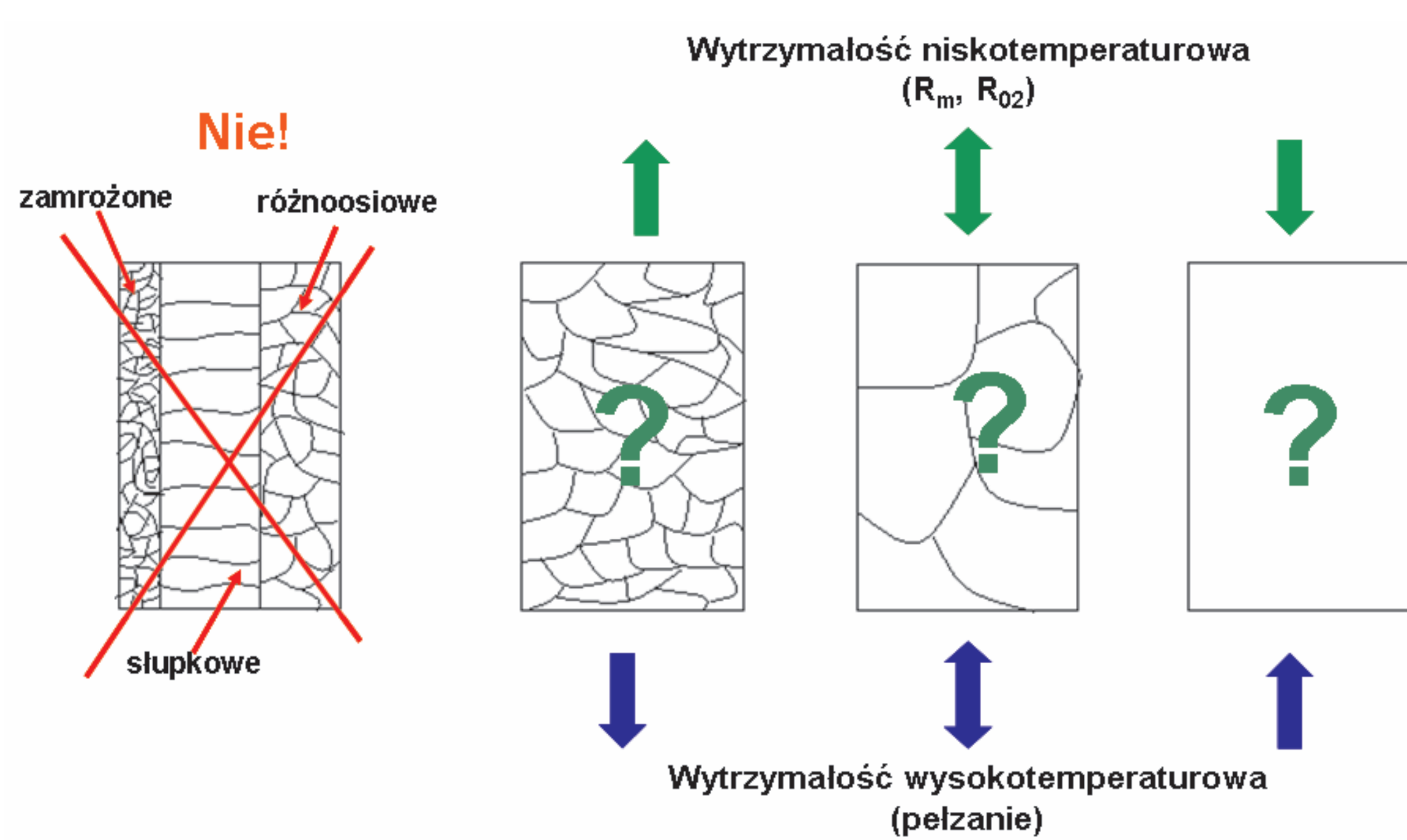


## Opracowanie technologii przetwarzania stopów niklu z zastosowaniem modyfikowania nanocząstkami proszków

Politechnika Śląska, Politechnika Warszawska, Politechnika Rzeszowska

### Wyniki badań

Stopy niklu (IN-713C, IN-100 i MAR-247) będące przedmiotem badań nie są wytwarzane w Polsce; nie prowadzi się również uszlachetniających przetopów odzyskowych. Dlatego istotnym problemem jest zagospodarowanie odpadów poprodukcyjnych (braki, elementy układów wlewowych itp.). Ponowne użycie stopów wymaga uzupełnienia niektórych dodatków (zwłaszcza śladowych) oraz zabiegu modyfikowania, w celu uszlachetnienia stopu. Z punktu widzenia właściwości użytkowych żarowytrzymałych stopów na osnowie niklu, pożądane jest optymalne zespolenie dobrych właściwości mechanicznych w podwyższonej i wysokiej temperaturze, tj. wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności, wydłużenia oraz odporności na wysokotemperaturowe pełzanie. Korzystny zespół właściwości można uzyskać m. in. drogą odpowiedniego doboru wielkości, orientacji i jednorodności ziarna. Wielkość ziarna może oddziaływać na właściwości wytrzymałościowe, plastyczne oraz odporność na pękanie. W praktyce wielkość ziarna dobierana jest w zależności od warunków pracy stopu. Drobniażenie struktury równoosiowej stosuje się do pracy w niskich temperaturach (maks. 700 °C), gdzie wymagana jest wyższa wytrzymałość na zmęczenie oraz rozciąganie. W sposób schematyczny wpływ mikrostruktury odlewów ze stopów niklu na ich właściwości przedstawia rysunek.



W temperaturach wyższych czynnikiem decydującym jest pełzanie. W takich wypadkach kształtuje się w wyrobach duże ziarna oraz struktury monokrystaliczne. Dlatego ważnym problemem badawczym jest określenie siły i kierunku oddziaływania podstawowych parametrów technologii odlewania i krzepnięcia odlewów na kształtowanie cech morfologicznych makro- i mikrostruktury.

### TECHNOLOGIA WYTWARZANIA FILTRÓW MODYFIKUJĄCYCH

Celem badań było opracowanie technologii wytwarzania filtrów ceramicznych do modyfikacji objętościowej wykonanych z określonej mieszanki warstw nośnych oraz modyfikujących oraz zbadanie ich właściwości fizycznych i mechanicznych. Badania prowadzono w oparciu o ułamkowy eksperyment dwupoziomowy 2<sup>4</sup>.

Plan eksperymentu ułamkowego, dwupoziomowego 2<sup>4</sup>

Eksperyment	Zmienna niezależna			
	A	B	C	D
1	10 (-)	2 (-)	150 (-)	600 (-)
2	16 (+)	2 (-)	150 (-)	800 (+)
3	10 (-)	4 (+)	150 (-)	800 (+)
4	16 (+)	4 (+)	150 (-)	600 (-)
5	10 (-)	2 (-)	300 (+)	800 (+)
6	16 (+)	2 (-)	300 (+)	600 (-)
7	10 (-)	4 (+)	300 (+)	600 (-)
8	16 (+)	4 (+)	300 (+)	800 (+)

Gdzie:

- A: ilość warstw nośnych (REMASOL + mączka cyrkonowa).
- B: ilość warstw modyfikujących (krzemionka koloidalna + mączka cyrkonowa + glinian kobaltu)
- C: temperatura odparowania pianki
- D: temperatura spiekania

Podstawa oceny jakości filtrów były następujące właściwości fizyczne i mechaniczne:

- gęstość, g/cm<sup>3</sup>
- porowatość, %
- intensywność przesypania piasku kwarcowego 100 do 200 μm., cm<sup>3</sup>/s
- wytrzymałość na ściskanie, MPa.

### TECHNOLOGIA WYTWARZANIA FILTRÓW

Stosowane powszechnie filtry ceramiczne mają za zadanie oczyszczenie cieplego stopu z zanieczyszczeń niemetalicznych. W ramach zadania badawczego opracowano sposób wytwarzania filtrów pełniących dodatkowo rolę modyfikującą mikrostrukturę odlewów, w tzw. technologii modyfikowania objętościowego.

Do wykonania filtrów używa się następujących materiałów:

- preforma z poliuretanu o zadanych wymiarach,
- krzemian cyrkonu ZrSiO<sub>4</sub>,
- krzemionka koloidalna,
- glinian kobaltu CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,
- proszki aluminium, tytanu, hafnu,

Przykład wykonania:

- Przygotowanie preformy z pianki poliuretanowej,
- Naniesienie powłoki nośnej z mieszaniny: CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + ZrSiO<sub>4</sub> + krzemionka koloidalna (w ilości zapewniającej konsystencję gęstej śmietany),
- Naniesienie kilku do kilkunastu powłok z mieszaniny modyfikującej (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + ZrSiO<sub>4</sub> + proszek Al, lub Ti lub Hf + krzemionka koloidalna),
- Odparowanie pianki poliuretanowej, w temperaturze około 650°C.
- Wypalenie filtrów w temperaturze około 800°C.

### Materiały wyjściowe



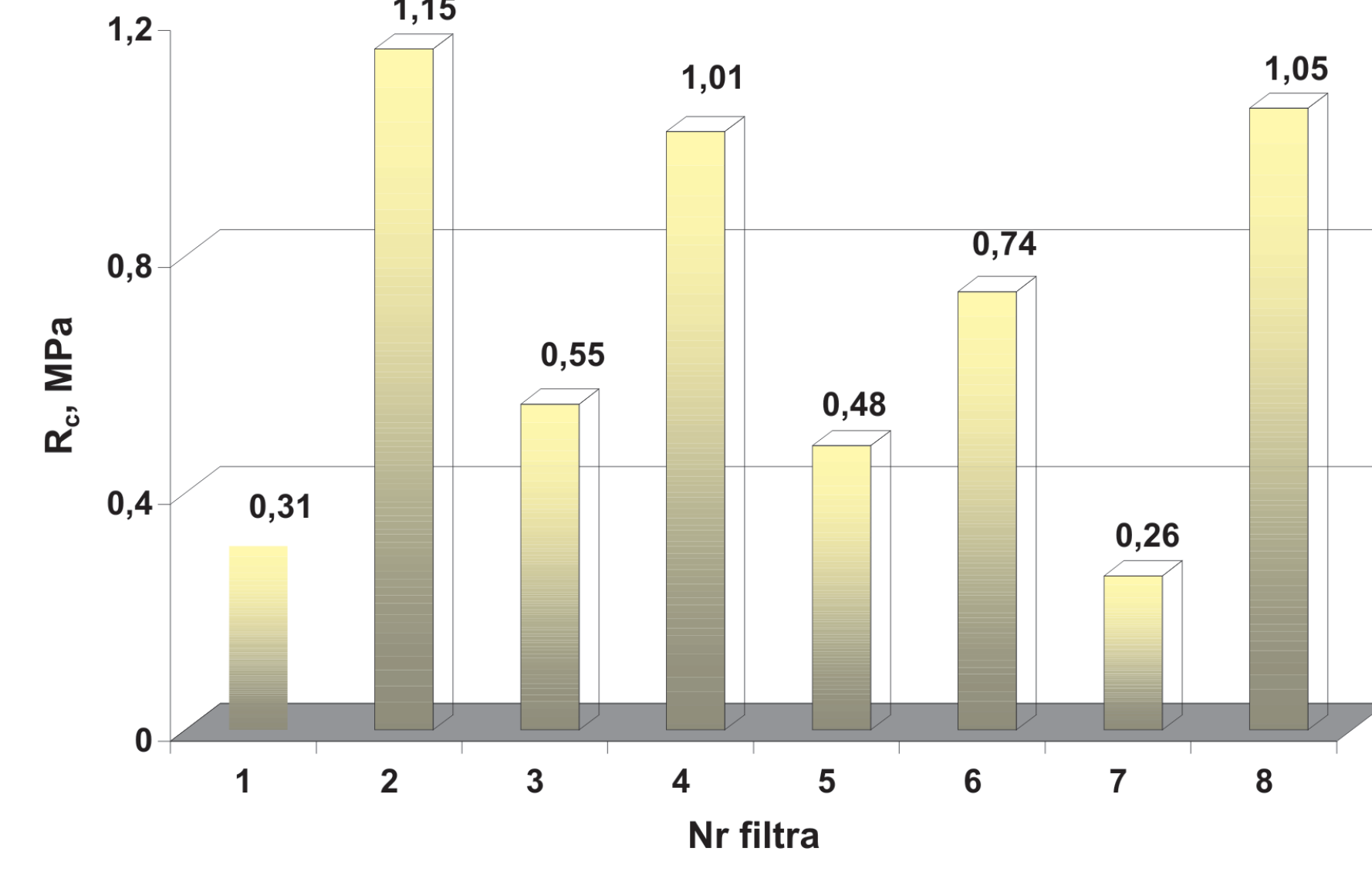
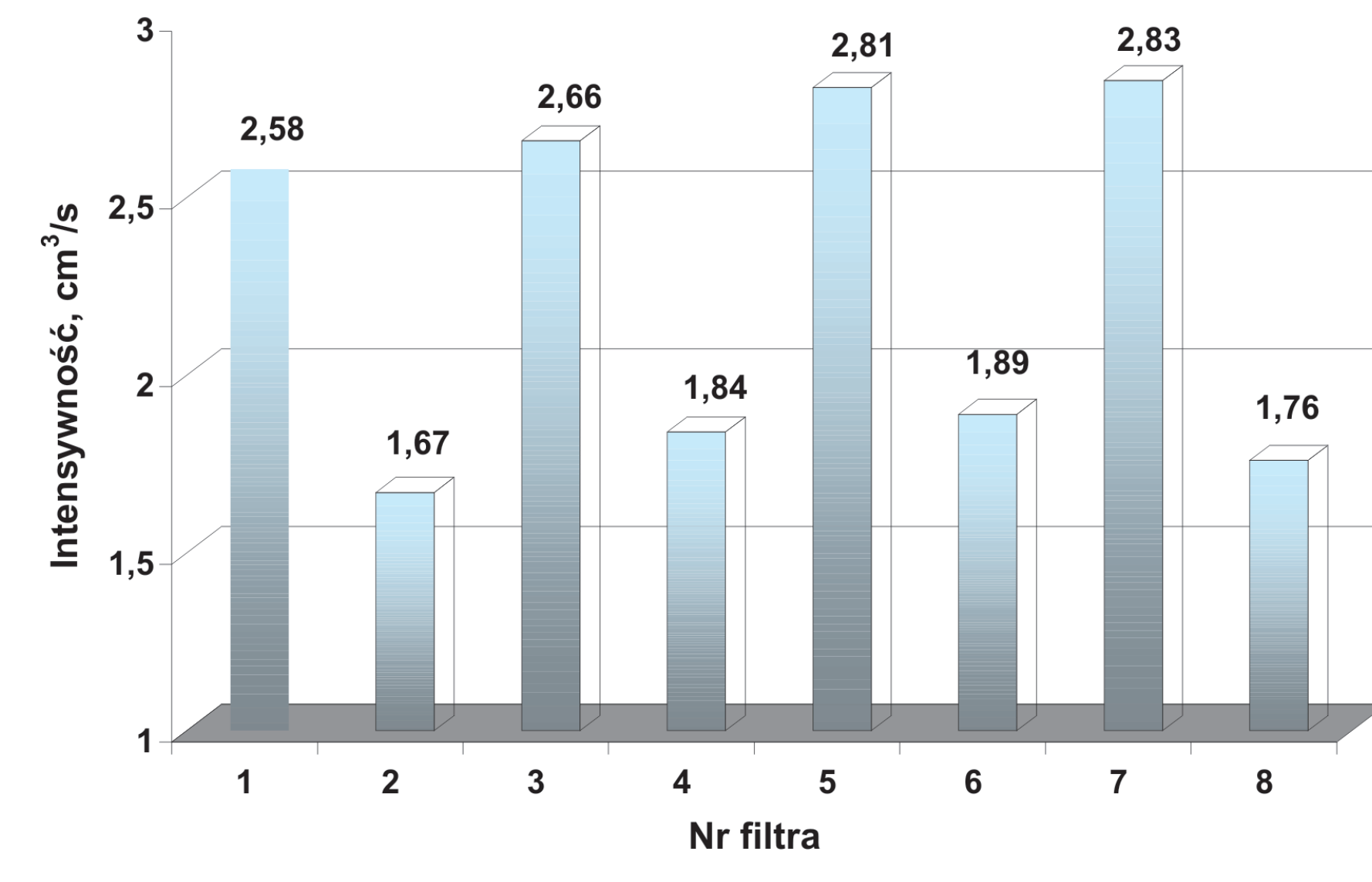
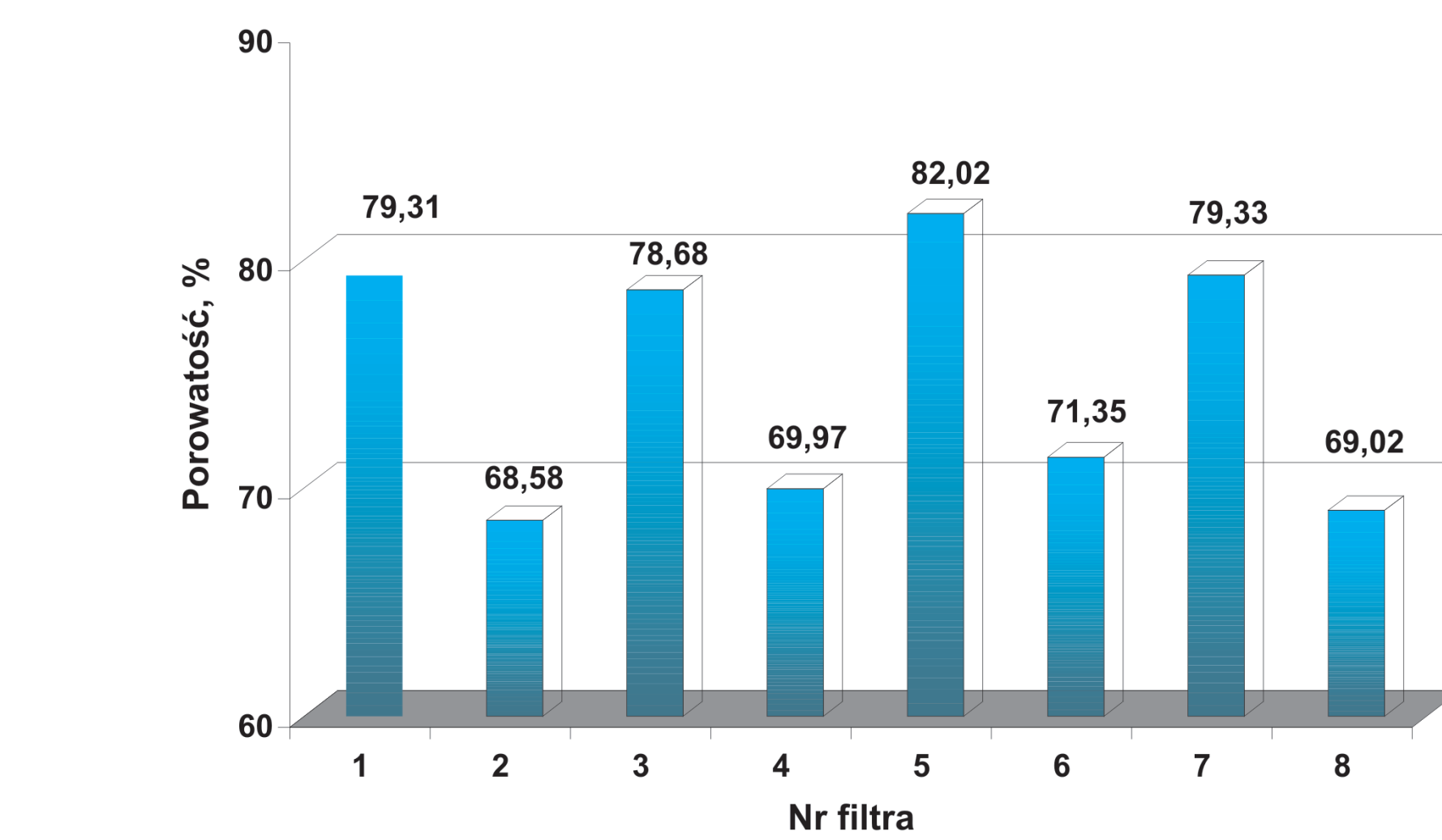
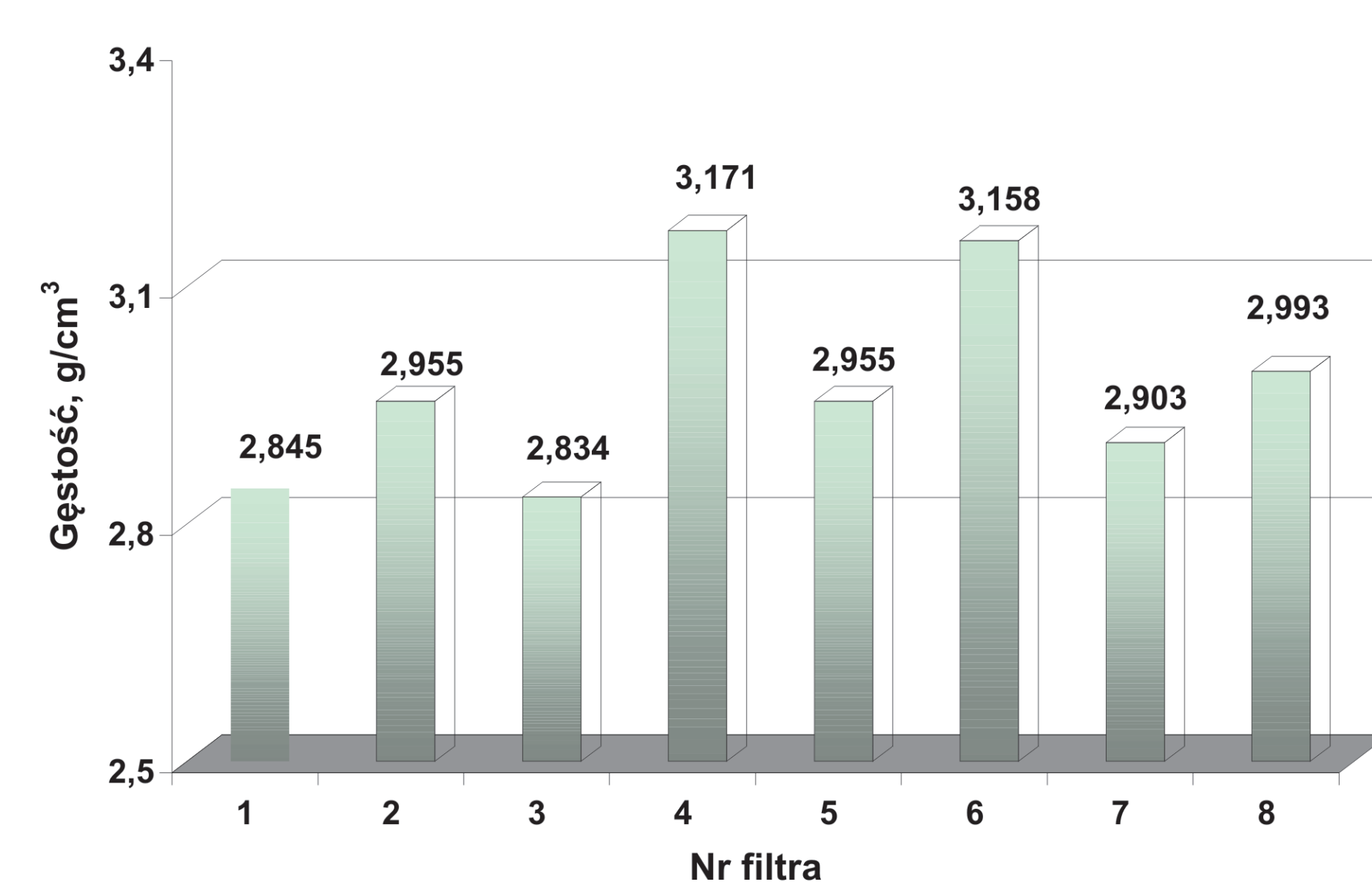
**Etap I: Nałożenie powłok nośnych (mączka cyrkonowa + Remasol)**

**Etap II: Nałożenie powłok modyfikujących (glinian kobaltu + krzemionka koloidalna + mączka cyrkonowa)**

**Etap III: Odparowanie pianki poliuretanowej i wypalenie filtra**



### Właściwości fizyczne i mechaniczne filtrów



W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono:

- Ilość powłok nośnych, zapewniających wymagana wytrzymałość na ściskanie (według norm powyżej 1 Ma) powinna wynosić od 14 do 18.
- Temperatura odparowania pianki poliuretanowej powinna mieścić się w zakresie od 150 do 200°C.
- Zewnętrzna powierzchnia filtra powinna składać się z trzech powłok modyfikujących, zawierających około 10% glinianu kobaltu oraz aktywujące proszki aluminium, tytanu i ewentualnie hafnu)
- Technologia została zgłoszona w Urzędzie patentowym pod nr P.392782 „Filtr ceramiczny do modyfikacji objętościowej struktury odlewów z żarowytrzymałych stopów niklu i kobaltu”

### OCENA ISTOTNOŚCI WPŁYWU PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FILTRÓW

Parametr technologiczny	Cecha wynikowa							
	R <sub>c</sub> , MPa		Gęstość, g/cm <sup>3</sup>		Porowatość, %		Intensywność, cm <sup>3</sup> /s	
	B	p	B	p	B	p	B	p
Wyraz wolny	-1,2629	0,0076	2,801	0,0029	97,784	0,0002	4,225	0,0008
Zmienna A	0,0979	0,0008	0,031	0,0698	-1,684	0,0017	-0,155	0,0007
Zmienna B	0,0238	0,3413	-0,002	0,9670	-0,533	0,3349	0,018	0,6260
Zmienna C	-0,0008	0,0620	0,000	0,5013	0,009	0,2577	0,001	0,1281
Zmienna D	0,0011	0,0124	0,000	0,2934	-0,002	0,6854	0,000	0,4220
R <sup>2</sup> skorygowany	0,9704		0,4551		0,9439		0,9675	

1. Wartość skorygowanego współczynnika determinacji R<sup>2</sup> = 0,9704 oznacza, że około 97% wyników można wytłumaczyć przez model opisany zależnością:

$$R_c = -1,263 + 0,098 \cdot A - 0,0008 \cdot C + 0,0011 \cdot D, [MPa]$$

2. Wartość skorygowanego współczynnika determinacji R<sup>2</sup> = 0,455 oznacza, że tylko około 45% wyników można wytłumaczyć przez model opisany zależnością:

$$\text{gęstość} = 2,801 + 0,031 \cdot A, [g/cm^3]$$

3. Wartość skorygowanego współczynnika determinacji R<sup>2</sup> = 0,9438 oznacza, że około 94% wyników można wytłumaczyć przez model opisany zależnością:

$$\text{porowatość} = 97,78 - 1,68 \cdot A, [%]$$

4. Wartość skorygowanego współczynnika determinacji R<sup>2</sup> = 0,9675 oznacza, że około 97% wyników można wytłumaczyć przez model opisany zależnością:

$$\text{intensywność} = 4,225 - 0,155 \cdot A, [cm^3/g]$$

### OPTIMALIZACJA TECHNOLOGII FORMY I ODLEWANIA

Celem badań było sprawdzenie wpływu sposobu modyfikowania (tylko powierzchniowego, tylko objętościowego oraz łącznego powierzchniowego i objętościowego) oraz warunków odlewania na przebieg krzepnięcia, kształtowanie mikrostruktury i właściwości mechaniczne odlewów próbnych. W tym celu przeprowadzono badania w oparciu o ułamkowy eksperyment dwupoziomowy 2<sup>4</sup>.

Plan eksperymentu ułamkowego, dwupoziomowego 2<sup>4</sup>

Wytop	Zmienna niezależna			
	A	B	C	D
1	forma biała (-)	filtr biały (-)	1420°C (-)	forma bez izolacji (-)
2	forma niebieska (+)	filtr biały (-)	1420°C (-)	forma ocieplona (+)
3	forma biała (-)	filtr niebieski (+)	1420°C (-)	forma ocieplona (+)
4	forma niebieska (+)	filtr niebieski (+)	1420°C (-)	forma bez izolacji (-)
5	forma biała (-)	filtr biały (-)	1480°C (+)	forma ocieplona (+)
6	forma niebieska (+)	filtr biały (-)	1480°C (+)	forma bez izolacji (-)
7	forma biała (-)	filtr niebieski (+)	1480°C (+)	forma bez izolacji (-)
8	forma niebieska (+)	filtr niebieski (+)	1480°C (+)	forma ocieplona (+)

Gdzie:

- A: rodzaj powierzchni formy, biała (bez modyfikatora), niebieska (z powłoką modyfikującą),
- B: rodzaj filtra ceramicznego, biały (bez modyfikatora), niebieski (z powłokami modyfikującymi),
- C: temperatura odlewania
- D: warunki stygnięcia odlewu, forma bez izolacji cieplnej, forma „ocieplona mata izolacyjną”

Podstawa oceny krzepnięcia, wpływu modyfikowania na kształtowanie mikrostruktury oraz właściwości mechaniczne były następujące dane:

- wykresy analizy termicznej ATD,
- liczba ziaren na jednostkę powierzchni,
- średnia powierzchnia ziarna,
- kształt ziaren, reprezentowany przez wartość współczynnika kształtu,
- twardość Brinella

### PRZYGOTOWANIE FORM ODLEWNICZYCH

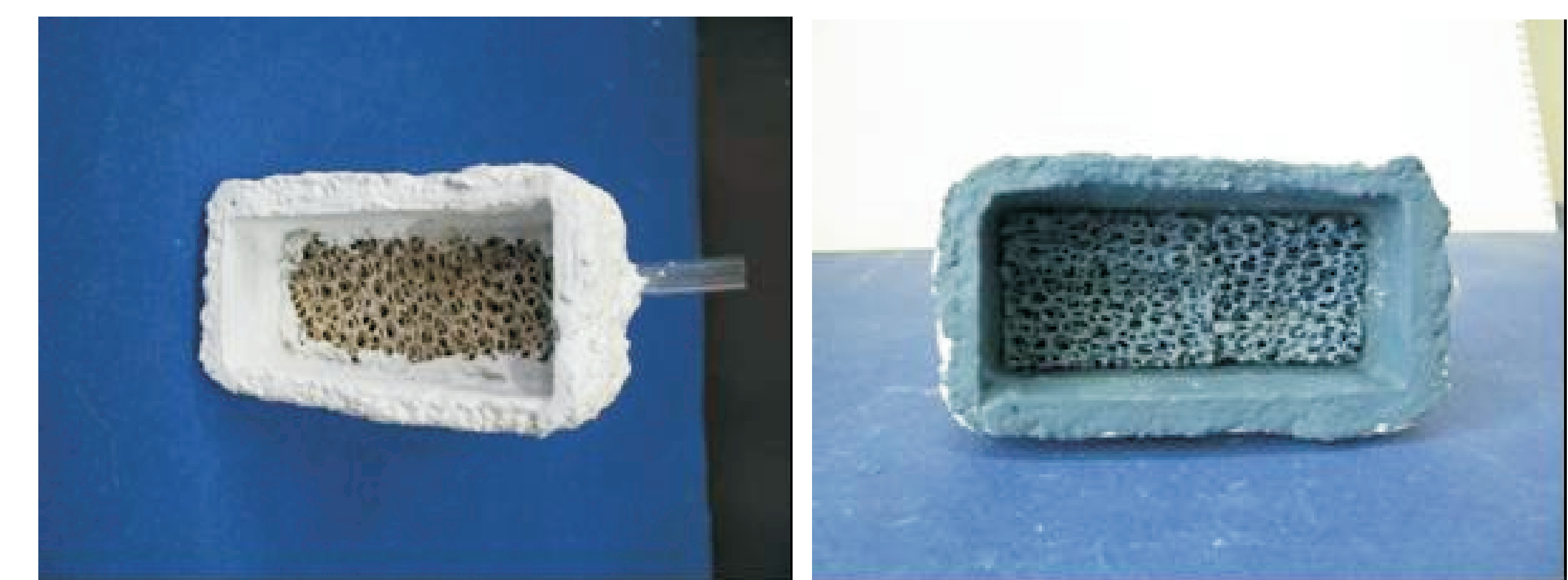
Formy ceramiczne próbek typu „marchewka” z WSK Rzeszów, wykonane technologią wytapianych modeli

Formy badawcze po procesie klejenia (4 „niebieskie” i 4 „białe”)



Forma z filtrem białym

Forma z filtrem niebieskim



Forma z zamontowanym czujnikiem temperatury Pt-PtRh10

