

Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

Modern material technologies in aerospace industry



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



KONFERENCJA
RADY PARTNERÓW CZT AERONET
I PANELE EKSPERTÓW
23-24 Czerwca 2014

ZB 13

Opracowanie technologii przetapiania stopów niklu z zastosowaniem modyfikowania nanocząstkami proszków

Development of the technology of remelting nickel alloys with the use of nanopowder modifications

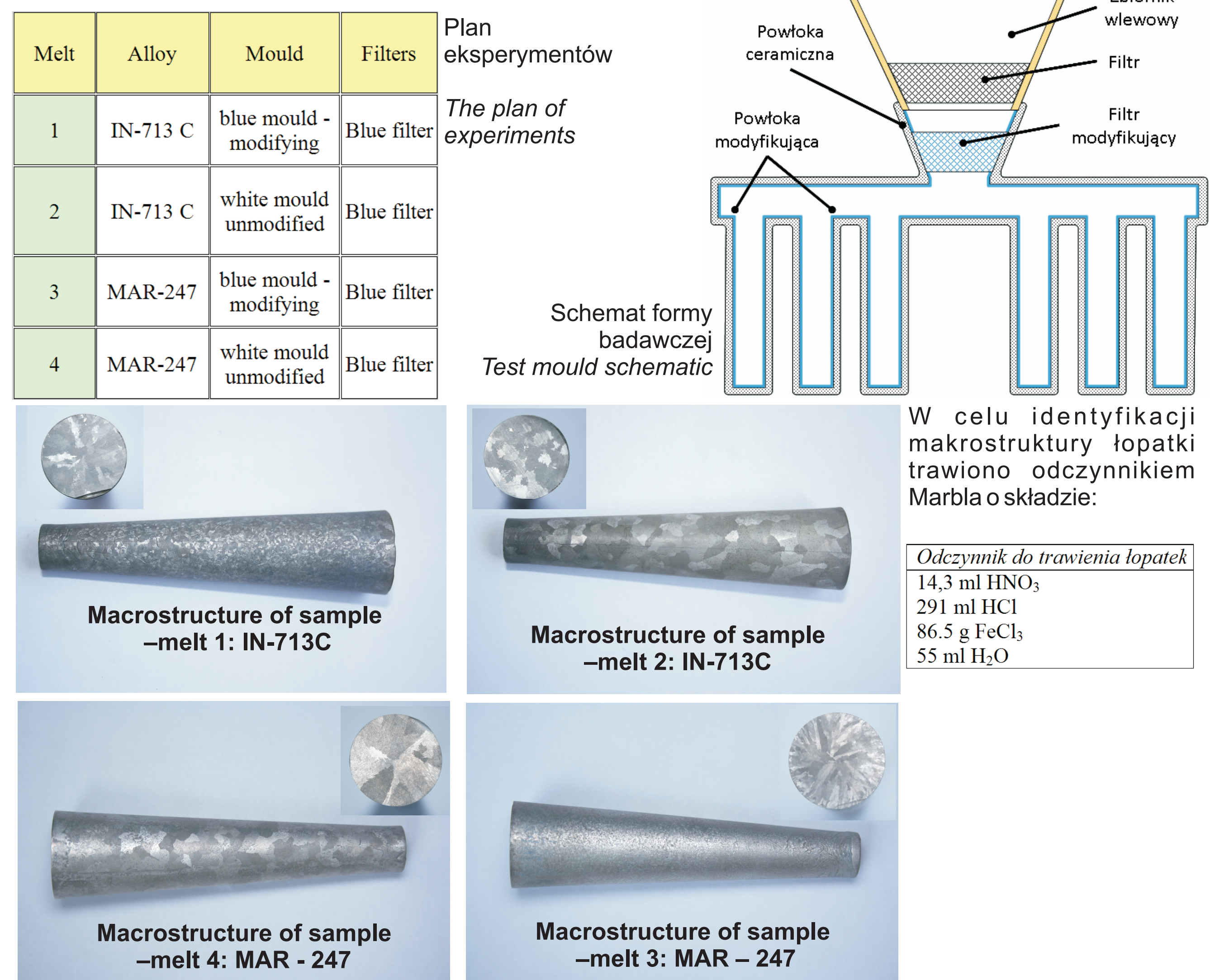
Politechnika Śląska, Politechnika Rzeszowska, Politechnika Warszawska

Wyniki badań Results

Modyfikacja powierzchniowa i objętościowa. Wytopy w piecu indukcyjnym Leybold Combined surface and bulk modification. Melting in a vacuum induction furnace Leybold

Celem badań było sprawdzenie wpływu sposobu modyfikowania (tylko objętościowego oraz łącznego powierzchniowego i objętościowego) na kształtowanie mikrostruktury i właściwości mechaniczne odlewów próbników. Łączny zabieg modyfikowania powierzchniowego i objętościowego wymaga umieszczenia w zbiorniku wlewowym dodatkowego filtra, zawierającego glinian korbaltu i dodatki aktywnych składników (proszek Al lub Hf). Dodatkowym efektem rozwiązania jest podwójna filtracja stopu. Wytopy prowadzono w indukcyjnym piecu próżniowym typu IS 5/III, firmy Leybold – Heraeus. Schemat rozmieszczenia filtra podstawowego i modyfikującego przedstawia rysunek. Formy były podgrzane do temperatury około 1200°C. Próbkę odlano ze stopu IN-713C i MAR-247 (odpady poprodukcyjne, braki, elementy układu wlewowego itp.).

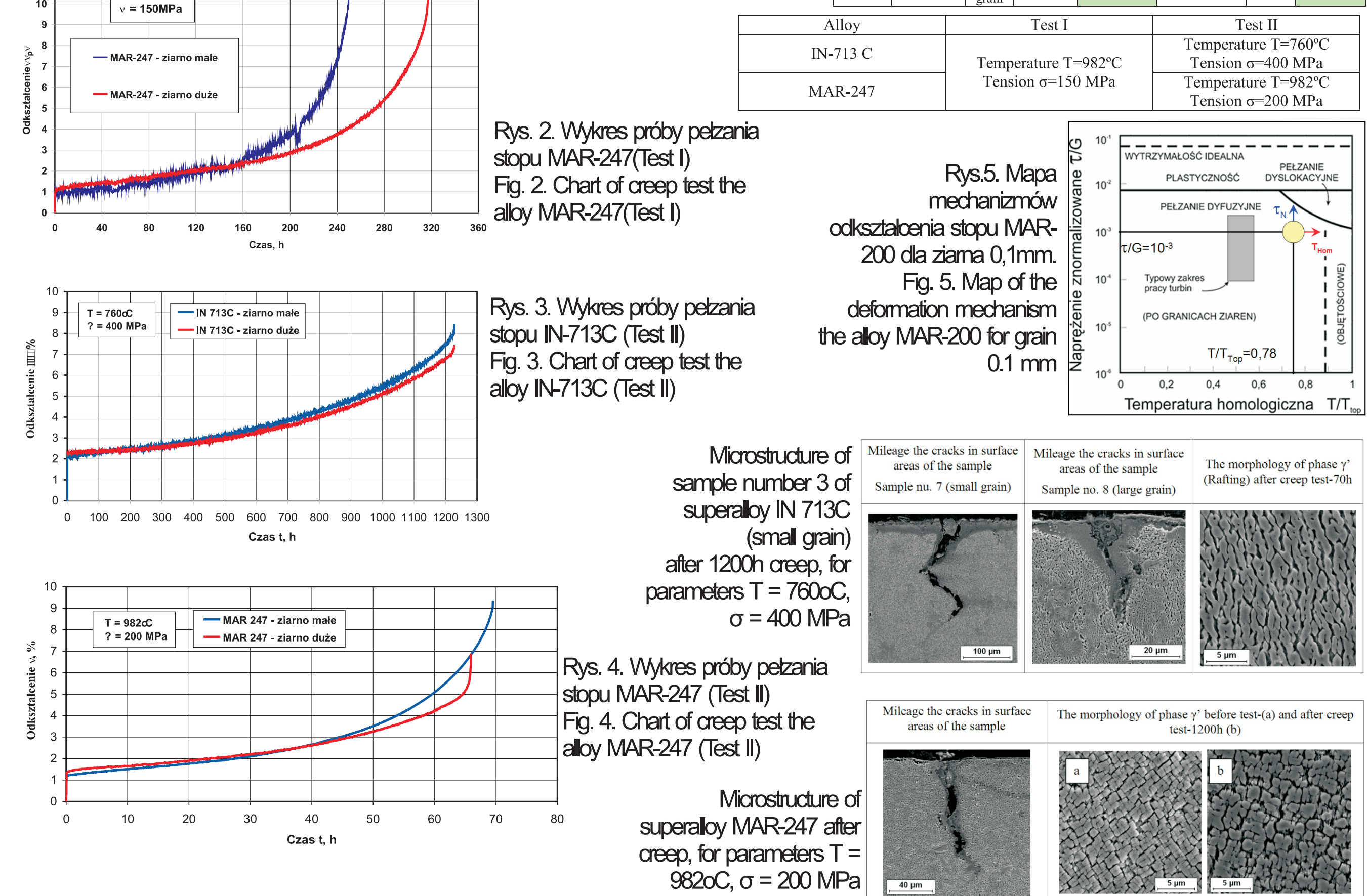
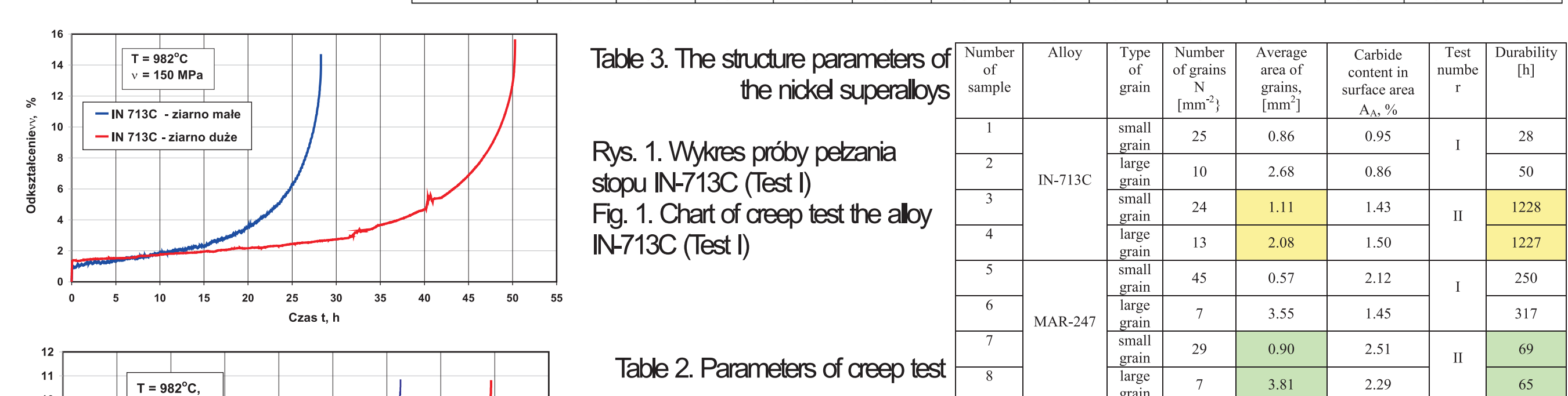
The aim of the conducted studies was to examine what impact the modification technique (bulk modification alone or combined surface and bulk modification) will have on the formation of microstructure and mechanical properties in pilot castings. The combined surface and bulk treatment requires the presence of an additional filter placed in the pouring basin. The filter contains cobalt aluminate and additives of active elements (Al or Hf powder). An additional effect of this solution is the double filtration of alloy. Schematic layout of the basic filter and modifying shown. Moulds were heated to a temperature of about 1200°C. The sample were cast alloy IN-713C (post-production waste: rejects, parts of the gating system, etc.).



Analysis of the results shows that the extreme parameters of creep due to increased axial stress σ_a . (As a result the growing tension normalized τ/G), there was no influence of the macro grain on the stability of creep in both superalloy IN-713C and MAR-247 (Fig. 3 and 4). This shows that under these conditions the sample material creep deformation process takes place mainly in accordance with the dislocation mechanism and not as was previously observed (Fig. 1 and 2) by the Coble diffusion grain boundary creep which resulted in higher durability of coarse grained material. Described the impact of the parameters of creep tests on the mechanism of deformation (deformation) of the materials due to the increase of the axial stress σ_a well explained by Ashby map (Fig. 5). The figure schematically shows what is the direction of the impact of increase of the normalized stress τ/G and homologous temperature (T/T_m) on the change of creep mechanism from diffusion creep to dislocation creep. As shown on the Figs. 6 and 7 the cracking process is initiated in the area in which the γ' phase was dissolved.

Table 1. Chemical composition

Alloy	Content, % wt.												
	Cr	Mo	Co	Ti	Al	Nb	W	C	Hf	Ta	Si	Zr	Ni
IN-713 C	13.00	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
MAR-247	9.05	0.78	9.48	1.12	5.52	0.12	11.2	0.112	1.18	3.78	0.08	0.04	57.3



OKREŚLENIE JAKOŚCI METALURGICZNEJ WLEWKÓW WSADOWYCH DEFINING QUALITY METALLURGICAL BATH OF INGOTS

Podczas topienia do ciekłego stopu mogą przechodzić różnego rodzaju zanieczyszczenia, których źródłem są najczęściej:

- zanieczyszczone materiały wsadowe,
- materiał ceramiczny materiały tygla,
- zanieczyszczona wnęka formy odlewniczej, produkty reakcji tworząca formy z ciekłym stopem, szczególnie przy zbyt wysokiej temperaturze odlewania.

Technologia topienia stopów niklu, ze względu na zamkniętą komorę topienia, uniemożliwia ewentualne procesy rafinowania, usuwania żużla itp. Dlatego każdy z wyżej wymienionych czynników może prowadzić do zanieczyszczenia stopu niklu wtrąceniami niemetalicznymi lub gazami. Większość zanieczyszczeń niemetalicznych charakteryzuje niska temperatura krzepnięcia, co powoduje iż gromadzą się one przed frontem krzepnięcia i krystalizują jako osadzie.

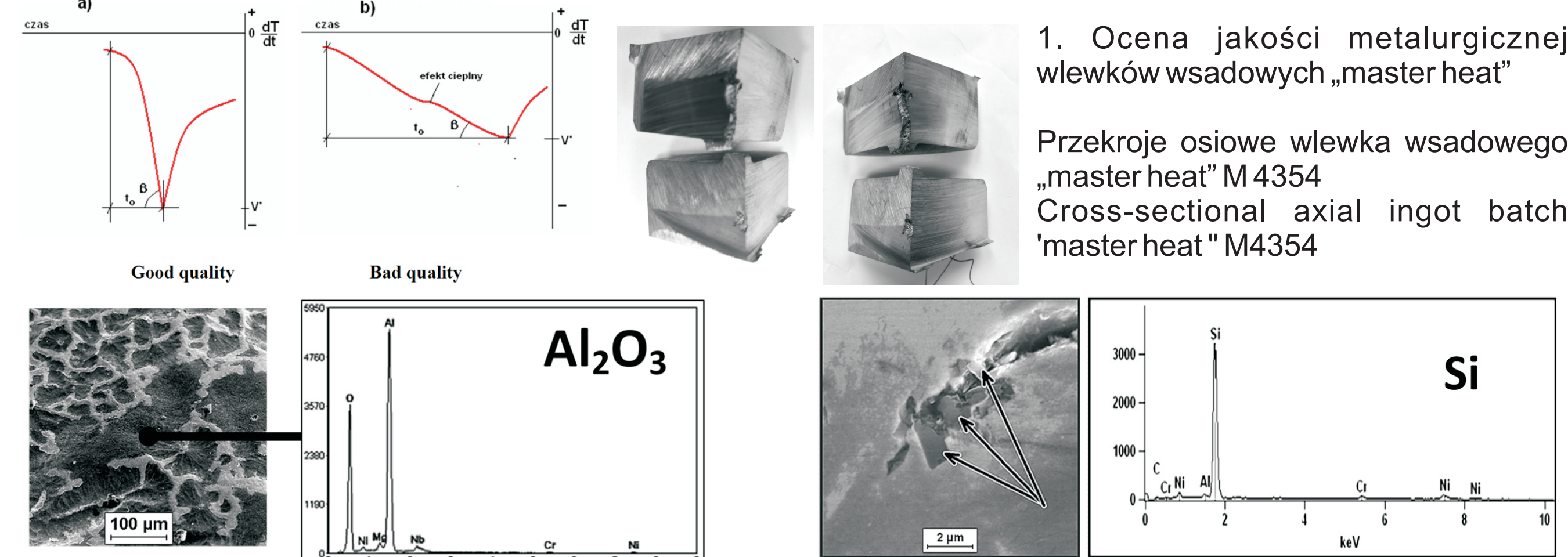
Analiza wykresu pochodnej dT/dt, obrazującej szybkość spadku temperatury w tym okresie, daje możliwość jakościowej oceny efektu zanieczyszczenia stopu wtrąceniami niemetalicznymi i gazami.

During melting process different impurities may pass to the liquid alloy. The most common sources of these are:

- contaminated feed materials,
- ceramic crucible material,
- contaminated mould cavity,
- products of reaction between the molten metal and mould materials, particularly when pouring temperature is high.

Nickel superalloys melting technology, due to closed furnace chamber, prevents any refining processes, slag removal etc. Therefore, each of aforementioned factors can lead to contamination of casting with non-metals and gases. Most non-metallic impurities have low freezing point and crystallize last. This causes their accumulation at the front of solidification and formation of eutectics.

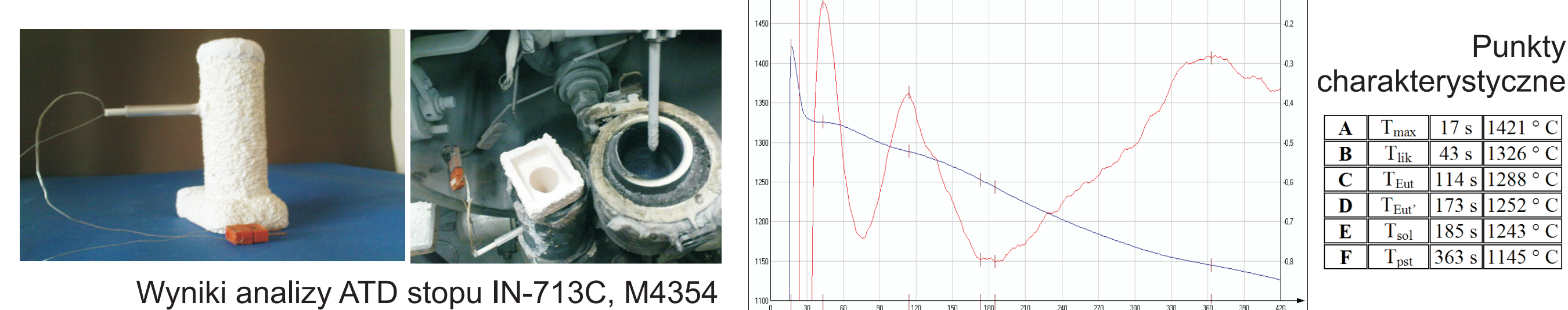
The analysis of dT/dt derivative curve, showing the rate of temperature drop during this period, helps in qualitative evaluation of the consequences of the alloy being contaminated with non-metallic inclusions and gas.



Mikroanaliza rtg ciemnych plam na powierzchni próbki ATD X-ray microanalysis of dark spots on the surface of the ATD probe casting

Do badań zaprojektowano odlew w kształcie wałka o wymiarach $\phi 30 \times 120$ mm, z nadlewem $40 \times 45 \times 17$ mm. Obszar pomiaru temperatury zaprojektowano na wysokości 1/3 odlewu (od dołu). Przewody termoelementu Pt-PtRh10 o grubości 0,5 mm osłoniono rurką kwarcową. Przystosowano do badań formy ceramiczne (wykonane metodą wyciąpanych modeli w WSK Rzeszów).

The test casting was designed in the shape of a cylinder of dimensions $\phi 30 \times 120$ mm with the $40 \times 45 \times 17$ mm sprue head. Thermocouples were placed at a height of 40 mm in the moulds adapted to the tests from the moulds made by lost wax process in the WSK Rzeszów. Pt-PtRh10 thermocouple wires, 0.5 mm thick, were shielded inside the quartz tubes embedded in the mould wall.



Uwaga: Przed zakończeniem krzepnięcia na wykresie pochodnej widoczny, ale niewielki efekt egzotermiczny, który świadczy o wydzielaniu znikomej ilości niskotopliwej eutektyki w temperaturze 1250°C, której źródłem są zanieczyszczone powierzchnie widocznych na zdjęciach jam skurczowych. Na jej podstawie można stwierdzić, że badana próbka wlewka „master heat” jest zadowalającej jakości.

Przed zakończeniem krzepnięcia na wykresie pochodnej widoczny, ale niewielki efekt egzotermiczny, który świadczy o wydzielaniu znikomej ilości niskotopliwej eutektyki w temperaturze 1250°C, której źródłem są zanieczyszczone powierzchnie widocznych na zdjęciach jam skurczowych. Na jej podstawie można stwierdzić, że badana próbka wlewka „master heat” jest zadowalającej jakości.

2. Określenie statystycznej zależności pomiędzy parametrami krzepnięcia (Tik, Teut, Tsoł), a składem chemicznym wlewków wsadowych stopu IN-713C.

Parametry krzepnięcia oraz skład chemiczny badanych dotychczas wlewków „master heat” stopu IN-713C

№	Cr	Mo	Co	Ti	Al	Nb	W	C	Hf	Ta	Si	Zr	Ni
1	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
2	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
3	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
4	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
5	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
6	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
7	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
8	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
9	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
10	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
11	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
12	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
13	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5
14	13.01	5.76	0.045	0.99	5.91	3.01	0.04	0.085	0.02	0.05	0.006	0.06	71.5

Wnioski Conclusions

1. Z przeprowadzonych badań wynika, że modyfikacja tylko objętościowa sprzyja powstawaniu struktury gruboziarnistej, natomiast jednoczesna (kompleksowa) modyfikacja objętościowa i powierzchniowa wpływają korzystnie na kształtowanie struktury drobnoziarnistej. Stwierdzono korzystny wpływ dodatkowej filtracji na jakość powierzchni i występowanie wad wewnętrznych w odlewach topatek.

The study shows that the bulk modification alone favours the formation of coarse-grained structure, while the simultaneous (complex) bulk and surface modification has a beneficial effect on the formation of fine-grained structure. A positive influence on the quality of the additional filtration surface and occurrence of internal defects in cast blades.

2. Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że przy ekstremalnych parametrach prób pełzania w wyniku zwiększonego naprężenia osiowego σ_a (w skutek czego rośnie naprężenie normalizowane τ/G) nie zaobserwowano wpływu wielkości makroziarna na trwałość pełzaniową zarówno w przypadku nadstopu IN-713C jak i MAR-247. Dowodzi to, że w takich warunkach próby pełzania proces odkształcania materiału zachodzi głównie zgodnie z mechanizmem dyslokacyjnym.

Analysis of the results shows that the extreme parameters of creep due to increased axial stress σ_a . (As a result the growing tension normalized τ/G), there was no influence of the macro grain on the stability of creep in both superalloy IN-713C and MAR-247. This shows that under these conditions the sample material creep deformation process takes place mainly in accordance with the dislocation mechanism.

3. Analiza termiczna ATD może być pożytecznym narzędziem w szybkiej ocenie jakości metalurgicznej wlewków wsadowych „master heat”, zwłaszcza pod kątem obecności zanieczyszczeń niemetalicznych obecnych w porach i jamach skurczowych. Obecność zanieczyszczeń niemetalicznych, tworzące układy eutektyczne, zmienia charakter wykresu ATD przed zakończeniem krzepnięcia stopu. Dla standardowych warunków badań w przypadku stopu IN-713C o dobrej jakości świadczy temperatura Tsoł powyżej 1225°C, różnica (Teut – Tsoł) mniejsza od 60°C oraz czas ostatniego etapu krzepnięcia poniżej 50s.

ATD thermal analysis can be a useful tool to rapidly assess the quality of feed ingots (master heat). It is especially useful for detecting the presence of metallic impurities present in the pores and shrinkage cavities. The presence of non-metallic impurities, forming a eutectic systems, change the character of the ATD graph before the end of solidification. For the standard test conditions, in the case of an IN-713C alloy, following parameters indicate good metallurgical quality: temperature Tsoł is above 1225°C, the difference (Teut – Tsoł) is less than 60°C and the time of the last stage of solidification is under 50s.

4. Zawartość C, Al, i Ti ma bardzo istotny wpływ na parametry krzepnięcia (podobnie jak w stopach żelaza). Należy stwierdzić, że właśnie węgiel ulega największemu zgarowi podczas wyciąpania. Z kolei wartość temperatury Tik ma wpływ na temperaturę odlewania. Zatem obniżenie zawartości węgla wpływa przy ustalonej temperaturze odlewania (około 1460°C) na obniżenie stopnia przegrzania, a tym samym leżności stopu.

These results show that carbon content in examined superalloys has significant influence on solidification parameters (similar to iron alloys). It should be noted that carbon is very susceptible to loss due to re-melting. Content of other alloying elements (mainly Cr, Al, Ti, Mo and Nb) stay in the norm between re-melts. Thus by lowering carbon content it is possible to lower superheating in constant pouring temperature to obtain better fluidity and castability.

Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

Publikacje (Publications)

- R. Przelior, F. Binczyk, P. Gradoń, M. Góral, T. Mikuszewski: **Evaluation of heat capacity and resistance to cyclic oxidation of nickel superalloys**, Archives of Foundry Engineering, vol.14, Issue 3, 2014, pp.67-70.
- F. Binczyk, P. Gradoń, J. Cwajna, J. Szyszal: **Dependence between the parameters of solidification and chemical composition of nickel superalloy IN-713C**, Archives of Foundry Engineering, vol.15, Issue 4, 2014, pp. ...
- Ciesła M., Binczyk F., Mańka M., Findziński R. M.: **Influence of macrostructure superalloy MAR-247 on the characteristics of high-temperature creep**, Archives of Foundry Engineering, vol.15, Issue 4, 2014, pp. ...

Referaty (Papers)

- F. Binczyk: **Zależność pomiędzy parametrami krzepnięcia a składem chemicznym nadstopu niklu IN-713C**, XVI Konferencja Naukowa „Optymalizacja Systemów Produkcji w Odlewniach”: 9-11. 06. 2014, Łódź
- F. Binczyk: **Zależność pomiędzy parametrami krzepnięcia a składem chemicznym nadstopu niklu IN-713C** 55 Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Krystalizacja i Krzepnięcie Metali”. 24-26. 09. 2013 Cedzyna – Mąchoć
- M. Ciesła: **Wpływ mikrostruktury nadstopu MAR-247 na charakterystyki wysokotemperaturowego pełzania** 55 Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Krystalizacja i Krzepnięcie Metali”. 24-26. 09. 2013 Cedzyna – Mąchoć

Prace mgr, dr, hab. (Master's theses, doctoral, postdoctoral):

Prace magisterskie ukończone: (Master theses defended): 18. 06. 2013
1. inż. Sekta Rafał: Modyfikacja powierzchniowa odlewów ze stopu niklu IN-713C poprzez zastosowanie rdzeni powlekanych CoAl2O4, obrona 06. 2013r. promotor: dr hab. inż. Franciszek Binczyk

Prace doktorskie (PhD thesis)

- Otwarty przewod doktorski: mgr inż. Paweł Gradoń: „Procesy fizykochemiczne w układzie formo-modyfikator-ciekły stop, kształtujące makro- i mikrostrukturę wyciągniętych nadstopów niklu” (Physic and-chemical processes in the system form-modifier-liquid alloy, shaping the macro-and microstructure of selected nickel superalloys). Przewód otwarty 15. 11. 2011r. Obrona pracy przewidziana na 09/10. 2014r. Promotor: prof. dr hab. inż. Franciszek Binczyk
- Otwarty przewod doktorski: mgr inż. Marcin Manka: **Analiza struktury i właściwości mechanicznych nadstopów niklu IN-713C i MAR-247 otrzymanych po przetopie odpadów poprodukcyjnych”** Przewód otwarty 15. 01. 2013r. Promotor: dr hab. inż. Marek Ciesła, prof. Pol. SI.
- Przygotowanie do otwarcia przewodu doktorskiego: mgr inż. Rafał Findziński (w zakresie wpływu modyfikowania na makro- i mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne i odporność zmęczeniową nadstopu IN-713C)

F. Udział studentów / doktorantów / innych wykonawców (liczbowo): 4 (1 + 3)

Rodzaje wyników badań przewidywane do możliwej ich komercjalizacji

- Technologia topienia stopów niklu z częściowym lub całkowitym wykorzystaniem odpadów poprodukcyjnych (wadliwe odlewy, elementy układów wlewowych). Wykazano, że ponowne topienie odpadów nie ma istotnego wpływu na zmiany w składzie chemicznym, zwłaszcza takich składników jak: Cr, Al, Ti, Nb i Hf. Skład chemiczny zachowany jest w granicach ustalonych normą, nawet po trzecim przetopie. Potwierdzono również brak sąwniki badań makro i mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych, a zwłaszcza odporności na wysokotemperaturowe pełzanie.
- Kompleksowa modyfikacja powierzchniowa i objętościowa makro- i mikrostruktury odlewów z nadstopów niklu i kobaltu. Technologia przewiduje ponadto kompleksową modyfikację odlewów, poprzez połączenie modyfikowania powierzchniowego i objętościowego. Modyfikacja objętościowa realizowana jest poprzez umieszczenie w zbiorniku wlewowym dodatkowego filtra modyfikującego, wykonanego według zgłoszenia patentowego. Dodatkowym pozytywnym efektem zastosowania filtra modyfikującego powinna być podwójna filtracja stopu.

Na ceramiczny filtr modyfikujący objętościowo uzyskano patent decyzją Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej, z dnia 25. 03. 2013 roku;

W celu określenia „czystości” wlewków wsadowych zaproponowano i opracowano procedurę tej oceny poprzez rejestrację wykresów krzepnięcia próbek pobranych z określonych obszarów wlewków (od dostawcy). Wykazano przydatność metody ATD do wstępnej oceny jakości wlewków. Odlewania WSK Rzeszów jest zainteresowana wprowadzeniem tej metody do cyklu technologicznego. Ustalono, że badania ATD będą sukcesywnie prowadzone na wlewkach dostarczanych z WSK Rzeszów w Politechnice Śląskiej. Rozważano jest również możliwość adaptacji do tego celu pieca indukcyjnego, badanego aktualnie w Laboratorium w Politechnice Rzeszowskiej

