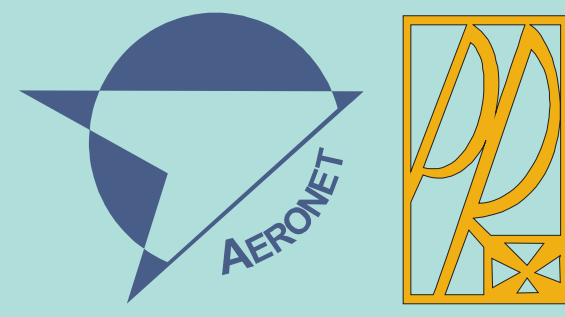


Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

Modern material technologies in aerospace industry



KONFERENCJA
RADY PARTNERÓW CZT AERONET
i KONFERENCJA ROCZNA
8 - 9 Grudnia 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

Badanie możliwości ponownego wykorzystania odpadów poprodukcyjnych z wybranych stopów niklu

Exploration of the possibilities of re-use of post-production scrap of selected nickel alloys

Stopy niklu, stosowane na elementy silników lotniczych, nie są jak dotąd wytwarzane w Polsce. Krajowy przemysł bazuje na imporcie, a wyroby ze stopów niklu odlewa się tylko w kilku odlewniach. Co jest szczególnie istotne, nie prowadzi się również uszlachetniających przetopów odzyskowych. Odpady poprodukcyjne prawdopodobnie zwracane są do producenta stopów niklu. Istotnym problemem technicznym i ekonomicznym jest zagospodarowanie odpadów poprodukcyjnych (braki, elementy układów wlewowych itp.). Ponowne użycie stopów wymagać może uzupełnienia niektórych dodatków (zwłaszcza chemicznie aktywnych) oraz zabiegu modyfikowania, w celu uszlachetnienia stopu. Tak więc głównym problemem jaki wiąże się z tematyką projektu jest zbadanie możliwości ponownego wykorzystania odpadów poprodukcyjnych z wybranych stopów niklu.

Nickel alloys used for aircraft engine components are not yet produced in Poland. Domestic industry is based on import, and the parts made of nickel alloys are cast in only a few foundries. What is particularly important, also the re-vert scrap remelting processed are not used in Poland. Post-production scrap is likely returned to the nickel alloy manufacturer.

Utilization of post-production scrap (failed castings, gating systems, etc.) is an important technical and economic issue. Re-use of nickel alloys may require to supplement some of the alloying elements (especially chemically active) and application of modification process to refine the alloy. So the main issue related to the topic of the project is to explore the possibility of re-use of post-production scrap of selected nickel alloys.

W zasadzie prawie wszystkie odlewy (elementy silników lotniczych) wymagają modyfikowania w formie odlewniczej, co zapewnia uzyskanie ziaren równoosiowych i ich rozdrobnienie. Jak wykazały badania makrostruktury na powierzchni i na przekroju odlewów, dotychczas stosowany zabieg modyfikowania powierzchniowego nie daje w pełni zadowalających wyników. Efekt poprawnego modyfikowania występuje jedynie w warstwie powierzchniowej, do głębokości około 1 mm. Natomiast w obszarach wewnętrznych odlewu obserwuje się niekorzystną strukturę kryształów słupkowych. Dlatego w projekcie przeprowadzono szerokie badania i opracowano technologię, polegającą na jednoczesnym modyfikowaniu powierzchniowym (powłoka modyfikująca na części ciekłej formy) i modyfikowaniu objętościowemu. W tym przypadku mieszanka modyfikująca wchodzi w skład nowo opracowanego filtra ceramicznego objętego patentem PL.218437: „Filtr ceramiczny do modyfikacji objętościowej struktury odlewów z zawieszonymi stopów niklu i kobaltu”. (Data nadania 25. 03. 2014r.)

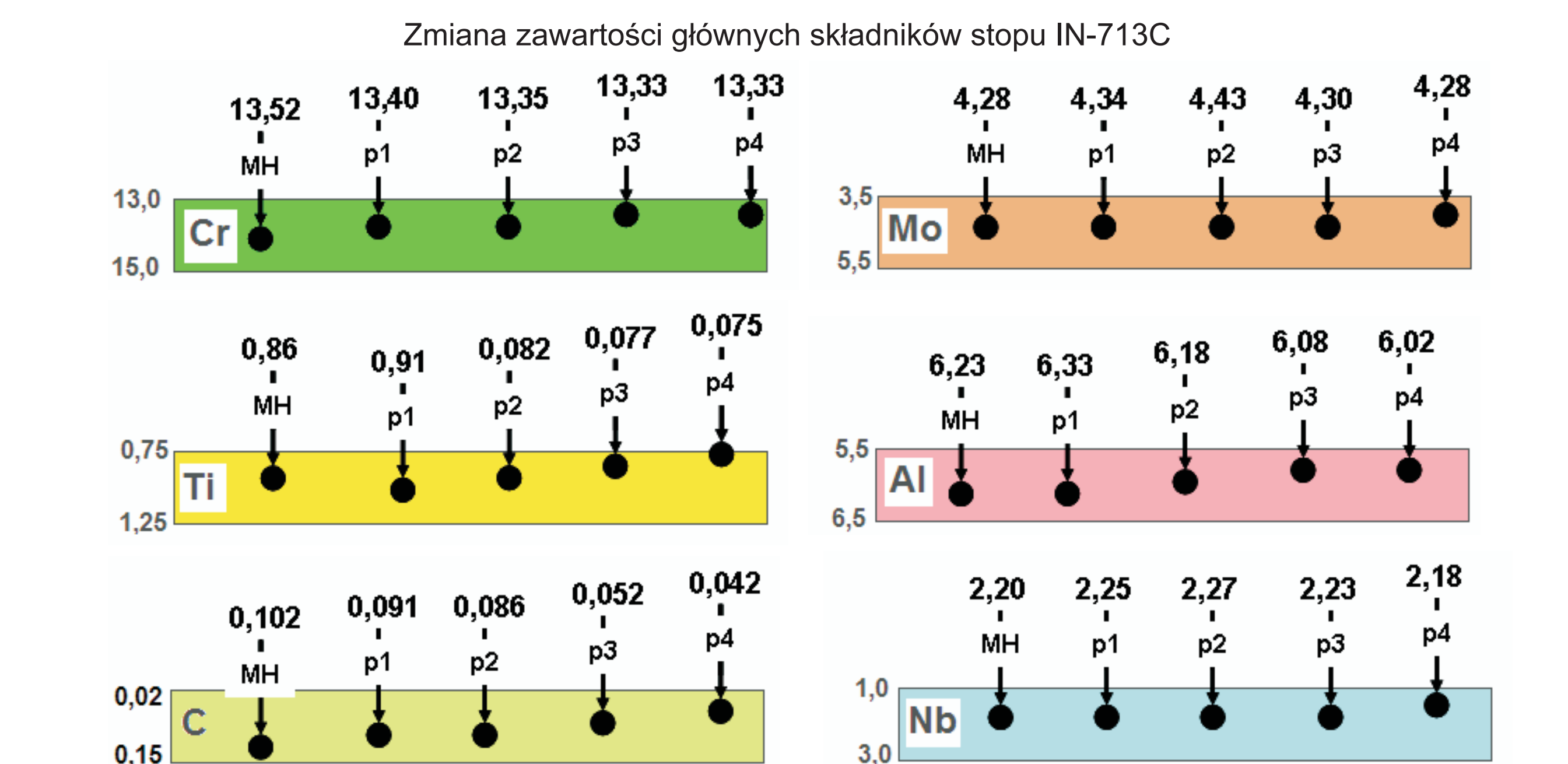
In fact, almost all castings (aircraft engine parts) require a process of modification in the mould to achieve fine equiaxed grain structure. Macrostructure analysis of casting surface and cross-sections show that used process of surface modification does not give fully satisfactory results. The proper effect of modification occurs only in the surface layer to the depth of about 1 mm. Deeper, in internal areas of the casting the structure is comprised of unfavourable columnar grains. Therefore, extensive research were carried out and the new technology of simultaneous surface (modifying coating on internal mould layer) and volume modification was developed.

Celem tego ważnego etapu badań było stwierdzenie wartości zmian w składzie chemicznym stopów, po kolejnych 4 przetopach w piecu indukcyjnym. Szczegółnej analizie poddano stop niklu IN-713C, w postaci elementu „master heat” o masie około 1,5 kg. Bazą porównania był skład chemiczny według dostarczonego atestu. Wytopy prowadzono w indukcyjnym piecu typu VSG-02, firmy Baltzer, w tyglu z Al₂O₃. Masa wsadu wynosiła około 1,2 kg (masa odlewu 0,8 kg). Topienie odbywało się w próżni około 10⁻³ Torr. Przed zalaniem, przestrzeń pieca przepłukano argonem. Odlewanie dokonano w atmosferze argonu o ciśnieniu około 900 Pa. Po pobraniu próbek na skład chemiczny i badania struktury, odlew ponownie przetapiano. Przeprowadzono 4 przetopy. Formy, przed umieszczeniem w komorze pieca podgrzewano do 750°C. Temperaturę ciekłego metalu oraz temperaturę formy ceramicznej kontrolowano termoelementem zanurzeniowym Pt-PtRh10. Temperatura odlewania stopu do formy wynosiła około 1470°C.

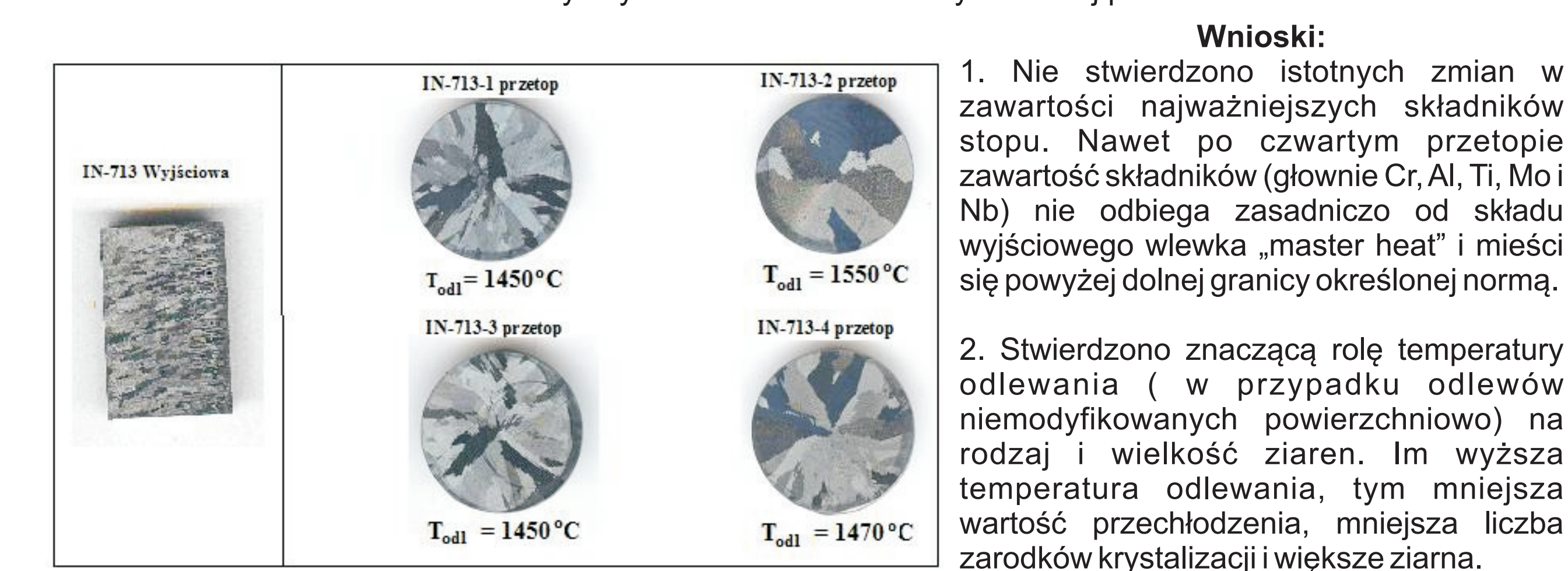


Formy ceramiczne oraz widok komory pieca indukcyjnego Baltzers

Analizę składu chemicznego przeprowadzono na laboratoryjnym spektrometrze optycznym emisyjnym Foundry-Master Compact 01L00113. Producent: WAS-AG WasPol Baird (Worldwide Analytical Systems WAS). Wyniki analizy głównych składników stopu w stanie wyjściowym i po poszczególnych przetopach na tle wymagań normy przedstawiono poniżej. Oznaczenia: MH – wlewek „master heat”, p1 do p4 – kolejne przetopy.



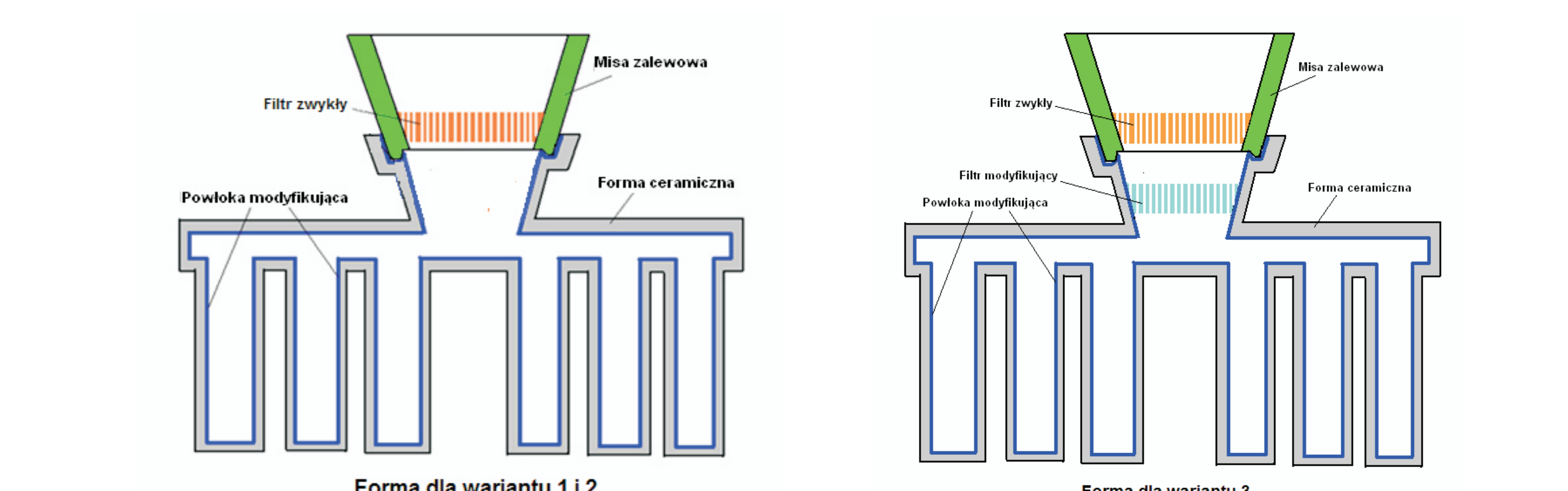
Makrostruktura - odlewy uzyskane w formie niemodyfikowanej powierzchniowo



Przeprowadzenie wytopów – eksperyment 2

W trakcie realizacji projektu wykonano kilkanaście wytopów w piecu indukcyjnym laboratoryjnym i przemysłowym. Celem tego szerokiego cyklu badań było określenie właściwości mechanicznych niskotemperaturowych (Rm, R02, A5 i HB) oraz odporności na wysokotemperaturowe pełzanie odlewów próby „marchewkowej” wykonanych z wlewów „master heat” oraz odpadów poprodukcyjnych stopów IN-713C, IN-100 i MAR-247. Odlew wykonano w formie ceramicznej z różnymi wariantami technologicznymi (temperatura odlewania, temperatura formy, stan modyfikowany lub niemodyfikowany). Poniżej przedstawiono wyniki tych badań dla odlewów ze stopu IN-713C, wykonanych w następujących trzech wariantach technologicznych:

- stop IN-713C, wlewek „master heat”, forma niebieska (modyfikowana) z filtrem zwykłym białym w misie zalawowej,
- stop IN-713C, odpady poprodukcyjne (układy wlewowe), forma niebieska (modyfikowana) z filtrem zwykłym białym w misie zalawowej,
- stop IN-713C, odpady poprodukcyjne (układy wlewowe), forma niebieska (modyfikowana) z filtrem zwykłym białym w misie zalawowej oraz dodatkowym filtrem niebieskim (modyfikującym) w zbiorniku wlewowym formy. Schemat techniczny tych form przedstawiono poniżej.



Formy ceramiczne (odlewy próby marchewkowej), wykonany zostały w WSK Rzeszów. Przed nagrzewaniem w komorze pieca do temperatury około 950°C, formy „ocięplono” węgą izolacyjną, w celu zabezpieczenia przed szybką utratą ciepła (podobnie jak formy, w warunkach przemysłowych). Formy przedstawiono poniżej.



Ocieplona forma ceramiczna niebieska



Po założeniu misy wlewowej

Wytopy prowadzono w indukcyjnym piecu próżniowym typu IS 5/III, firmy Leybold – Heraeus. Zastosowano tygiel ubijany z masy MPI na osnowie MgO. Topienie prowadzono w próżni o wysokości 10⁻³ Torr. Przed odlewaniem do komory wprowadzono argon o ciśnieniu około 400 Pa. Ilość wsadu 8,5 kg. Przed odlewaniem stop przegrzewano do temperatury około 1520°C. Temperaturę kąpieli w tyglu mierzono termoelementem zanurzeniowym Pt-PtRh10 oraz dodatkowo pirometrem laserowym. Temperatura odlewania wynosiła około 1465°C.

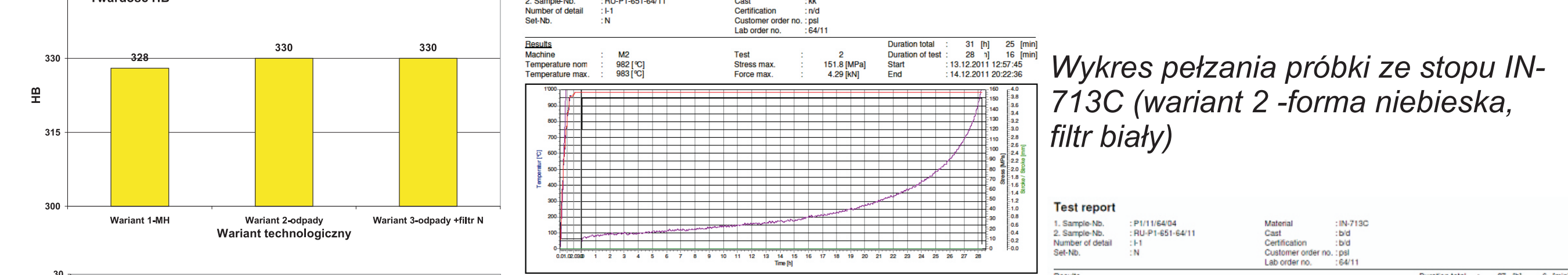


Przykład gotowego odlewu ze stopu IN-713C.

Wyniki pomiarów właściwości mechanicznych

Właściwości wytrzymałościowe (R_m, R₀₂) określono dla próbki pięciokrotnej (ø8x40), z końcówkami gwintowanymi M12. Pomiar wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzono na maszynie MTS-810 o maksymalnej sile 250kN, ze sterowaniem TESTSTAR.

Pomiary twardości dokonano metodą Brinella. Dla każdej próbki wykonano 5 pomiarów. Próbe pełzania przeprowadzono za pomocą peizarek typu „wabąg” (laboratorium w Politechnice Rzeszowskiej posiada akredytację NADCAP). Próbki nagrzewano w piecu do temperatury 982°C i obciążano stałą wartością siły osiowej, wywołującą w ich przekrojach poprzecznych założone naprężenia rozciągające 151,8 MPa. Temperaturę próbek kontrolowano przy użyciu termoelementu Pt-Rh/Pt. Podstawą oceny odporności na wysokotemperaturowe był czas do momentu zniszczenia próbki.



Określenie jakości metalurgicznej wlewów 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 węgla formy odlewniczej, produkty reakcji tworzący formy z ciekłym stopem, szczególnie przy zbyt wysokiej temperaturze odlewania,

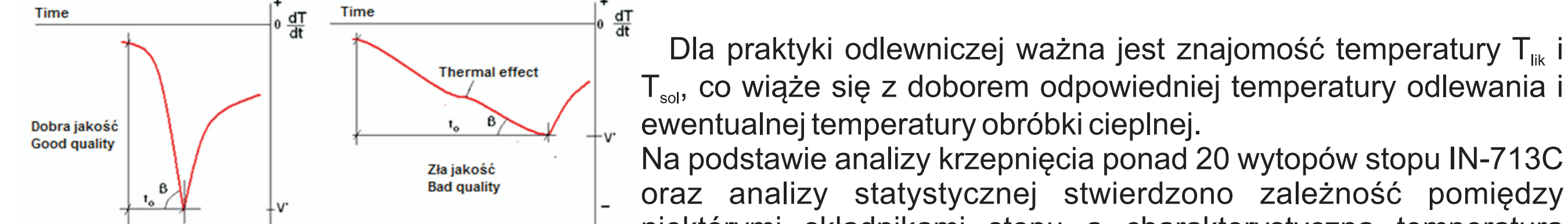
Technologia topienia stopów niklu, ze względu na zamkniętą komorę topienia, uniemożliwia ewentualne procesy rafinowania, usuwania żużla itp. Dlatego każdy z wyżej wymienionych czynników może prowadzić do zanieczyszczenia stopów niklu wtrąceniami niemetalicznymi lub gazami. Większość zanieczyszczeń niemetalicznych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



Dla praktyki odlewniczej ważną jest znajomość temperatury T_{liq} i T_{sol}, co wiąże się z doborem odpowiedniej temperatury odlewania i ewentualnej temperatury obróbki cieplnej. Na podstawie analizy krzepnięcia ponad 20 wytopów stopu IN-713C oraz analizy statystycznej stwierdzono zależność pomiędzy niektórymi składnikami stopu a charakterystyczną temperaturą krzepnięcia, w szczególności:

1. Temperatura krzepnięcia T_{sol} stopu IN-713C zależy istotnie od zawartości węgla i niobu, które obniżają jej wartość oraz od zawartości aluminium, które ją podwyższa. Wysoka wartość statystyki Fishera (R² = 0,9757) świadczy o doskonałym dopasowaniu modelu.

$$T_{liq} = 1311,97 - 306,43 \cdot C(\%) - 13,67 \cdot Nb(\%) + 13,36 \cdot Al(\%)$$

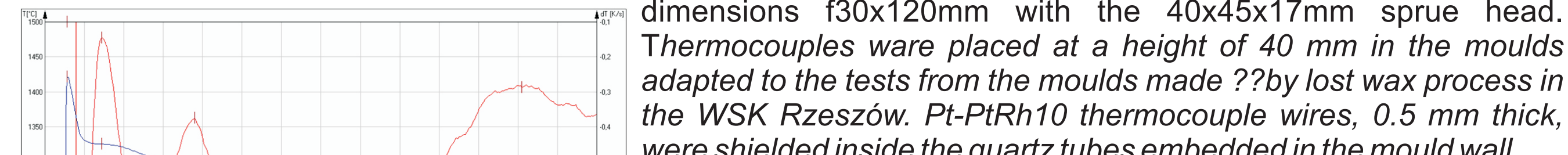
2. Temperatura końca krzepnięcia T_{sol} stopu IN-713C zależy jedynie od zawartości chromu, który wpływa na obniżenia temperatury T_{sol}. Ze względu na małą wartość współczynnika determinacji oraz statystyki Fishera R² = 0,2853, tylko 28% wyników można wyluczyć za pomocą modelu.

$$T_{sol} = 1440,27 - 14,88 \cdot Cr(\%)$$

Z tego wynika, że temperatura końca krzepnięcia w mniejszym stopniu zależy od składu chemicznego, a w większym stopniu od obecności zanieczyszczeń, tworzących niskotopliwe eutektiki. Potwierdza to słuszność oceny jakości metalurgicznej na podstawie analizy ostatniego etapu krzepnięcia stopu, zwłaszcza stopów niklu.

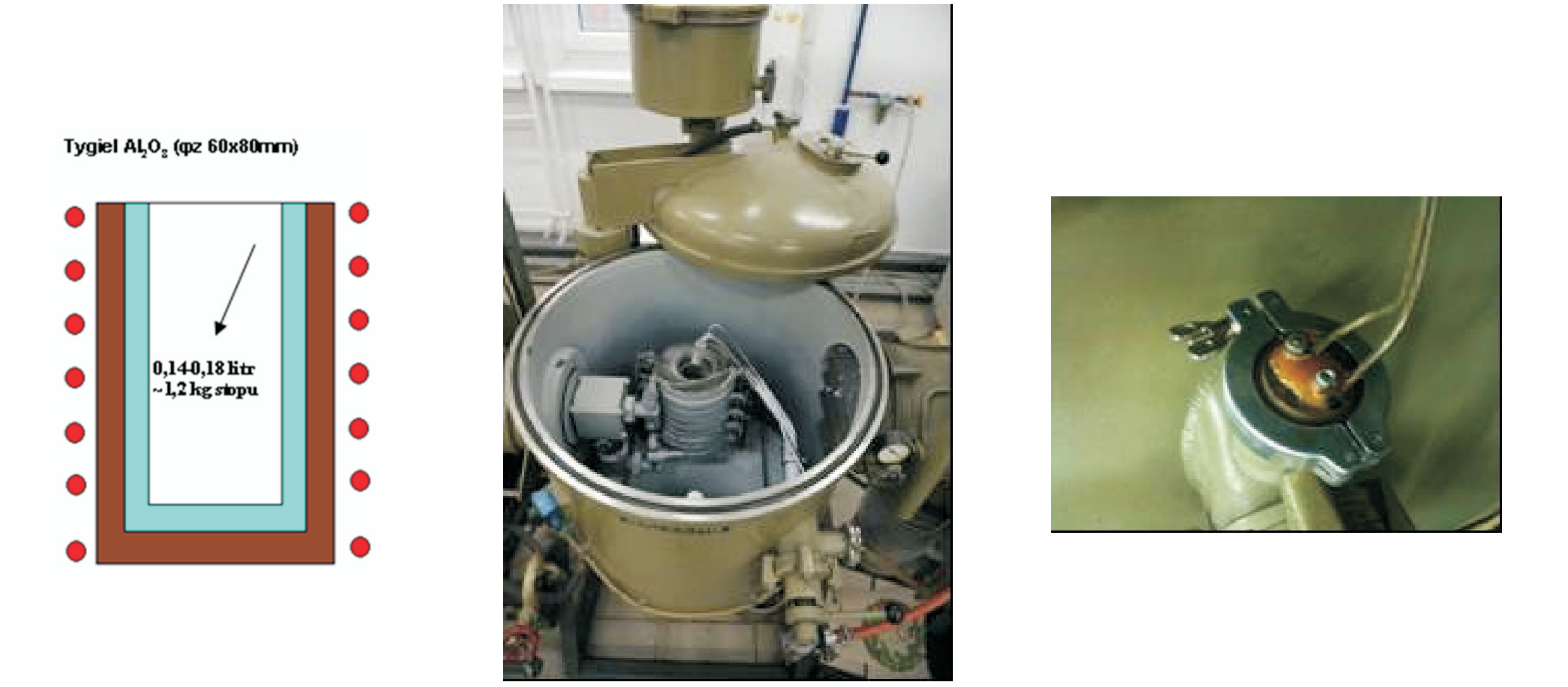
Do badań zaprojektowano odlew w kształcie wałka o wymiarach ø30x120 mm, z nadlewem 40x45x17mm. Obszar pomiaru temperatury zaprojektowano na wysokości 1/3 odlewu (od dołu). Przewody termoelementu Pt-PtRh10 o grubości 0,5 mm osłonięto rurką kwarcową. Przystosowane do badań formy ceramiczne (wykonane metodą wtapiania) modeli w WSK Rzeszów).

The test casting was designed in the shape of a cylinder of dimensions f30x120mm with the 40x45x17mm sprue head. Thermocouples were placed at a height of 40 mm in the moulds adapted to the tests from the moulds made by the last 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.



Point	Temperature (°C)
A	1478 ± 1423
B	1478 ± 1338
C	1478 ± 1288
D	1478 ± 1252
E	1478 ± 1252
F	1478 ± 1145

Wniosek:
Przed zakończeniem krzepnięcia na wykresie pochodnej widoczny, ale niewielki efekt egzotermiczny, który świadczy o wydzielaniu znacznej ilości niskotopliwej eutektiki w temperaturze 1252°C, której źródłem są zanieczyszczone powierzchnie widocznych na zdjęciach jam skurczowych. Na tej podstawie można stwierdzić, że badana próbka wlewka „master heat” jest zadowalającej jakości.



Adaptacja pieca próżniowego „Baltzers”
Adaptation of the vacuum furnace “Baltzers”

- Zmniejszyć objętość tygla do 0,2 litra (tygiel w tyglu),
- Zainstalować dwa dodatkowe przepusty do pomiaru temperatury metalu w tyglu i próbniku ATD.

- Reduce the volume to 0.2 liters crucible (crucible in the crucible),
- Install two additional culverts to measure the temperature of metal in the crucible and the sampler ATD.

Wnioski Conclusions

1. Nie stwierdzono istotnych zmian w zawartości najważniejszych składników stopu. Nawet po czwartym przetopie zawartość składników (głównie Cr, Al, Ti, Mo i Nb) nie odbiega zasadniczo od składu wyjściowego wlewka „master heat” i mieści się powyżej dolnej granicy określonej normą. There were no significant changes in chemical composition of the alloy. Even after the fourth melting the content of alloying elements (mainly Cr, Al, Ti, Mo) do not differ significantly from the composition of primary “master heat” ingot and is above the lower limit set by the norm.

2. Stwierdzono znaczącą rolę temperatury odlewania (w przypadku odlewów niemodyfikowanych powierzchniowo) na rodzaj i wielkość ziaren. Im wyższa temperatura odlewania, tym mniejsza wartość przechłodzenia, mniejsza liczba zarodków krystalizacji i większe ziarna. Significant effect of pouring temperature (in case of not surface modified castings) on morphology and size of the grains was observed. The higher the pouring temperature, the smaller the supercooling, fewer nucleation sites and thus larger grains.

3. Właściwości mechaniczne (R_m, R₀₂, i HB) oraz plastyczne (A₅) próbek wykonanych z odpadów poprodukcyjnych nie różnią się istotnie od tych wartości uzyskanych dla próbek z wlewów „master heat” oraz ogólnie dla wytopów w WSK Rzeszów. Mechanical (R_m, R₀₂, and HB) and plastic (A₅) properties of samples made of post-production scrap do not differ significantly from properties of “master heat” samples and castings manufactured in WSK Rzeszów.

4. Zastosowanie dodatkowego filtra modyfikującego w zbiorniku wlewowym formy wpływa nawet na podwyższenie tych właściwości. Może być to spowodowane (obok efektu modyfikowania objętościowego) efektem dodatkowej filtracji zanieczyszczeń niemetalicznych. Use of additional modifying filter in the gating system positively influence these properties. This may be the effect (beside the volume modification effect) of additional filtration of non-metallic impurities.

5. Wyniki odporności na wysokotemperaturowe pełzanie wskazują, że zbyt silny efekt modyfikowania niekorzystnie wpływa na tę właściwość, co jest wynikiem zbyt silnego rozdrobnienia ziaren. Próbkę o strukturze drobnoziarnistej (wariant 3-łązna modyfikacja powierzchniowa i objętościowa) wykazują krótszy czas do momentu zniszczenia. The results of creep tests indicate that too strong modification effect negatively influence the creep resistance, which is the result of too grain refinement. Fine-grained samples (variant 3 – simultaneous surface and volume modification) have a shorter time to failure in creep tests.

6. Reasumując stwierdza się, że odlewy z odpadów poprodukcyjnych pod względem najważniejszych właściwości nie odbiegają od odlewów uzyskanych z wlewów „master heat”.

Summing up, it is concluded that casts done with use of post-production waste is no different than “master heat” ingot with respect to the most important abilities.

7. Analiza termiczna ATD może być pożytecznym narzędziem w szybkiej ocenie jakości metalurgicznej wlewów 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 T_{sol} powyżej 1225°C, różnica (T_{sol} – T_{liq}) 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 an 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 T_{sol} is above 1225°C, the difference (T_{sol} – T_{liq}) is less than 60°C and the time of the last stage of solidification is under 50s.

Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

Publikacje

- P. Rzeliorz, 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. Szymaszal: **Dependence between the parameters of solidification and chemical composition of nickel superalloy IN-713C**, Archives of Foundry Engineering, vol.14, Issue 4, 2014, pp.5-11.
- Cieśla M., Binczyk F., Mańka M., Findzinski R. M.: **Influence of macrostructure superalloy MAR-247 on the characteristics of high-temperature creep**, Archives of Foundry Engineering, vol.14, Issue 4, 2014, pp.11-17.

Referaty

- 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 „Kryształizacja i Krzepnięcie Metali”. 24-26. 09. 2013 Cedzyna - Machocice.
- M. Cieśla: **Wpływ makrostruktury nadstopu MAR-247 na charakterystyki wysokotemperaturowego pełzania**, 55 Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Kryształizacja i Krzepnięcie Metali”. 24-26. 09. 2013 Cedzyna - Machocice.

Prace mgr, dr, hab.

Prace magisterskie ukończone:

- inz. Sekta Rafał: **Modyfikacja powierzchniowa odlewów ze stopu niklu IN-713 poprzez zastosowanie rdzeni powlekanych CoAl₂O₄**, obrona 06. 2013r. promotor: prof. dr hab. inż. Franciszek Binczyk

Prace doktorskie

- Otwarty przewód doktorski: mgr inż. Paweł Gradoń: **„Procesy fizykochemiczne w układzie forma- modyfikator-ciekły stop, kształtujące makro- i mikrostrukturę wybranych 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 02/03. 2015r. Promotor: prof. dr hab. inż. Franciszek Binczyk

- Otwarty przewód 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 Cieśla, prof. Pol. SI.