27** Degradarea progresivă a straturilor de depunere depuse prin fascicul de electroni (EB) și pulverizare în plasmă (PS), prezentând avantajele sinergetice ale aditiiilor de Si și Hf [3]

O bună parte dintre aceste progrese au devenit posibile odată cu dezvoltarea tehnologiei PS, deoarece s-a observat că procesul EB-PVD nu poate fi îmbunătățit atunci când este vorba despre:

- transferul elementelor cu presiune joasă de vapori (cum ar fi Si, Ta, Hf);
- păstrarea proporțiilor dorite de Ni, Cr, Al și Y.

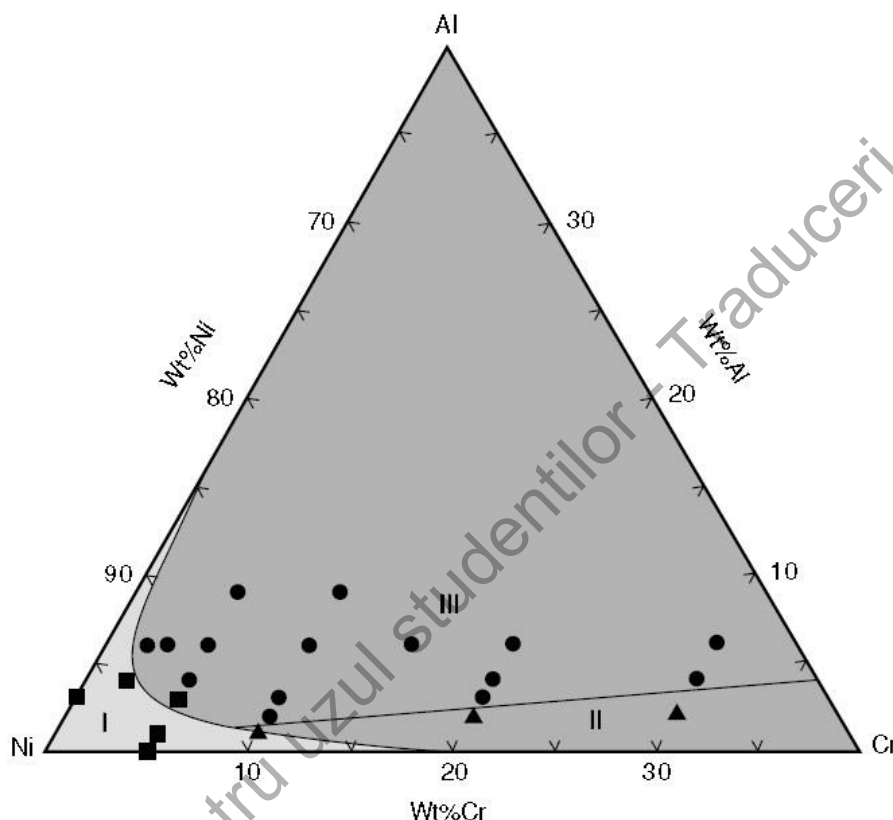
Din acest tip de cercetări au rezultat straturile de depunere pe bază de Ni care au fost proiectate cu rezistență mai mare la oxidare decât la coroziune, astfel încât să se formeze un strat de oxid pe bază de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , în timpul expunerii la temperaturi ridicate.

Compoziții de tip Ni-25Cr-6Al-0.4Y și Ni-22Cr-10Al-1Y (%<sub>m</sub>) sunt utilizate în mod frecvent ca învelișuri de legătură ale sistemelor de tip TBC.

Recent, Compania Siemens a introdus Re în straturile lor de depunere de MCrAlY, utilizate pentru turbinele comerciale de gaz și au demonstrat că rezistența la oxidare și proprietățile termomecanice s-au îmbunătățit în mod substanțial. Microstructura acestor învelișuri constă dintr-un amestec bifazic de  $\beta$ -NiAl și de soluție solidă  $\gamma$ -Ni

#### 6.4.2 Comportarea la oxidare a straturilor de depunere pe bază de Ni

Motivul pentru care compozițiile de tip NiCrAlY se întâlnesc în majoritatea straturilor de depunere pe bază de Ni este formarea unor straturi de oxizi pe bază de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , în timpul expunerii la temperaturi înalte. Acest efect se numește „oxidare selectivă”. Diagrama ternară din **Fig.6.28** prezintă regiuni unde, la 1000 °C, s-au format diferiți oxizi, în grupele notate I, II și III, formând limite de tip I/ III, II/ III și I/ II.



**Fig.6.28** Clasificarea sistemelor de aliaje de Ni-Cr-Al pe baza oxidului și a mecanismului de oxidare la 1000 °C [3]

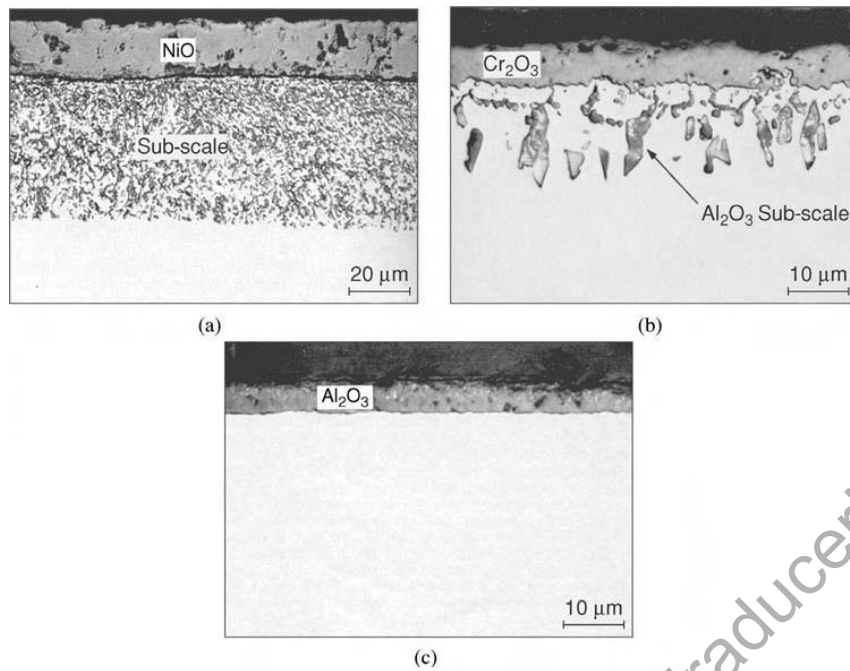
Grupa I – NiO; grupa II – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; grupa III – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Caracteristicile acestor grupe de oxizi sunt prezentate în **Fig.6.29**.

Aliajele din grupa I sunt bogate în Ni și prezintă un înveliș exterior continuu de NiO, însoțit de un înveliș intermediar/substrat (En.: sub-scale) de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și/sau spinel Ni(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Oxidarea aliajelor din grupa II, care conțin mult Cr, produce un strat extern de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și precipitarea internă de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

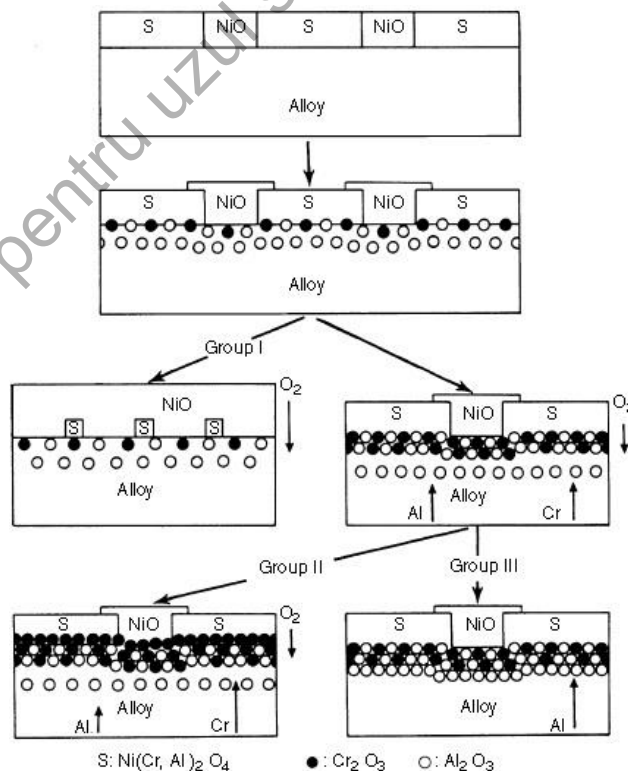
Oxidarea aliajelor din grupa III duce la formarea exclusivă a unui strat extern de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fără a se observa formarea substraturilor sau apariția precipitatelor.





**Fig.6.29 Morfologii de oxizi formate în timpul oxidării la temperaturi înalte a aliajelor Ni–Cr–Al: (a) grupa I, (b) grupa II și (c) grupa III [3]**

Astfel, pe baza teoriei lui Pettit, se consideră că formarea nucleelor oxizilor tuturor elementelor, ridică temperatura de oxidare, însă oxizii de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sunt mai stabili din punct de vedere termodinamic. Mecanismele procesului de oxidare, la cele trei grupe de aliaje Ni–Cr–Al, sunt ilustrate în **Fig.6.30**.



**Fig.6.30 Ilustrarea schematică a mecanismelor de oxidare care apar la aliajele Ni–Cr–Al [3]**

Abilitatea cromului de a încuraja oxidarea externă prematură a aluminiului a fost numită „efect de acumulare” (En.: gettering effect) dar o denumire mai adecvată poate fi „efectul celui de-al treilea element”, deoarece Cr influențează activitatea termică a Al.

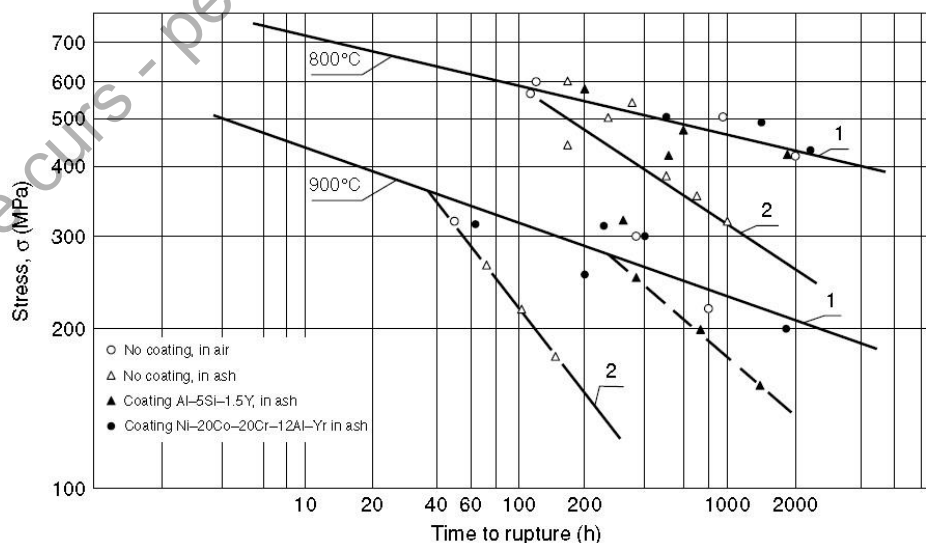
### 6.4.3 Proprietățile mecanice ale superaliajelor învelite cu straturi de depunere

Formarea straturilor de depunere modifică proprietățile mecanice ale unei lame/aerofolii de turbină de superaliaj. În general, rezistența mecanică la temperatură înaltă a învelișului este mai scăzută decât cea a superaliajului pe care este depus. În consecință, la aplicarea unei solicitări, tensiunea de curgere a învelișului este depășită, astfel încât se produce o redistribuire rapidă a tensiunilor pe întreaga secțiune transversală a piesei. În practică, eficacitatea acestui proces depinde de mai mulți factori:

- (i) corozivitatea mediului;
- (ii) condițiile de funcționare care dictează valorile temperaturilor atinse;
- (iii) natura solicitării (statică sau ciclică) care poate cauza germinarea fisurilor, influențând microstructura suprafeței și starea de tensiuni.

De exemplu, în timpul fluajului izoterm (cel mai reprezentativ la funcționarea lamelor de turbină industrială cu gaz), s-a arătat că rezistența la rupere a superaliajului JS6U, la 800 °C și 900 °C este sever compromisă, atunci când testările se efectuează în cenușă sintetică, cu ajutorul unei turbine cu gaz (GZT).

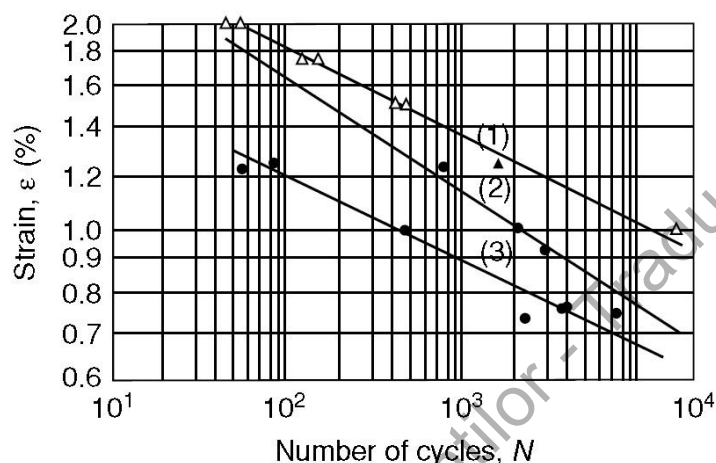
Însă utilizarea unui înveliș de Ni-20Co-20Cr-12Al-Y a produs restaurarea proprietăților la nivele echivalente celor ale materialului neacoperit, chiar și în prezența cenușii, după cum arată **Fig.6.31**.



**Fig.6.31** Curbe de fluaj ale superaliajului JS6U, testat în stare neacoperită și acoperită, cu și fără cenușă sintetică [3]

În condiții de solicitare la oboseală severă, tipice aeronavelor, s-a observat o depreciere a proprietăților mecanice, în condiții de oboseală izotermă, la lamele de turbină acoperite.

Porozitatea, moștenită de la pulverizarea în plasmă, rugozitatea crescută a suprafeței și fragilitatea inerentă a învelișului, au contribuit la acest efect. De exemplu, **Fig.6.32** arată că, în timpul încercărilor la oboseală la numere mici de cicluri (En.: low cycle fatigue, LCF) ale superaliajului VJL12U, aplicarea unui înveliș suprapus de Ni-20Cr-12Al-Y prin metoda EB-PVD, a dus la scăderea numărului de cicluri până la rupere.



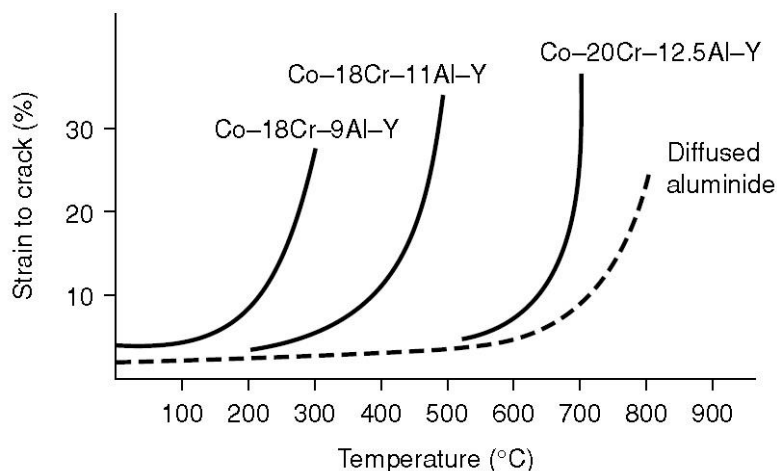
**Fig.6.29** Rezultatele încercărilor de oboseală la numere mici de cicluri (LCF) pentru superaliajele VJL12U testat la 20 °C, în stare neînvelită (1), cu înveliș aluminizat (2) și cu înveliș suprapus de Ni-20Cr-12Al-Y [3]

Se observă că învelișul suprapus (3) rezistă mai puțin decât învelișul aluminizat (2) care, la rândul lui, rezistă mai puțin decât materialul neînvelit (1), reducerea proprietăților fiind mai drastică la 20 °C decât la 800 °C.

Acest efect este cauzat de sensibilitatea la fisurare a învelișurilor de depunere, atunci când sunt expuse la temperaturi mai mici decât temperatura tranziției ductil-fragil (En.: ductile-brittle transition temperature, DBTT), care depinde de compoziția învelișului.

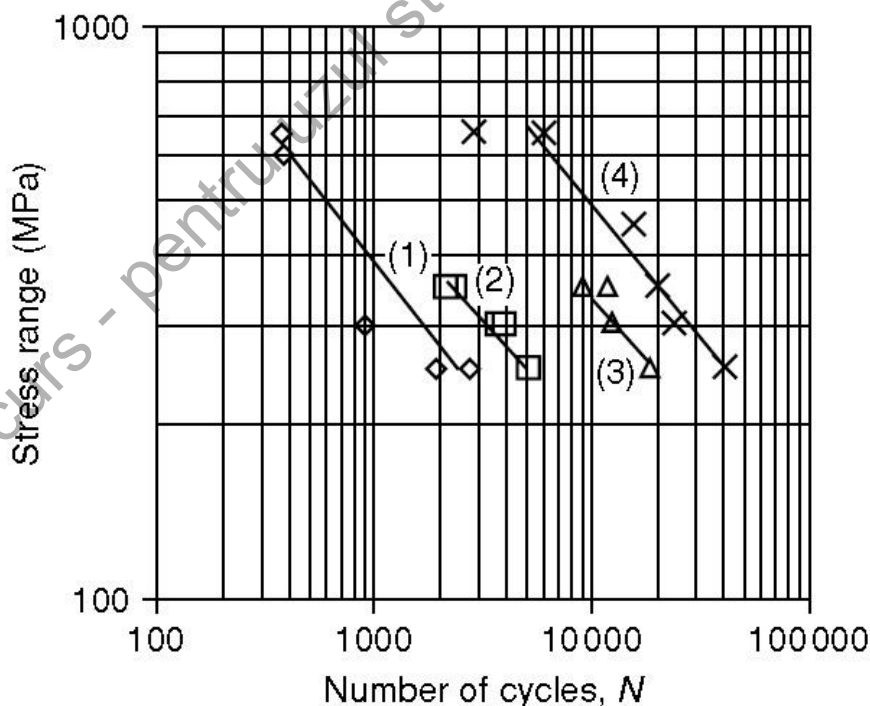
Importanța DBTT, pentru controlul tendinței de fisurare, s-a observat în practică, în momentul înlocuirii unui înveliș de difuzie cu aluminidă de pe lamele de turbină ale unui motor Pegasus, de la Rolls-Royce, utilizat la avioanele Harrier, cu capacitate VTOL (decolare/aterizare pe verticală, (En.: vertical take-off/landing)).

Se poate observa că învelișul suprapus de CoCrAlY a eliminat problema fisurării numai după ce conținutul de Al a fost redus până la 7,5 wt%, pentru a coborî DBTT cu câteva sute de grade, conform **Fig.6.33**.



**Fig.6.33** Variația deformației până la fisurare în funcție de temperatură, pentru mai multe învelișuri de depunere de CoCrAlY, ilustrând puternica dependență de compoziția chimică a temperaturii de tranziție ductil-fragil [3]

În timpul testelor în condiții de oboseală ciclică, efectul unui strat suprapus este mixt. **Fig.6.34** arată că, atunci când superaliajul CMSX-4 este învelit cu straturi de depunere și testat în condiții de oboseala termomecanică (En.: thermo-mechanical fatigue, TMF) cu sarcină controlată, învelișul reduce rezistența la oboseală. Reducerea a fost mai substanțială la învelișurile pe bază de cobalt, decât la cele pe bază de nichel, deoarece cele pe bază de Co au o fragilitate mai accentuată.

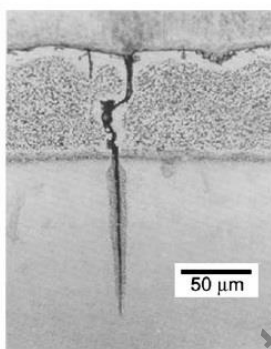


**Fig.6.34** Rezultatele testelor de oboseală termomecanică (cu cicluri de încărcare, încălzire în afara domeniului de stabilitate fazică și controlul sarcinii) prezentând rezistența la oboseală a superaliajului CMSX-4 în stare neînvelită (4) și straturi de depunere de Ni-7Co-12Cr-17Al-Y (3), Ni-8Co-12Cr-7Al-Y (2) și Co-32Ni-21Cr-8Al-Y (1)

Un înveliș suprapus de tip CoNiCrAlY, depus pe un superaliaj IN738LC turnat convențional, a fost testat la TMF cu deformare controlată, prin cicluri de încălzire-răcire între 300 °C și 900 °C, intercalate cu perioade de menținere de 2 min. Conform **Fig.6.35**, s-a observat o fisurare extensivă a învelișului înaintea ruperii, însă rezistențele la oboseală ale probelor învelită și neînvelită nu au fost mult diferite.



(a)

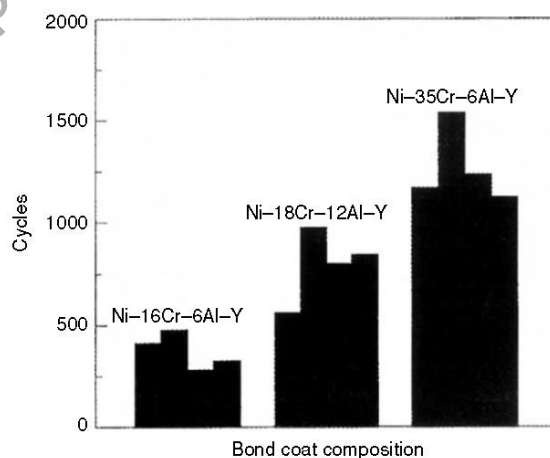


(b)

**Fig.6.35** Secțiune transversală printr-un înveliș suprapus de CoNiCrAlY pe un substrat de superaliaj IN738LC, prezentând o fisurare extensivă după testarea TMF: (a) aspect general al învelișului; (b) detaliu al pătrunderii unei fisuri în substrat [3]

Atunci când s-au utilizat straturi de tip TBC, rezistența la ciclare termică depinde de compoziția stratului pe care acestea sunt depuse, conform **Fig.6.36**.

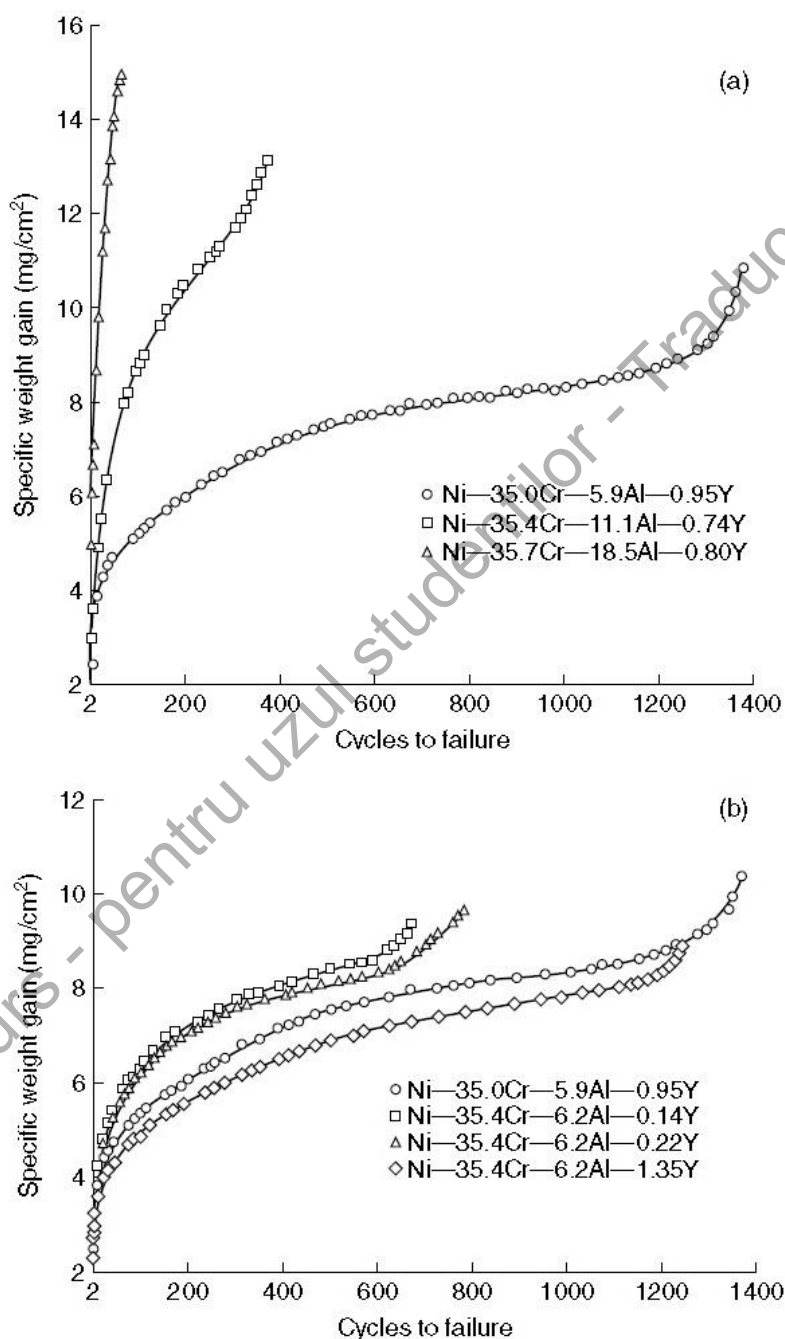
Rezistența stratului de tip TBC se corelează puternic cu rezistența la oxidare a stratului de depunere care în această situație joacă rol de strat de legătură.



**Fig.6.36** Rezultatele ciclării termice prezentând rezistențele la oboseală ale straturi de legătură de tip TBC, utilizând trei compoziții diferite pe bază de NiCrAlY, plasate pe substraturi de Waspaloy și acoperite de un înveliș de  $ZrO_2-7 \text{ wt\% } Y_2O_3$  [3]

De exemplu, în timpul testelor de ciclare termică, straturile de tip TBC fabricate din  $\text{ZrO}_2\text{--}6.1 \text{ wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  și straturile de depunere de NiCrAlY, cu diverse compoziții chimice, au fost plasate pe un superaliaj Mar-M200+Hf.

Conform Fig.6.37, s-a observat că durata spalației este puternic dependentă de creșterea de greutate cauzată de oxidare. Durata de spalație a stratului de tip TBC este mai redusă atunci când viteza de oxidare este mai mare și vice-versa.



**Fig.6.37** Efectul concentrației stratului de legătură asupra comportării la oxidare și a rezistenței la spalație a stratului TBC pentru sistemul Ni–Cr–Al–Y/  $\text{ZrO}_2\text{--}6.1 \text{ wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  supus la testare ciclică până la temperatura maximă de 1100 °C: (a) efectul aluminiului; (b) efectul yttriului [1]



## BIBLIOGRAFIE

- [1] Elihu F. Bradley, "Superalloys. A Technical Guide", ASM International, Metals Park, Ohio, 1989
- [2] H. K. D. H. Bhadeshia, Nickel Based Superalloys, <http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2003/Superalloys/superalloys.html>
- [3] Roger C. Reed, "The Superalloys. Fundamentals and Applications", Cambridge University Press, 2006
- [4] L.W. Tseng, J. Ma, I. Karaman, S.J. Wang, and Y.I. Chumlyakov, Superelastic Response of the FeNiCoAlTi Single Crystals Under Tension and Compression, Scr. Mater., 2015, 101, p 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.12.021>
- [5] M Popa, B Pricop, R-I Comaneci, G Gurau, M Vollmer, P Krooss, T Niendorf and L-G Bujoreanu, Processing effects on tensile superelastic behaviour of Fe43.5Mn34Al15±XNi7.5±X shape memory alloys, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 591 (2019) 012026, doi:10.1088/1757-899X/591/1/012026
- [6] <http://www.timefuture.in/process.php>
- [7] Zeng, G.L., Zeng, M. (2021). Resistors in Series and in Parallel. In: Electric Circuits. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-60515-5\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-60515-5_6)
- [8] E. MIHALACHE, F. BORZA, N. LUPU, N. M. LOHAN, B. PRICOP, M.-G. SURU, L.-G. BUJOREANU, Thermomechanical processing effects on the martensitic transformation in Fe-based SMAs, JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, Vol. 17, No. 9-10, September – October 2015, p. 1344 - 1347
- [9] Reed, R. C. (2006). The superalloys: fundamentals and applications, Cambridge University Press, ISBN 0–521–85904–2, New York, USA
- [10] M. Aliofkhazraei, Ed., Superalloys. InTech, 2015. doi: 10.5772/59358.
- [11] V Paleu, G Gurău, RI Comănechi, V Sampath, C Gurău and LG Bujoreanu, A new application of Fe-28Mn-6Si-5Cr (mass%) shape memory alloy, for self-adjustable axial preloading of ball bearings, IOP Publishing Smart Materials and Structures, 27 (2018) 075026 (11pp)
- [12] M.T. Milan, D. Spinelli, W.W. Bose Filho, M.F.V. Montezuma, V. Tita, Failure analysis of a SAE 4340 steel locking bolt, Engineering Failure Analysis Volume 11, Issue 6, December 2004, Pages 915-924, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2003.12.003>
- [13] K.P. Gupta, The Cr-Ni-Re (Chromium-Nickel-Rhenium) System, Journal of Phase Equilibria and Diffusion volume 31, pages 395–398 (2010)
- [14] S.H. Coetzee, L.A. Cornish, M.J. Witcomb, P.K. Jain, Liquidus projection surface and isothermal section at 1200 C of Ni-Ru-Y, JPEDAV (2015) 36:149-168

- [15] K.P. Gupta, The Co-Ni-Si (Cobalt-Nickel-Silicon) System, Journal of Phase Equilibria and Diffusion volume 30, pages641–645 (2009)
- [16] Hiroaki Okamoto, Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Al-Ni, B-Hf, Ca-Sc, Cr-Sc, Fe-Rh, Hf-Mn, La-Sb, Ni-Re, Ni-Sm, Ni-Zr, Sb-Tb, and Ti-Zr, Journal of Phase Equilibria and Diffusion volume 40, pages830–841 (2019)
- [17] Abhijit Mookerjee et al., A first-principles thermodynamic approach to ordering in binary alloys, January 2003 Bulletin of Materials Science 26(1):79-89
- [18] P. Taxil, P. Chamelot, Laurent Massot, C. Hamel, Electrodeposition of alloys or compounds in molten salts and applications, Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy, DOI: 10.2298/JMMB0302177T
- [19] Hellberg, Sebastian & Hummel, Joana & Krooß, P. & Niendorf, Thomas & Böhm, Stefan. (2020). Microstructural and mechanical properties of dissimilar nitinol and stainless steel wire joints produced by micro electron beam welding without filler material. Welding in the World. 64. 10.1007/s40194-020-00991-3.
- [20] Why are nickel-based alloys prone to segregation defects?, Source: Fushun Special Steel Co., Ltd., Published: Iron\_MAN10 Time: 2019/8/23 8:29:04 Reading: 3184
- [21] López, Gabriel & Sommadossi, Silvana & Gust, W. & Mittemeijer, E.J. & Zieba, P.. (2002). Phase Characterization of Diffusion Soldered Ni/Al/Ni Interconnections. Interface Science. 10. 13-19. 10.1023/A:1015172710411.
- [22] R.C. Reed, C.M.F. Rae, 22 - Physical Metallurgy of the Nickel-Based Superalloys, Physical Metallurgy (Fifth Edition), Elsevier, 2014, Pages 2215-2290, ISBN 9780444537706, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00022-8>.
- [23] Čelko, Ladislav & Klakurková, Lenka & Švejcar, Jiří. (2010). Diffusion in AlNi and AlNiCr Interfaces at Moderate Temperatures. Defect and Diffusion Forum. 297-301. 771-777. 10.4028/www.scientific.net/DDF.297-301.771.
- [24] Eris, Rasim & Mekhrabov, Amdulla & Akdeniz, M.. (2017). High-temperature site preference and atomic short-range ordering characteristics of ternary alloying elements in  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al intermetallics. Philosophical Magazine. 1-17. 10.1080/14786435.2017.1344787.
- [25] L-G. BUJOREANU, MATERIALE NEMETALICE CU MEMORIA FORMEI. Note de curs.
- [26] Peng, H., Chen, J., Wang, Y. and Wen, Y. (2018), Key Factors Achieving Large Recovery Strains in Polycrystalline Fe-Mn-Si-Based Shape Memory Alloys: A Review. Adv. Eng. Mater., 20: 1700741. <https://doi.org/10.1002/adem.201700741>
- [27] X-ray Group Virtual Journal Club, Coherent X-ray Imaging of Antiphase Domain Boundaries, <https://shpyrko.wordpress.com/2007/07/31/coherent-x-ray-imaging-of-antiphase-domain-boundaries/>

- [28] G H Simon, T Konig, L Heinke, L Lichtenstein, M Heyde, H-J Freund, Atomic structure of surface defects in alumina studied by dynamic force microscopy: strain-relief-, translation- and reflection-related boundaries, including their junctions, New Journal of Physics 13 (2011) 123028
- [29] Malcolm Griffiths, Chapter 9 - Ni-Based Alloys for Reactor Internals and Steam Generator Applications, Structural Alloys for Nuclear Energy Applications, Elsevier, 2019, Pages 349-409, ISBN 9780123970466, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397046-6.00009-5>.
- [30] Murali, Aashish. (2016). Phase and Residual Stress Analysis of Alloys 600/82 Used in Nuclear Reactor Components. 10.13140/RG.2.2.21603.55842.
- [31] <https://www.quora.com/What-kind-of-mathematical-modeling-is-required-to-develop-the-blades-in-a-modern-jet-engine-It-would-have-to-be-extremely-involved-to-compute-all-the-variables>
- [32] Kumar, S., Padture, N.P. (2018). Materials in the Aircraft Industry. In: Kaufman, B., Briant, C. (eds) Metallurgical Design and Industry. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-93755-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93755-7_5)
- [33] Jean-Yves Guédou, Les superalliages base Nickel 80 années de développement, 70è anniversaire de la SF2M / 20 mars 2015
- [34] Brij B. Seth, Materials Engineering, Siemens Westinghouse Power Corporation
- [35] NIMS NOW International 2009 Vol.7 No.8