

Opracowanie technologii przetapiania stopów nikiel z zastosowaniem modyfikowania nanocząstkami proszków

Politechnika Śląska, Politechnika Warszawska, Politechnika Rzeszowska

Wyniki badań

Wprowadzenie.

Stopy nikiel będące tematem projektu nie są jak dotąd wytwarzane w Polsce; nie prowadzi się również uszlachetniających przetopów odzyskowych. **Szczególnie istotnym problemem jest zagospodarowanie odpadów poprodukcyjnych (braki, elementy układów wlewowych itp.).** Ponowne użycie stopów wymaga uzupełnienia niektórych dodatków (zwłaszcza ślawowych) oraz zabiegu modyfikowania, w celu uszlachetnienia stopu. Krajowy przemysł bazuje na imporcie, a wyroby ze stopów nikiel odlewa się tylko w kilku odlewniach. Głównym problemem jaki wiąże się z tematyką projektu jest opracowanie technologii modyfikacji stopów nikiel w wyniku wprowadzenia do nich w czasie topienia modyfikatorów którymi mogą być między innymi nanocząstki azotków, węglików i tlenków (np. tytany, wolframu, hafnu itp.). Wymagana wielkość cząstek (od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, mogących pełnić rolę w stopie zarodków krystalizacji, jak i stanowiąc cząstki umacniające) jest trudna do wprowadzenia bezpośrednio do stopu (metody ex situ). Głównym kierunkiem poszukiwań jest opracowanie metody wytwarzania w stopie nanocząstek (metody „in situ”). W tym przypadku konieczne jest wykorzystanie reakcji aluminotermicznej w ciekłym stopie Ni. Badania nad opracowaniem takiego wariantu modyfikacji stopu nikiel rozpoczęto w Polsce.

W literaturze światowej można spotkać bardzo wiele informacji na temat uszlachetniania mikrostruktury nadstopów nikiel metoda rafinacji i modyfikowania inkulantami nanocząsteczkowymi.

W pracy przedstawiono wyniki modyfikowania stopu typu Inconel 718 mikrododatkiem tlenku CoO. Uzyskano nieznaczne rozdrobienie struktury oraz poprawę właściwości mechanicznych. W pracy autorzy przedstawili wyniki badań modyfikowania nadstopów nikiel preparatem zawierającym tlenki i węgliki wolframu. Wyniki zamieszczone w pracy mogą być przykładem korzystnego wpływu mikrododatku boru (w ilości do 0,01%, na rozdrobienie mikrostruktury oraz poszerzenie strefy krystalizacji równosiowych.

W ostatnim okresie pojawia się szereg publikacji na temat rafinowania i modyfikowania nadstopów nikiel złożonymi kompozycjami faz międzymetalicznych pierwiastków grupy: Fe, Cr, Co i Nb. Badano wlew tych mieszanin na efekty rozdrobienia ziaren w stopach In718LC, MAR-256M, K4169. Stwierdzono, że dodatki modyfikujące powinny mieć gęstość od 8000 do 8800 kg/m³, temperaturę topnienia powyżej 1500 °C, zbliżoną lub identyczną jak osnowa stopu, sieć krystaliczną. Różnica parametrów sieci nie może przekroczyć wartości 10%. Szczególnie pozytywne wyniki rozdrobienia ziarna uzyskano dla mieszaniny faz międzymetalicznych Co₃FeNb₂ i Cr FeNb.

Również w krajowej literaturze pojawia się coraz więcej opracowań na temat tzw. kompozytowania osnowy na bazie stopów układu Ni-Al i Ti-Al, związkami TiC, TiB oraz węglnikami wolframu i cyrkonu, wprowadzanymi jako utworzone „in situ” w procesach SHS.

Wykonanie odlewów próbnych.

W ramach podzadania przeprowadzono:

- Ocenę wpływu przetopu odpadów poprodukcyjnych (elementy układu wlewowego, wadliwe odlewy) ze stopów IN-713C, IN-100 i MAR-247 na zmianę składu chemicznego.
- Analizę ATD wsadu wyjściowego.
- Badania makrostruktury odlewów.
- Wykonanie próbek do badań właściwości mechanicznych i żarowytrzymałości.
- Pomiary wytrzymałości R_m, R₀₂, twardości i odporności na wysokotemperaturowe pełzanie.

Wytopy przeprowadzono w piecu indukcyjnym próżniowym firmy Leybold-Heraeus, typ IS 5/III. Wysokość próżni: 10⁻² Tr. Przed odleaniem do komory wprowadzono argon o ciśnieniu około 400 Tr. Ilość wsadu 8,5 kg. Tygiel ubijany z masy MPI na osnowie MgO. Temperatura przegrzania stopu około 1520°C. Temperatura odlewania około 1465°C. Temperaturę kąpieli w tyglu mierzono termoelementem zanurzeniowym Pt-PtRh10 oraz dodatkowo pirometrem laserowym.

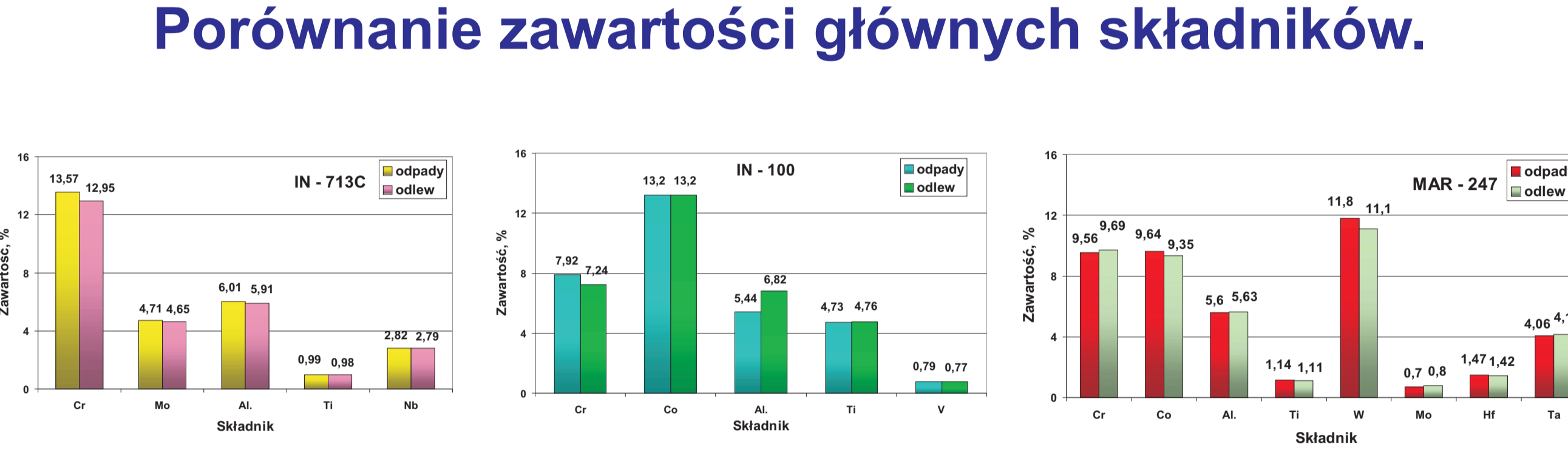
Material wsadowy	Formy odlewnicze	Grzanie formy i odlewanie

Formy ceramiczne wykonane zostały w WSK Rzeszów. Przed szybką utratą ciepła formy zabezpieczono przez „owinięcie” watą izolacyjną.

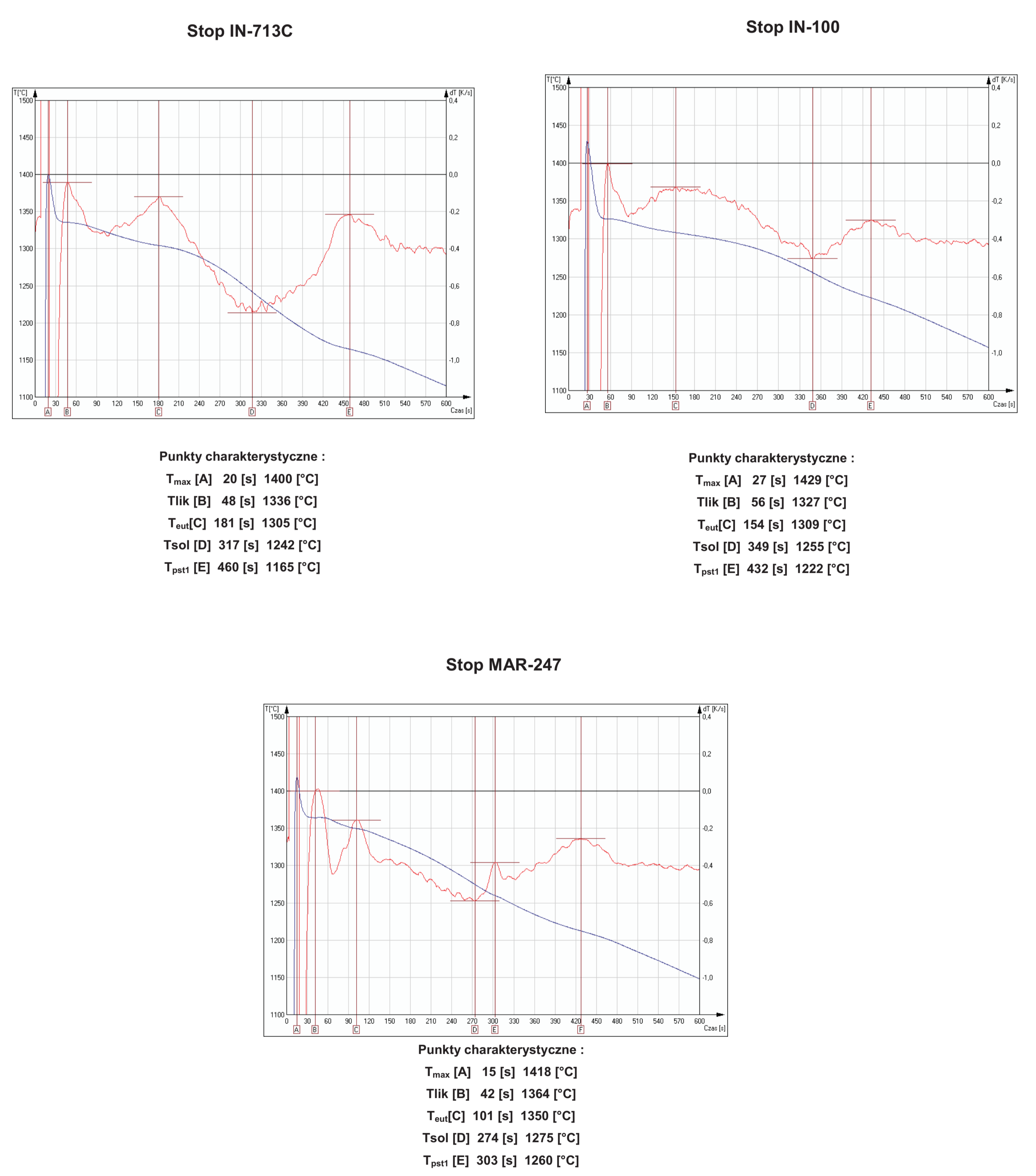
Formy wygrzewano w temperaturze 1150°C. Stwierdzono, że do momentu zalewania formy (około 6,5 minut), jej temperatura obniża się do około 800°C.

Wyniki analizy składu chemicznego.

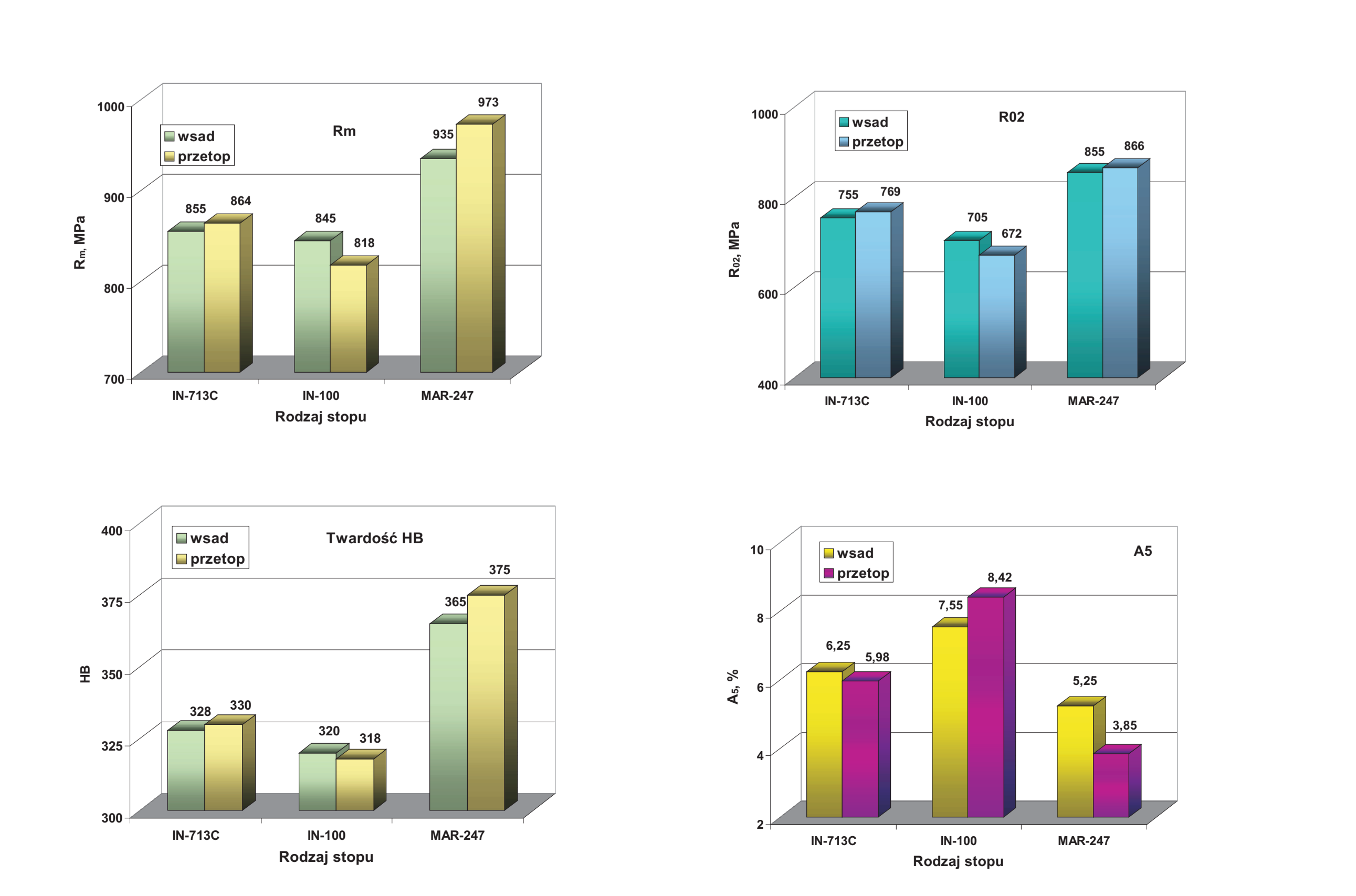
Burn	Ni	Si	Mn	Cr	Mo	Co	Fe	Ti	Al
1	68,6	0,081	0,022	7,91	3,45	<0,002	0,0497	13,0	4,01
2	63,6	0,395	0,223	7,79	3,38	<0,002	0,0524	13,4	4,79
3	63,2	0,379	0,223	7,84	3,37	<0,002	0,0464	13,6	4,72
4	63,6	0,398	0,222	8,03	3,47	<0,002	0,0443	12,9	4,79
SREDNIA	63,52	0,382	0,222	7,817	3,417	<0,002	0,0475	13,32	4,727



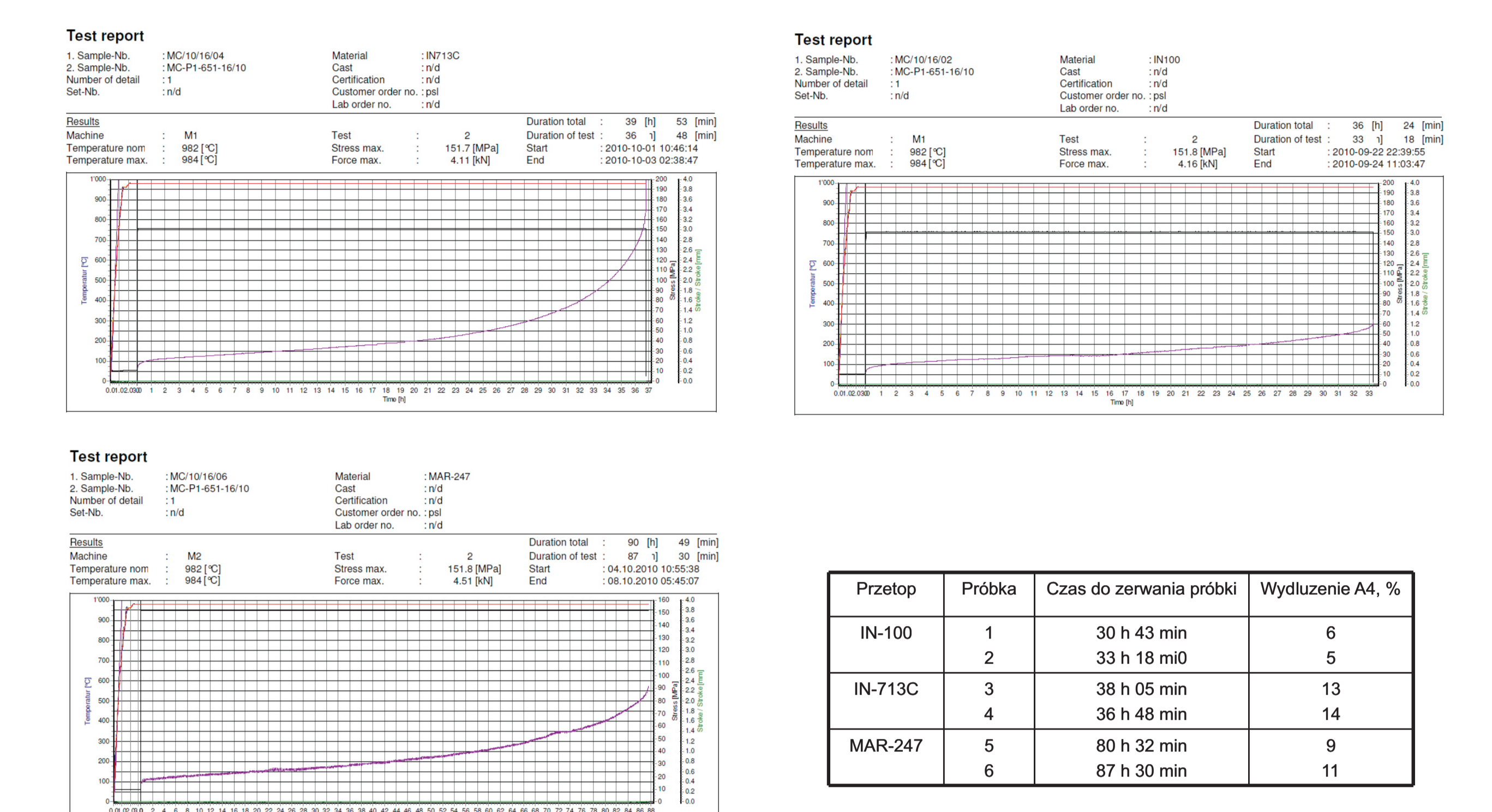
Wykresy analizy termicznej ATD.



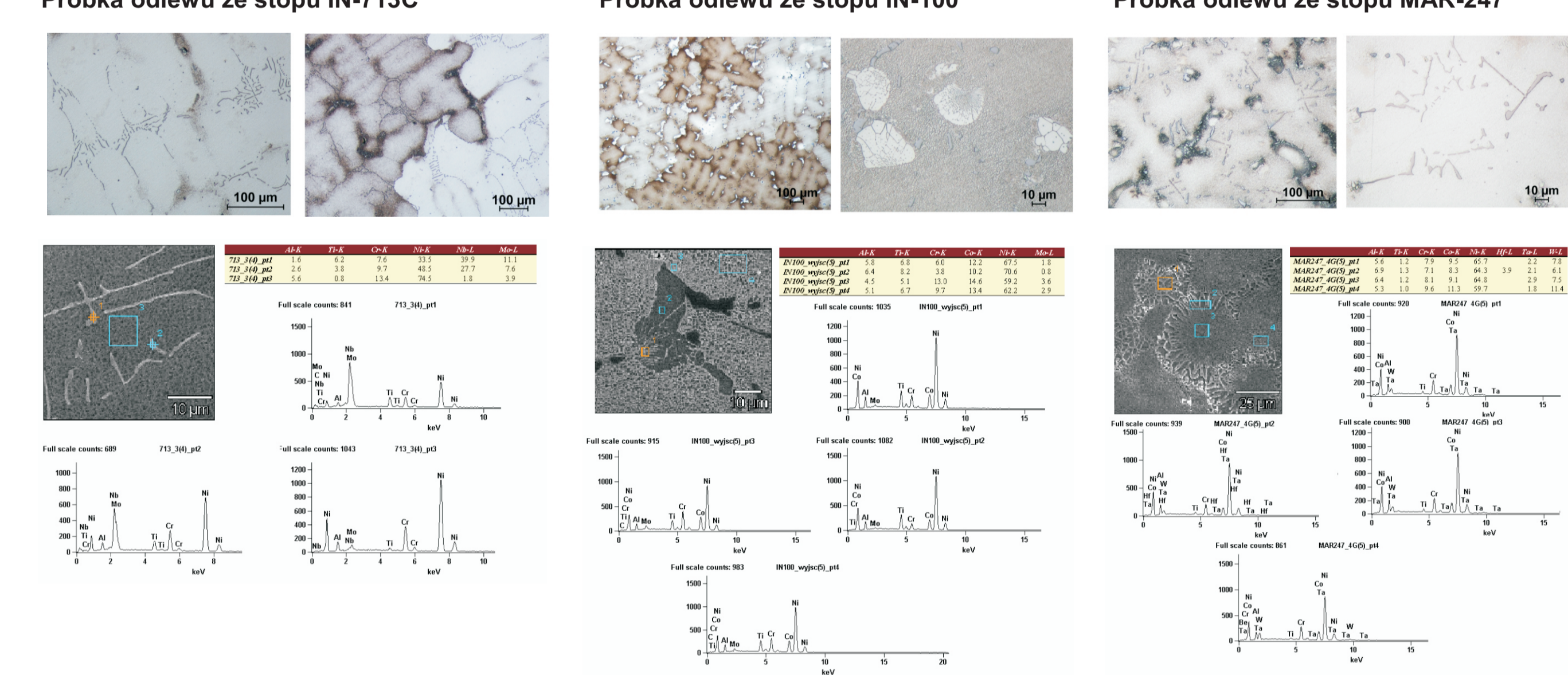
Właściwości mechaniczne i plastyczne.



Wyniki próby wysokotemperaturowego pełzania.



Mikrostruktura i mikroanaliza rentgenowska.



Wnioski

- Stop IN-713C**
- Przetop elementów układu wlewowego nie wpływa istotnie na zmianę składu chemicznego.
 - Obniżeniu (zgarowi) ulega zawartość Cr o około 0,7% oraz bardzo nieznacznie Al o około 0,1%.
 - Odporność na wysokotemperaturowe pełzanie mierzona czasem do momentu zniszczenia wynosi średnio 37,5 godzin i znacznie przewyższa wymagania dla tego stopu (powyżej 23 godzin).
 - Mikrostruktura odlewów próbnych wskazuje na pozytywny efekt połączonego zabiegu modyfikowania powierzchniowego i objętościowego. Stwierdzona obecność w eutektyce faz międzymetalicznych jest zgodna z dotychczasowymi wynikami badań dla odlewów uzyskanych z wyjściowych wlewków „master heat”.
 - Obecność wydzieleń eutektycznych potwierdza wynik analizy termicznej ATD.
- Stop IN-100**
- Przetop elementów odlewu turbiny nie wpływa istotnie na zmianę składu chemicznego.
 - Obniżeniu (zgarowi) ulegają jedynie Cr o około 0,7%. Zawartość Al i Ti ulega nawet podwyższeniu, co może być wynikiem ujednorodnienia stopu po przetopie?
 - Wynik analizy termicznej ATD wskazuje na złą jakość materiału wsadowego (odlewu koła turbiny).
 - Odporność na wysokotemperaturowe pełzanie mierzona czasem do momentu zniszczenia wynosi średnio 32 h i odpowiada normom dla tego typu stopu (powyżej 23 godzin).
 - Mikrostruktura odlewów próbnych wskazuje na pozytywny efekt połączonego zabiegu modyfikowania powierzchniowego i objętościowego. Stwierdzona obecność w eutektyce faz międzymetalicznych jest zgodna z dotychczasowymi wynikami badań dla odlewów uzyskanych z wyjściowych wlewków „master heat”.
 - Obecność wydzieleń eutektycznych potwierdza wynik analizy termicznej ATD.
- Stop MAR-247**
- Przetop odlewów nie wpływa istotnie na zmianę składu chemicznego.
 - Nieznaczne obniżenie (zgarowi) ulegają W (o około 0,7%) i Hf (o około 0,1%).
 - Zawartość Cr i Mo ulega podwyższeniu, co może być wynikiem ujednorodnienia.
 - Wynik analizy termicznej ATD wskazuje na dobrą jakość wsadu wyjściowego.
 - Odporność na wysokotemperaturowe pełzanie mierzona czasem do momentu zniszczenia wynosi średnio 84 godziny i mieści się w granicach ustalonych wymagań dla tego stopu.
 - Mikrostruktura odlewów próbnych wskazuje na pozytywny efekt połączonego zabiegu modyfikowania powierzchniowego i objętościowego. Stwierdzona obecność w eutektyce faz międzymetalicznych jest zgodna z dotychczasowymi wynikami badań dla odlewów uzyskanych z wyjściowych wlewków „master heat”.
 - Obecność wydzieleń eutektycznych potwierdza wynik analizy termicznej ATD.

Wskaźniki realizacji celów projektu

- Referaty**
- Binczyk F., Śleżiona J.: **Właściwości mechaniczne i odporność na pełzanie odlewów ze stopu IN-713C.** 51 Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Krzepnięcie i Krystalizacja Metali” 27 – 29 września 2010 Kielce – Cedzyna
- Binczyk F., Śleżiona J.: **Analiza zjawisk cieplno - chemicznych na granicy forma ceramiczno - ciekłe stopy nikiel.** 51 Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Krzepnięcie i Krystalizacja Metali” 27 – 29 września 2010 Kielce – Cedzyna
- Publikacje**
- Binczyk F., Śleżiona J., Michalska J.: **Analysis of thermal-chemical interactions at the ceramic mold – molten nickel alloy interface.** Archives of Foundry Engineering, vol.10, Issue 4, 2010, pp.5-9.
- Binczyk F., Śleżiona J.: **Mechanical properties and creep resistance behaviour of IN-713C alloy castings.** Archives of Foundry Engineering, vol.10, Issue 4, 2010, pp.9-13.
- Prace mgr. dr. hab.**
- Prace inżynierskie obronione:**
- Jakub Sobiech : **Zastosowanie analizy termicznej ATD do oceny krzepnięcia i jakości wybranych stopów nikiel.** Politechnika Śląska, Katowice, Zarządzenie i Inżynieria Produkcji, czerwiec/lipiec 2010r.
- Prace magisterskie realizowane:**
- Wers P.: **Wpływ sposobu modyfikowania na właściwości mechaniczne i odporność na pełzanie wybranych stopów nikiel.** Promotor: prof. zw. dr hab. inż. Franciszek Binczyk.
- Szehlński T.: **Opracowanie składu mieszanin na filtry ceramiczne do modyfikowania objętościowego żarowytrzymałych stopów nikiel.** Promotor: prof. zw. dr inż. Józef Śleżiona.
- Manka M.: **Makro- i mikrostruktura odlewów po modyfikacji powierzchniowej i objętościowej wykonanych z poprodukcyjnych odpadów stopów nikiel.** Promotor: prof. zw. dr inż. Franciszek Binczyk.
- Prace doktorskie: **Oddziaływanie w procesie modyfikowania stopów nikiel i kobaltu oraz na forma-metal.** planowane otwarcie 1 przewodzie doktorskiego X/XI. 2010, Paweł Gradoń, prof. zw. dr hab. inż. Franciszek Binczyk
- Zgłoszenia patentowe**
- Zgłoszenia patentowe z dnia 28. 10. 2010r, nr P.392782 „**Filtr ceramiczny do modyfikacji objętościowej struktury odlewów z żarowytrzymałych stopów nikiel i kobaltu**”
Udział studentów / doktorantów / innych wykonawców (liczbowo): 4