

Vodna atomizacija in zgoščevanje Ni-superzlitine

Water Atomization and Consolidation of Ni-based Superalloy

M. Torkar, B. Šuštaršič, J. Žvokelj, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana*

Prikazane so mikrostrukturne značilnosti in postopek zgoščevanja vodno atomiziranega prahu iz Ni-superzlitine. Izvršen je bil preizkus kompaktiranja s stiskanjem v hladnem, sintranje v vakuumu in vroče iztiskovanje. Določene so bile mehanske lastnosti toplotno obdelanega materiala. Raziskava je pokazala, da je vodno atomiziran prah iz Ni-superzlitine manj primeren za kompaktiranje zaradi velikega števila vključkov.

Ključne besede: Ni-superzlitina, vodna atomizacija, kompaktiranje, vroče iztiskovanje

Powder of Ni-superalloy was manufactured through water atomization and investigated. The compaction of powder with cold isostatic pressing, vacuum sintering and hot extrusion were tested. Metallographical observations and micro probe analysis were performed. Also mechanical properties of hot extruded material were determined. The results indicate that sintering of particles covered with oxide film is possible. The mechanical properties of heat treated material show that water atomized powder of Ni-superalloy is less propensive to consolidation due to great number of inclusions.

Key words: Ni-based superalloy, water atomization, consolidation, hot extrusion

1 Uvod

Razvoj postopkov metalurgije prahov je omogočil izdelavo številnih zlitin, pri katerih se želimo izogniti vroči predelavi zlitine z grobozrnato strjevalno strukturo in izločenimi karbidi po mejah zrn. Z atomizacijo taline dosežemo mikrokristalinično stanje zlitine, ki jo nato s hladnim izostatskim stiskanjem (CIP), sintranjem, vročim izostatskim stiskanjem (HIP) ali z vročim iztiskovanjem (ekstruzija) zgostimo do končne oblike¹⁻⁴.

Mehansko legiranje predstavlja v osnovi izdelavo zlitin z mešanjem in zgoščevanjem prahov z različnimi lastnostmi, brez klasičnega pretaljevanja. Ta postopek omogoča izboljšanje lastnosti zlitine, kot je disperzijsko utrjevanje z oksidi (ODS), ki ga lahko dosežemo, če kovinski osnovi primešamo majhno količino drobnozrnatih oksidnih delcev⁵.

Med postopkom vodne atomizacije se pojavi kontaminacija prahu s kisikom, zato se postavlja vprašanje, če je mogoče z oksidacijo primernih sestavin zlitine, doseči ODS učinek v materialu po konsolidaciji.

Če hočemo dobiti odgovor na to vprašanje, moramo najprej spoznati značilnosti vodno atomizirane Ni-superzlitine.

V literaturi ni zaslediti podatkov o vodni atomizaciji Ni-superzlitine, ki jo smatramo za problematično zaradi možne oksidacije Ti in Al, ki tvorita stabilne okside, ki jih

ni mogoče enostavno reducirati.

Neznanka, ki se pri vodno atomiziranih prahovih pojavlja, je tudi vpliv oksidnega filma na sposobnost sintranja delcev.

Nova teoretična in praktična znanja so omogočila razvoj različnih tehnik zgoščevanja, kot je npr. sintranje s staljeno fazo⁶, vroče izostatsko sintranje ali vroče iztiskovanje. Tudi zunanji tlak pomembno vpliva na proces sintranja⁷. V našem primeru smo vpliv tlaka zanemarili, ker smo vzorce sintrali v vakuumu.

2 Namen raziskave

Vodna atomizacija ni najugodnejši postopek za pridobivanje kovinskih prahov iz zlitin, ki vsebujejo močno reaktivne elemente, kot sta na primer Al in Ti, ker pride do kontaminacije prahu s kisikom, lahko pa nastajajo tudi stabilni oksidi.

Vodna atomizacija bi bila lahko zanimiva tudi s stališča pojava disperzijskega utrjevanja zlitine z drobnimi oksidi, ki bi nastali med vodno atomizacijo.

Izvedba postopka vodne atomizacije je enostavnejša in cenejša kot pri plinski atomizaciji. Zaradi manjših hitrosti ohlajanja je velikost plinskega atomizerja večja od vodnega atomizerja.

Poznavanje postopka vodne atomizacije Ni-superzlitine je nujno potrebno, če želimo obvladati atomizacijo in kom-

paktiranje vodno atomiziranega prahu.

V raziskavi smo želeli ugotoviti kakšne so mikrostrukturne značilnosti vodno atomiziranega prahu in kako oksidni film na površini delcev vpliva na sintranje v vakuumu.

3 Eksperimentalni del

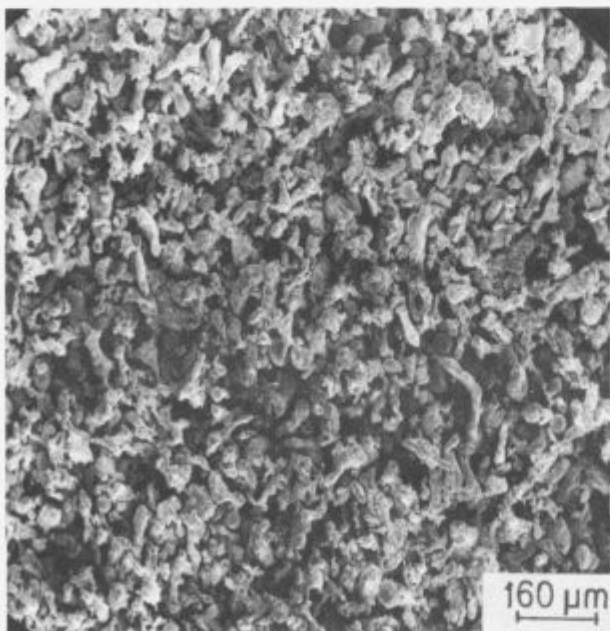
Izvršena je bila vodna atomizacija Ni-superzlitine. S spreminjanjem tlaka vode za razprševanje smo iskali njegov vpliv na znatost atomiziranega prahu. Napravili smo sejalno analizo vodno atomiziranega prahu. Prah posamezne znatosti smo pregledali metalografsko in na rastrskem mikroskopu (REM) ter ugotavljali značilnosti oblike in mikrostrukture vodno atomiziranega prahu iz Ni-superzlitine. Osnovne značilnosti vodno atomiziranega prahu smo že opisali⁸.

Na izostatski stiskalnici (CIP) smo stisnili prah znatosti pod $63\ \mu\text{m}$ s tlakom $700\ \text{MPa}$ v hladnem in določili "zeleno" gostoto stisnjene prahu. Izvršili smo preizkus sintranja s segrevanjem vzorcev do 1300°C v dilatometru, ki omogoča merjenje raztezka in diferenčnega raztezka.

Sintranje v vakuumu smo izvedli pri temperaturah 1230°C in 1270°C in izmerili preostalo poroznost.

Vzorci za vroče iztiskovanje (ekstruzija) smo hladno izostatsko stisnili, sintrali 2 uri pri temperaturi 1230°C , ohladili, ogrevali v komorni peči na 1150°C in iztisnili v palice premera $17\ \text{mm}$.

Iztisnjen material smo metalografsko pregledali in napravili analizo vključkov. Pregledali smo značilnosti preloma pred in po toplotni obdelavi in določili mehanske lastnosti.



Slika 1. Morfologija prahu z znatostjo pod $63\ \mu\text{m}$.

Figure 1. Morphology of powder with particles below $63\ \mu\text{m}$.

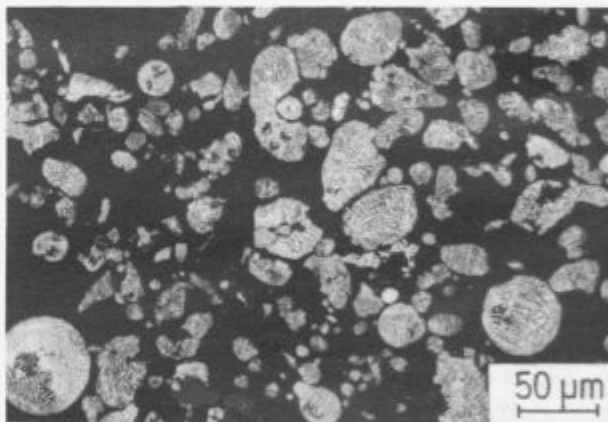
4 Rezultati

4.1 Značilnosti vodno atomiziranega prahu

Atomizacijo smo izvedli pri treh tlakih vode: 100 , 180 in $250\ \text{barov}$. Po atomizaciji je bila iz posode s prahom preko filtra dekantirana voda, prah pa je bil osušen pri 125°C v vakuumu. Osušen prah smo presejali na sejalni napravi z vrsto sit z odprtinami od $1400\ \mu\text{m}$ do $63\ \mu\text{m}$.

Sejalna analiza je pokazala, da se povprečna granulacija prahu spreminja v odvisnosti od tlaka vode. Z naraščajočim tlakom vode se povprečna znatost zmanjšuje, zmanjšuje pa se tudi vsebnost kisika v delcih⁸.

Za preizkus sintranja smo izbrali znatost prahu pod $63\ \mu\text{m}$. Na sliki 1 je prikazana morfolologija vodno atomiziranega prahu, na sliki 2 pa strjevalna mikrostruktura. Prah smo raztapljali v raztopini jod-metanola, ki raztaplja samo kovinsko osnovo, oksidov pa ne. Na ta način smo dobili neraztopljen oksidni film, ki pokriva vodno atomizirane delce. Izgled oksidnega filma je prikazan na sliki 3, posneto na vrstičnem mikroskopu. Pod optičnim mikroskopom opazimo, da je oksidni film prozoren, pogosto pa se opazijo tudi mavrične interferenčne barve.



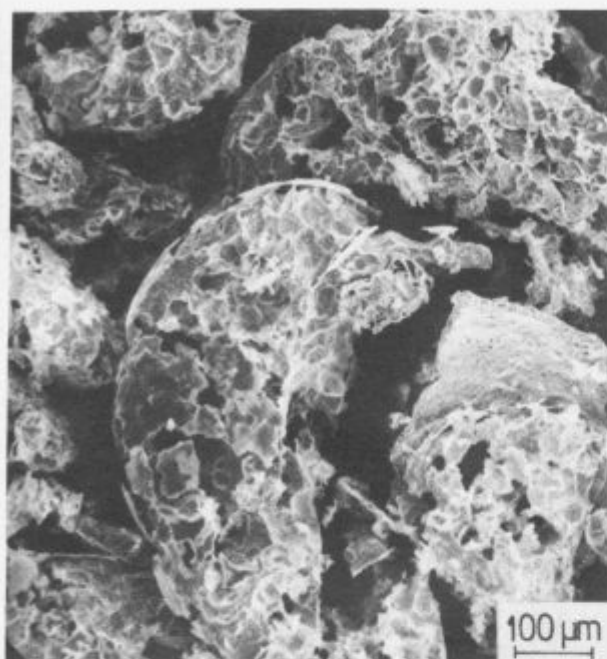
Slika 2. Mikrostruktura prahu z znatostjo pod $63\ \mu\text{m}$.

Figure 2. Optical micrographs of powder with particles below $63\ \mu\text{m}$.

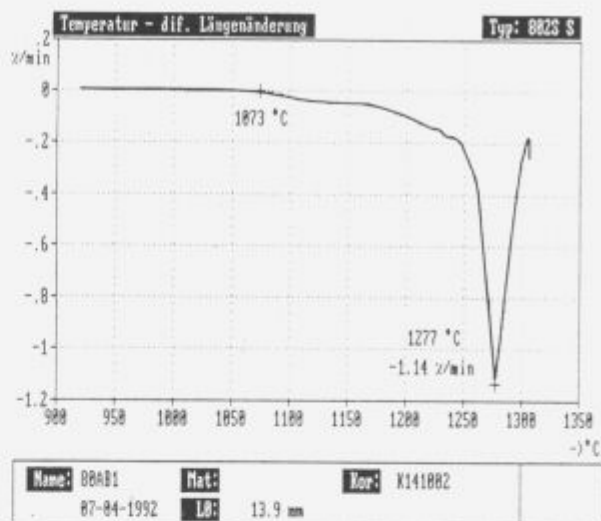
5 Preizkus sintranja

5.1 Merjenje raztezka pri sintranju

Preizkusni vzorci so imeli po hladnem izostatskem stiskanju 72% teoretične gostote. Valjčki so bili vpeti v dilatometer, ki omogoča merjenje raztezka in relativnega raztezka med segrevanjem do 1300°C . Rezultati meritev so prikazani na sliki 4 in na sliki 5. Iz obeh slik je razvidno, da se intenzivnejše sintranje prične okrog temperature 1070°C , največji diferenčni raztezek pa je $-1.14\% / \text{min}$, pri



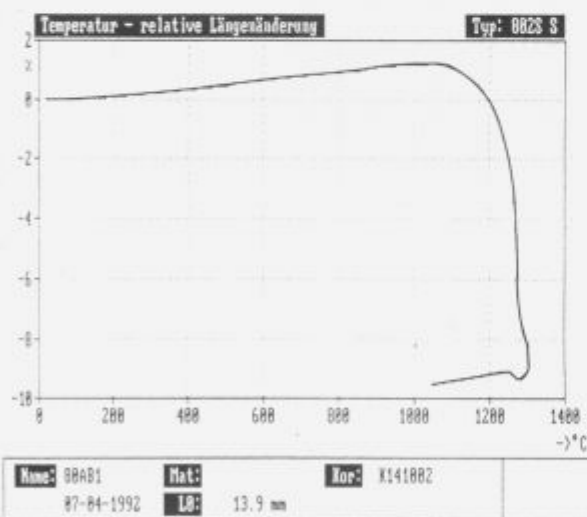
Slika 3. Ostanki neraztopljenega oksidnega filma (REM).
Figure 3. Undissolved oxide film (REM).



(c) by Bähr Gerätebau GmbH

Slika 5. Diferenčni raztezek med segrevanjem vzorca v argonu do 1300°C.

Figure 5. Differential extension during reheating in argon atmosphere up to 1300°C.



(c) by Bähr Gerätebau GmbH

Slika 4. Relativni raztezek med segrevanjem vzorca v argonu do 1300°C.

Figure 4. Relative extension during reheating in argon atmosphere up to 1300°C.

temperaturi 1277°C. Za primerjalni material je služil Al_2O_3 , referenčno stanje pri 20°C.

5.2 Pregled sintranih vzorcev

Na rastrskem mikroskopu smo pregledali morfologijo površine in prečni presek vzorcev po sintranju pri 1230°C in 1270°C. Tako na površini kot tudi v notranjosti opazimo na posameznih mestih poroznost, tako da so meritve pokazale pri prvi temperaturi 86% pri drugi temperaturi pa 92% teoretične gostote. Očitno torej s sintranjem v vakuumu ni mogoče doseči popolne zgostitve materiala. Preostale pore so bile pretežno trikotne oblike, kar potrjuje, da gre za nezapolnjene praznine med posameznimi zrnji. Pore so bile enakomerno razporejene po osnovi. Pojava tekoče faze med zrnji ni bilo opaziti.

Za popolno zgoštev materiala je torej nujno potrebno po sintranju uporabiti še vroče izostatsko stiskanje ali vroče iztiskovanje. Slednjega smo tudi preizkusili.

5.3 Vroče iztiskovanje

Preizkuse vročega iztiskovanja smo napravili pri firmi Metallgesellschaft iz Frankfurta v Nemčiji. V vakuumu sintrani valjasti vzorci, premera 65 mm, so bili segreti na temperaturo 1150°C, postavljeni v recipient segreti na 500°C in z uporabo maksimalnega pritiska 400 MPa iztisnjeni v palice premera 17 mm. Hitrost iztekanja palice je bila 37.8 m/min. Mazanje je bilo s staljenim steklom.

Površina palice (Slika 6) je bila gladka, palica pa se je med iztiskovanjem krivila, kar je po zagotovitvi operaterja na iztiskovalni napravi običajen pojav pri relativno majhnih vzorcih.

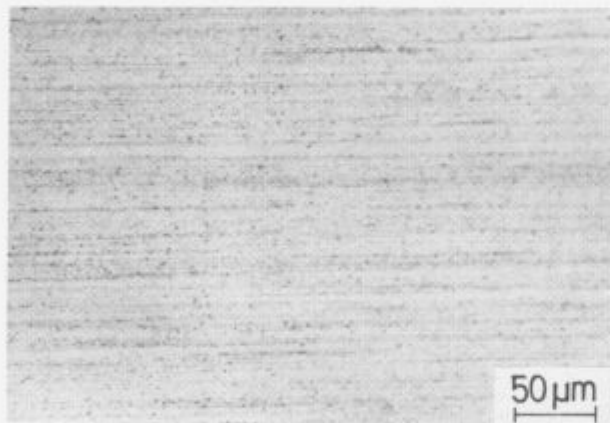


Slika 6. Izgled ekstrudirane palice.
Figure 6. Extruded rod.

5.4 Metalografski pregled

Vroče iztiskovan material smo metalografsko pregledali. Prečni presek je pokazal pod površino kolobar, v katerem so prevladovali manjši vključki, medtem ko je bilo bliže sredini palice opaziti več temno sivih zrnatih vključkov.

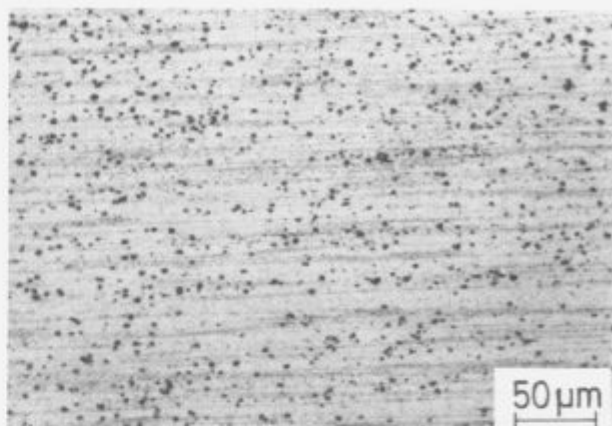
Na vzdolžnem preseku palice so vključki razpotegnjeni v nizih. Na **sliki 7** je prikazano področje ob površini, kjer prevladujejo drobnejši vključki, na **sliki 8** pa področje, kjer opazimo več zrnatih vključkov. Večji vključki so temno sive barve, razpotegnjeni vključki, ki v resnici predstavljajo nize drobnih posameznih vključkov pa so rožnate barve. Vzrok za tako razporeditev vključkov v iztiskovanem materialu nam ni poznan, najverjetneje pa je posledica razmer pri iztiskovanju.



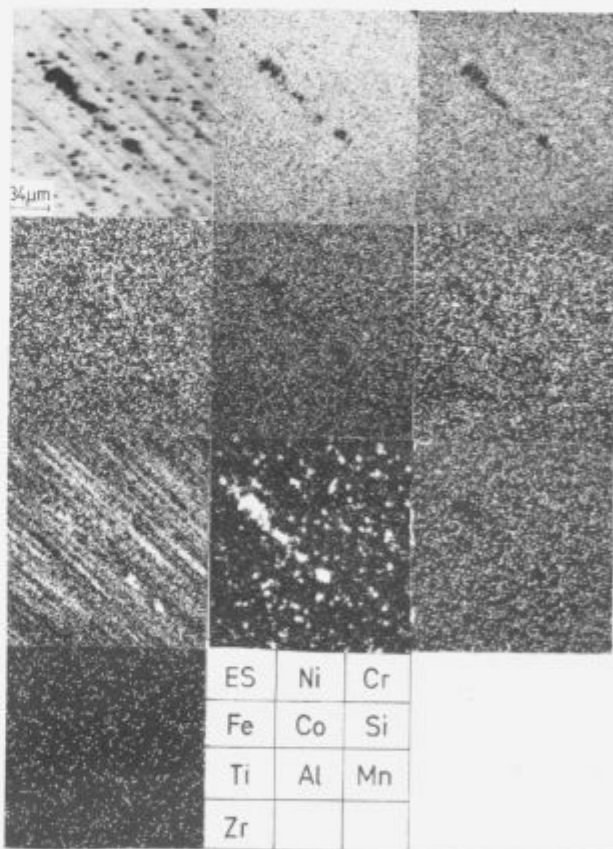
Slika 7. Optični posnetek področja ob površini, kjer prevladujejo drobni razpotegnjeni vključki (vzdolžni prerez palice).
Figure 7. Micrographs of area near the surface, where small and elongated inclusions prevail (longitudinal section).

5.5 Analiza vključkov

S pomočjo elektronskega mikroanalizatorja smo napravili posnetke razporeditve specifičnih elementov, ki so prisotni v vključkih. Ugotovili smo, da je v temno sivih vključkih prisoten Al, torej predstavljajo vključke Al_2O_3 . V drobnejših vključkih rožnate barve je prisoten Ti, torej gre najverjetneje



Slika 8. Optični posnetek področja blizu sredine palice z zrnatimi in razpotegnjenimi nizi vključkov (vzdolžni prerez palice).
Figure 8. Micrographs of the central part of extruded rod with grainy and elongated inclusions (longitudinal section).



Slika 9. Posnetek specifičnih x-žarkov na mestu kjer sta prisotni obe vrsti vključkov (EPMA).
Figure 9. Specific x-ray picture of the area where the both types of inclusions are present (EPMA).

Tabela 1: Predpisane in izmerjene mehanske lastnosti

	Predpisano	Izmerjeno
Natezna trdnost (R_m)	1.200 N/mm ²	1.080 N/mm ²
Napetost tečenja ($R_{p0,2}$)	800 N/mm ²	764 N/mm ²
Raztezek (A)	24 %	8 %
Kontrakcija (Z)	42 %	14 %
Modul elastičnosti (E)	183.000 N/mm ²	125.000 N/mm ²

za vključke oziroma izločke Ti(C,N). Na **sliki 9** je prikazana razporeditev elementov na področju, kjer sta prisotni obe vrsti vključkov. Zanimiva bi bila vsekakor tudi razporeditev kisika, ki pa ga naš mikroanalizator žal ne more zaznati.

5.6 Mehanske lastnosti

Iztiskan material smo toplotno obdelali po predpisu, ki velja za ta material (8 ur na 1080°C + 16 ur na 700°C) in napravili mehanske preiskuse. V **tabeli 1** so prikazani rezultati meritev, za primerjavo pa so podane še vrednosti, ki so predpisane za iztiskovan material.

Iz tabele je razvidno, da so dosežene mehanske lastnosti slabše od predpisanih, kar je posledica velikega števila vključkov, ki vplivajo na slabšo natezno trdnost, raztezek in kontrakcijo.

Toplotno obdelan material smo tudi prelomili in opazovali na vrstičnem mikroskopu naravo preloma. Prelom, ki je prikazan na **sliki 10** je žilav, jamičast v jamicah pa so drobni vključki.

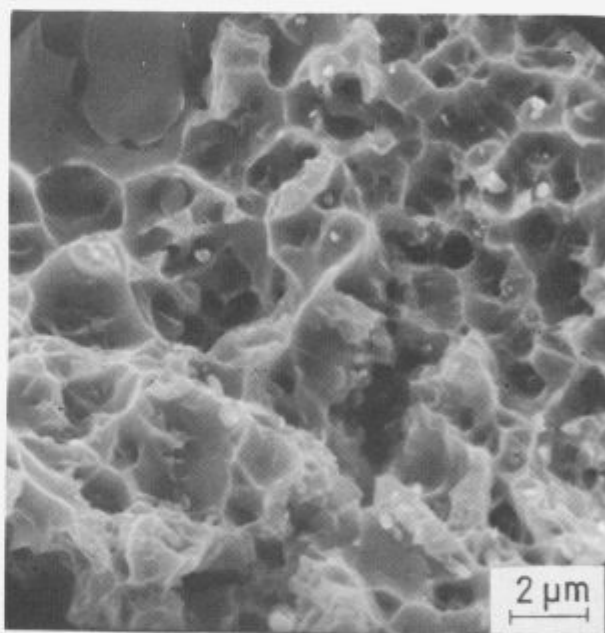
6 Zaključki

Kompaktiranje v hladnem je lažje pri prahovih, ki imajo delce nepravilnih oblik. Taka oblika je značilna za delce, dobljene z vodno atomizacijo, to pa omogoča tudi doseganje boljše "zelene" trdnosti pri kompaktiranju v hladnem. Vodno atomiziran prah Ni-superzlitine, zrnatosti pod 63 μm smo kompaktirali v hladnem (CIP) na izostat-ski stiskalnici pri tlaku 700 MPa in dobili gostoto surovcev med 5,87 in 6,00 g/cm³, kar predstavlja okrog 72 % teoretične gostote.

Preizkusi sintranja so pokazali, da je mogoče doseči pri sintranju v vakuumu do 92 % teoretične gostote, za nadaljno zgostitev pa je potrebno uporabiti bodisi vroče izostat-sko stiskanje ali vroče iztiskavanje.

Intenzivno sintranje se prične pri temperaturi 1070°C, največji diferenčni raztezek -1,14% / min pa je bil izmerjen pri temperaturi 1277°C.

Preizkus vročega iztiskovanja je pokazal, da je bilo sintranje vodno atomiziranega prahu iz Ni-zlitine uspešno, saj je bila palica, ki smo jo dobili po iztiskovanju praktično brez napak.



Slika 10. Prelom toplotno obdelanega materiala (REM).

Figure 10. Fracture of the heat treated material (REM).

Metalogrfska analiza je pokazala številne vključke. Prevladujejo znati vključki. Večji so sive barve in enakomerno razporejeni po osnovi, pri čemer opazimo ob površini ozek pas, kjer je večjih vključkov manj. Drobnejši vključki so rožnate barve in sestavljajo razpotegnjene nize. Prvi vključki so oksidi Al, drobnejši vključki pa so Ti(C,N).

Mehanske lastnosti materiala po konsolidaciji in toplotni obdelavi so slabše od predpisanih, kar pripisujemo velikemu številu vključkov.

Prelom je žilav, jamičast, v jamicah opazimo vključke.

Vodno atomiziran prah Ni-superzlitine je s stališča mehanskih lastnosti manj primeren za konsolidacijo, in postavlja se vprašanje, kako bi se ta material zaradi številnih vključkov obnašal v pogojih trajne obremenitve pri povišanih temperaturah.

7 Zahvala

Avtorji se zahvaljujejo Ministrstvu za znanost in tehnologijo za financiranje raziskave.

8 Literatura

- ¹ P. Donner, H.W. Vollmer: Metall 44, Heft 1, 1990, 33-40
- ² J. Beuers, E. Lange, M. Poniatowski: Metall 43, Heft 10, 1989, 963-967
- ³ W.R. Streck: Metall 43, Heft 11, 1989, 1099-1105
- ⁴ C.G. Levi: Metallurgical Transactions A, 19 A, 1988, 699-708
- ⁵ J. Rosler: Proceedings EUROMAT 89, 22.-24.11.1989, Aachen, 327-332
- ⁶ C. Hu, T.N.Baker: Materials science and Technology, vol.9, 1993, 48-56
- ⁷ M.Koizumi, M.Nishihara: Isostatic Pressing, Technology and Applications, Elsevier Applied Science, London, 1991, 20
- ⁸ M.Torkar, B.Šuštaršič: Železarski zbornik, 25, 1991, št.1, 97-103