

Jerzy GIEREK, Karol SMARZUCH
Karol DZIEDZIC, Jerzy JARCZYK

Instytut Inżynierii Materiałowej
Politechnika Śląska

ODLEWNICZE STOPY ŻAROWYTRZYMAŁE NA OSNOWIE NIKLU

Streszczenie. W pracy przedstawiono zagadnienia z dziedziny odlewniczych stopów żarowytrzymałych na osnowie niklu, które zaliczane są - po stopach przerabianych plastycznie - do drugiej generacji tworzyw na osnowie niklu. Omówiono ich skład chemiczny oraz przemysłowe technologie wytwarzania. W części badawczej przedstawiono wyniki badań prowadzonych w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej nad odlewniczym stopem żarowytrzymałym - NiCr12Mo5Al6Ti1Nb2ZrB. Podano własności wytrzymałościowe tego stopu oraz jego strukturę w stanie lanym.

1. WSTĘP

Wśród tworzyw metalicznych współczesnej techniki żarowytrzymałe stopy niklu zajmują miejsce szczególne. Wprowadzone do produkcji z początkiem bieżącego stulecia dopiero w latach po drugiej wojnie światowej weszły w okres intensywnego rozwoju. I chociaż obecnie pod względem żarowytrzymałości ustępują niektórym stopom metali trudno topliwych, np. na osnowie molibdenu, wolframu, niobu i tantalu, to jednak nadal stanowią unikalne tworzywo metaliczne na łopatki i kierownice turbin gazowych, pracujące w temperaturach od 850 do 1050°C.

Żarowytrzymałe, odlewnicze stopy niklu zalicza się, po stopach przerabianych plastycznie, do drugiej generacji tworzyw na osnowie niklu. Dzięki wyższej zawartości pierwiastków stopowych, które powodują wzrost wytrzymałości na pełzanie, odlewnicze stopy żarowytrzymałe mogą stanowić materiał na elementy przede wszystkim lotniczych i stacjonarnych turbin gazowych, pracujące w temperaturach o około 100-150°C wyższych niż podobne elementy, wykonane ze stopów przerabianych plastycznie. Pozwala to, zgodnie z prawami termodynamiki, zwiększyć moc i sprawność turbin. Od rozwoju tego typu stopów zależy również postęp w produkcji innych urządzeń technologicznych, zwłaszcza dla potrzeb przemysłu chemicznego [1].

2. CHARAKTERYSTYKA SKŁADU CHEMICZNEGO ODLEWNICZYCH STOPÓW ŻAROWYTRZYMAŁYCH NA OSNOWIE NIKLU

Korzystne zespolenie wytrzymałości na pełzanie, zmęczenie cieplne i ciepłno-mechaniczne oraz plastyczności w odlewniczych stopach żarowytrzymałych na osnowie niklu osiągnąć można m.in. drogą odpowiedniego doboru ich składu chemicznego.

Stosowane obecnie odlewnicze stopy żarowytrzymałe odbiegają znacznie swoim składem chemicznym od ich pierwowzoru, którym były stopy NIMONIC 80 i późniejsza jego odlewnicza wersja - NIMOCAST 80 [2].

Obok niklu i chromu oraz tytanu i aluminium - pierwiastków wchodzących w skład wspomnianych stopów - współczesne stopy tego typu mogą zawierać w swym składzie chemicznym od 10 do 18 głównych dodatków stopowych w ilościach i proporcjach zmieniających się w szerokich granicach. Na ogół stosowane obecnie odlewnicze żarowytrzymałe stopy niklu zawierają: 0,01-0,1% C; 6-20% Cr; ok. 8% (Al+Ti), do kilku procent molibdenu, wolframu, niobu i tantalu, a ponadto mikrodotądki boru i cyrkonu [1, 3].

Tablica 1

Podział pierwiastków stopowych i przykłady składu chemicznego odlewniczych żarowytrzymałych stopów na osnowie niklu

Podział pierwiastków stop. oznaczenie stopu	Ni	Co	Fe	Cr	Mo, W, V	Nb, Ta, Ti	Al	C, B, Zr
Tworzące roztwór stały η	+	+	+	+	+	+	-	-
Tworzące fazę η'	-	-	-	-	-	+	+	-
Pierwiastki węglotwórcze	-	-	-	+	+	+	-	-
Pierwiastki umacniające granice ziarn	-	-	-	-	-	-	-	+
Pierwiastki zapewniające żaroodporność	-	-	-	+	-	-	+	-
ŻS6K (ZSRR) skład w % wag.	osnowa	4,5	-	11,5	Mo 4% W 5%	Ti 2,8%	5,5%	C 0,15% B 0,02%
IN-100 (USA) skład w % wag.	osnowa	15	-	10	Mo 3% V 1%	Ti 4,7%	5,5%	C 0,18% B 0,015% Zr 0,01%

Pierwiastki stopowe wchodzące w skład omawianych stopów można, mimo różnorodności ich oddziaływania, podzielić na trzy zasadnicze grupy [1].

Pierwszą stanowią pierwiastki tworzące osnowę stopu, którą jest faza η o sieci regularnej płaskocentrycznej A1. Są to, obok niklu, przede wszystkim: Co, Cr, Mo, W, Fe, V.

Grupa druga obejmuje pierwiastki tworzące z niklem fazę η' na bazie związku międzymetalicznego Ni_3Al . Faza ta obok Al może zawierać dodatkowo inne pierwiastki, w tym głównie Ti, Nb i Ta.

Do grupy trzeciej zaliczyć można pierwiastki silnie węglilotwórcze, takie jak: Cr, Mo, W, V, Ta, Nb i Ti. W dalszej kolejności można dokonywać podziału pod innym kątem, np. wyodrębniając składniki zapewniające żaroodporność, umacniające granice ziarn itd.

Przytoczony podział oraz przykłady składu chemicznego odlewniczych, żarowytrzymałych stopów na osnowie niklu podano w tabl. 1.

3. TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA ODLEWNICZYCH STOPÓW ŻAROWYTRZYMAŁYCH NA OSNOWIE NIKLU

Wysoka zawartość dodatków stopowych o dużym powinowactwie do tlenu (Al, Ti) oraz szczególne wymagania odnośnie do jakości omawianych stopów zmuszają do zastosowania w ich produkcji technologii opierającej się najczęściej na podwójnym wytopie próżniowym.

Technologię tę można podzielić na pierwotne wytapianie oraz wtórne przetopienie stopu i odlanie go w gotowy wyrób [4].

Podczas pierwotnego wytapiania otrzymuje się z czystych składników stopowych, zapraw i ewentualnie złomu stop o dokładnie ustalonym składzie chemicznym. Otrzymane wlewki po przeprowadzeniu kontroli jakości odlewane są następnie w gotowe wyroby. Podstawowym urządzeniem służącym do pierwotnego wytapiania stopów żarowytrzymałych na osnowie niklu jest indukcyjny piec próżniowy. Zastosowanie takiego pieca umożliwia przede wszystkim osiągnięcie niskich zawartości gazów i rafinację stopu od szkodliwych domieszek, takich jak: Pb, Te, Bi oraz wykorzystanie i dokładną kontrolę dwóch ważnych parametrów procesu wytapiania - temperatury ciekłego metalu oraz ciśnienia i rodzaju atmosfery w piecu.

Wytwarzanie omawianych stopów w indukcyjnym piecu próżniowym posiada również pewne wady, do których zaliczyć można m.in. praktyczne trudności w osiągnięciu niskich zawartości siarki i fosforu.

Budowane obecnie indukcyjne piece próżniowe do pierwotnego wytapiania omawianych stopów mają pojemność dochodzącą do 55 t. W stadium rozwojowym znajdują się również inne metody wytapiania, opierające się o łukowy piec próżniowy lub piec plazmowy [4].

Wtórne przetopienie stopu i otrzymanie gotowego wyrobu odbywa się w małych indukcyjnych piecach próżniowych o pojemności tygla od 10 do 100 kg, przy zastosowaniu technologii odlewania precyzyjnego, polegającej na odlewaniu stopu do nagrzanego do wysokiej temperatury (od 800 do 1000°C)

form ceramicznych. Największą uwagę w tym procesie zwraca się na zachowanie optymalnych parametrów odlewania, takich jak: temperatura odlewania, temperatura formy i ciśnienie w piecu, co pozwala na uzyskiwanie odlewów o wysokiej i powtarzalnej jakości [4].

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Cel i zakres badań

Celem badań prowadzonych w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w zakresie stopów żarowytrzymałych jest m.in. stworzenie technologicznych podstaw otrzymywania odlewniczych stopów żarowytrzymałych na osnowie niklu.

Tablica 2

Skład chemiczny badanego stopu w % wagowych

C	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	B	Zr	Ni
0,11	12,0	4,5	6,5	0,7	1,7	0,010	0,12	Reszta

Do badań wytypowano stop o składzie chemicznym podanym w tabl.2. Stop ten charakteryzuje się wysoką zawartością pierwiastków tworzących fazę η' (Al + Nb + Ti = ok. 9% wag.) oraz brakiem dodatku kobaltu, co powoduje obniżenie ceny stopu. Dla omawianego stopu przeprowadzono badania własności wytrzymałościowych i badania strukturalne.

4.2. Technologia otrzymywania badanego stopu

Wytopy badanego stopu prowadzono w indukcyjnym piecu próżniowym firmy Leybold-Heraeus IS 5/III o pojemności tygla max. 55 kg. Stosowano ubijane tygły z masy spinelowej $MgO \cdot Al_2O_3$. Podczas prowadzenia wytopu kolejność poszczególnych operacji zależała od fizykochemicznych własności składników stopu, takich jak: temperatura topnienia, prężność par oraz powinowactwo do tlenu. Po roztopieniu osnowy stopu z dodatkiem metali wysokotopliwych następowała jego rafinacja w wysokiej próżni. Dopiero do odgazowanej kąpieli wprowadzano Al i Ti oraz zaprawy Ni-B i Ni-Zr. Po pobraniu z tygla próbki stopu do analizy chemicznej ciekły metal odlewano do wlewnic. Następnie po kontroli składu chemicznego wlewnicy o masie 5 kg przetapiano i odlewano do podgrzewanych form ceramicznych, uzyskując próbki wytrzymałościowe w warunkach zbliżonych do warunków odlewania łopatek turbin. Jednocześnie określano optymalne warunki otrzymywania stopu, odlewając go przy temperaturze kąpieli od 1450 do 1630°C i temperaturze formy w zakresie 850 do 1000°C [5].

4.3. Badania własności mechanicznych

Własności mechaniczne określano na podstawie prób rozciągania w temperaturze otoczenia i w temperaturach podwyższonych (700, 800 i 900°C). Przeprowadzono również próby pełzania w temperaturze 950°C przy naprężeniu 160 MPa. Do wszystkich rodzajów badań zastosowano próbkę nr 17 wg PN-71/H-04310. Wyniki badań wytrzymałościowych przedstawiono w tabl. 3.

Wytrzymałość na pełzanie $R_{z(100)950}$ badanego stopu wynosi około 160 MPa.

Tablica 3

Własności wytrzymałościowe badanego stopu

Temp. °C	$R_{0,2}$ MPa	R_m MPa	A_5 %	Z %
20	710	833	3,5	8,1
700	720	812	5,0	13,6
800	717	820	1,5	4,9
900	629	716	5,0	7,3

4.4. Badania strukturalne

Badania mikrostruktury przeprowadzono z zastosowaniem mikroskopu świetlnego i transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Charakterystyczne szczegóły struktury stopu w stanie lanym przedstawiono na rys. 1.

4.5. Omówienie wyników badań

Przeprowadzone badania, mające na celu stworzenie technologicznych podstaw otrzymywania odlewniczych stopów zarowytrzymałych na osnwie niklu, wykazały, że opracowana technologia pierwotnego wytapiania stopów z następnym ich przetopieniem i odlaniem do form ceramicznych umożliwia otrzymanie stopu o wysokich własnościach wytrzymałościowych.

Dzięki odpowiednio prowadzonemu procesowi wytapiania oraz starannemu doborowi wsadu pod względem zawartości szkodliwych domieszek uzyskano w badanym stopie niskie zawartości gazów: tlen od 17 do 40 ppm i azot od 10 do 40 ppm oraz siarki i fosforu, których maksymalna zawartość wynosiła 0,006%. Doświadczenia uzyskane przy odlewaniu precyzyjnym wskazują na to, że jednym z podstawowych warunków otrzymania wyrobów wolnych od mikroporowatości jest określenie odpowiednich warunków odlewania. Dla badanego stopu optymalna temperatura odlewania wynosi 1630°C, zaś temperatura formy około 1000°C.

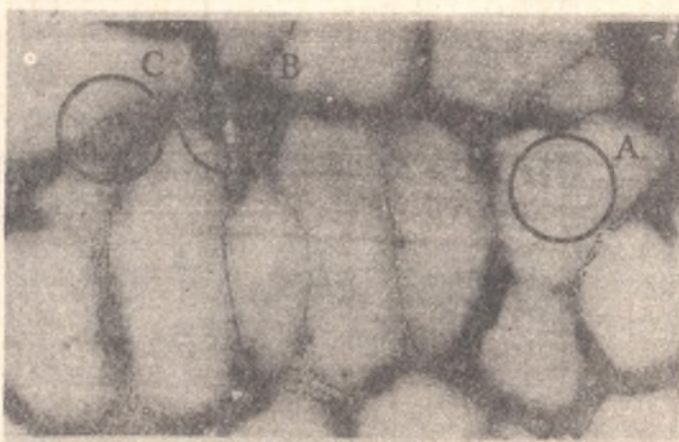
Parametry te zapewniają otrzymanie materiału pozbawionego mikroporowatości, cechującego się wysoką wytrzymałością w temperaturze otoczenia i w temperaturach podwyższonych. Wytrzymałość na pełzanie jest zbliżona do wytrzymałości znanych z literatury stopów o podobnym składzie chemicznym [6].



Pow. 27000x



Pow. 1500 x



Pow. 100 x



Pow. 1500 x

Rys. 1. Charakterystyczne szczegóły struktury stopu w stanie lonym

Strukturę stopów w stanie lanim przedstawiono na rys. 1. Osnowę stopu stanowi faza η z dyspersyjnymi wydzieleniami wtórnej fazy η' (rys. 1 - szczegół A). Faza η' występuje również w postaci dużych cząstek o charakterze pierwotnym, rozmieszczonych wyłącznie w obszarach o znacznej segregacji składu chemicznego (rys. 1 - szczegół B).

Dodatkowe umocnienie stopu uzyskuje się dzięki wydzieleniom faz węglkowych. W badanym stopie występują z reguły węgliki typu MC, w postaci eutektyki η -MC (rys. 1 - szczegół C), tworzącej siatkę na granicach ziarn. Własności wytrzymałościowe, a szczególnie plastyczność badanego stopu pozostaje w korelacji z przedstawioną strukturą.

Jak się wydaje, przyczyną stosunkowo niskiej plastyczności (wydłużenie 3,5% w temperaturze otoczenia) są wydzieleniami eutektyki η -MC. W dalszych badaniach należałoby więc zwrócić uwagę na podwyższenie plastyczności drogą korekcji składu chemicznego badanego stopu lub zastosowania zabiegów modyfikacji i obróbki cieplnej.

5. WNIOSKI

1. Uzyskanie niskich zawartości siarki i fosforu (max. 0,005%) w procesie wytapiania odlewniczych stopów żarowytrzymałych na osnowie niklu wymaga zastosowania materiałów wsadowych o wysokiej czystości.

2. Podwyższenie temperatury odlewania do 1630°C oraz temperatury formy do 1000°C wpływa na obniżenie ilości wad odlewniczych w badanym stopie.

3. Otrzymany stop posiada wysokie własności wytrzymałościowe, które w temperaturze otoczenia są następujące: R_m - pow. 800 MPa; $R_{0,2}$ - ok. 710 MPa; A_5 - ok. 3,5%, natomiast w temperaturze 900°C wartości te wynoszą odpowiednio 716 MPa; 629 MPa i 5%. Wytrzymałość na pełzanie $R_z(100)_{950}$ wynosi około 160 MPa.

LITERATURA

- [1] Gierek J.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Hutnictwo, z. 12, Gliwice 1977.
- [2] Wightman J.E.: Foundry Trade Journal 1964, October 1, ss. 431-339.
- [3] SIMS, CH.T. i inni: Żaroproczyne spławy. Metalurgia, Moskwa. 1976.
- [4] Schlatter R.: Giesserei, 1974, t. 61, nr 4, ss. 75-85.
- [5] Gierek J. i inni: Teoretyczne podstawy optymalizacji składu chemicznego i technologii żarowytrzymałych stopów na osnowie niklu i kobaltu. Sprawozdanie z pracy nauk.-bad. nr 3.10.1 i 3.10.2. Politechnika Śląska - IIM - Katowice 1978, (praca niepublikowana).
- [6] Vystyd M.: Sb 20 Vyroci I DIL 1949-1969, Praha, SVUM.

ЛИТЕЙНЫЕ ЖАРОУСТОЙЧИВЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Р е з ю м е

В работе представлены вопросы из области литейных жароупорных сплавов на основе никеля, которые по пластически перерабатываемых сплавах относятся ко второй генерации веществ на основе никеля. Представлен их химический состав и промышленные технологии производства.

Приведены результаты исследований литейного жароустойчивого сплава NiCr12Mo5Al6Ti1Nb2ZrB, ведущихся в Институте инженерии материалов Силезского политехнического института. Представлены прочностные свойства этого сплава и его структура в литом состоянии.

CASTING CREEP RESISTANCE ALLOYS BASED ON NICKEL MATRIX

S u m m a r y

The paper presents the problems pertinent to the domain of casting creep resistance alloys based on nickel matrix classified, after plastically processed alloys, into the second generation of materials based on nickel. Their chemical constitution as well as production technologies are discussed in the paper.

The research part of the paper presents the result of investigation carried out in Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej, on the casting creep resistance alloy NiCr12Mo5Al6Ti1Nb2ZrB. The strength properties of this alloy are presented, and its as cast structure.