

Mikrostrukturne značilnosti vodno atomiziranega prahu iz Ni-superzlitine

Matjaž Torkar, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana
B. Šuštaršič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana

Članek obravnava mikrostrukturne značilnosti vodno atomiziranega prahu iz Ni-superzlitine. Opravljena je bila sejnalna analiza vodno atomiziranega prahu pri treh različnih tlakih vode in linijska analiza preko dendritnih vej v posameznih granulacijah prahu. Napravljen je bil preizkus kompaktiranja s stiskanjem v hladnem.

1. UVOD

Razvoj klasičnih superzlitin na osnovi niklja se je ustavil, ko je količina faze γ' , ki služi za utrditev zlitine z izločanjem iz trdne raztopine, postala tako velika, da je zlitina po klasičnih postopkih vročega preoblikovanja postala praktično nepredelovalna in jo je bilo mogoče uporabiti le v litem stanju, to pa je bistveno omejilo področje njene uporabe.

Poznavanje procesov izločanja je pripeljalo do spoznanja, da je take zlitine mogoče pridobivati po postopkih metalurgije prahov, s čimer se lahko izognemo procesu vroče predelave zlitine z grobozrnato strjevalno strukturo in izločenimi karbidi po mejah zrn.

S postopkom atomizacije taline dosežemo mikrokristalinično stanje zlitine, ki jo nato s postopkom vročega izostatskega stiskanja (HIP) zgostimo do končne oblike brez vmesne vroče predelave¹⁻⁴.

Lastnosti zlitine lahko še izboljšamo s kontroliranim dodatkom različnih oksidov, ki služijo za disperzijsko utrjevanje zlitine⁵, v mešanico prahu pred kompaktiranjem.

Ti postopki so vezani na poglobljeno teoretično poznavanje procesov in dogajanj in zato zahtevajo dodatne raziskave^{6,7}. Hitro strjevanje omogoča doseganje mikrokristaliničnega ter v ekstremnih primerih celo amorfne stanja.

Odrplo se je področje intermetalnih spojin s posebnimi lastnostmi in številne nove zlitine z do sedaj nepoznanimi kombinacijami sestavnih elementov, kar omogoča mehansko legiranje.

2. Namen raziskave

Vodni atomizer in naprava za hladno (CIP) in vroče (HIP) izostatsko stiskanje, ki sta bila nabavljena v okviru preteklih paketov raziskovalne opreme RSS, sta omogočila, da so se na Metalurškem inštitutu ponovno pričele v preteklosti prekinjene raziskave na področju kovinskih prahov.

Poznano je, da vodna atomizacija ni ugodna za pridobivanje kovinskih prahov iz Ni-zlitin, ker te vsebujejo močno reaktivna elementa, kot sta Al in Ti, kar povzroči kontaminacijo prahu s kisikom.

V raziskavi smo želeli ugotoviti vpliv tehnoloških parametrov pri vodni atomizaciji na mikrostrukturne značilnosti atomiziranega prahu.

Poznavanje teh procesov je nujno potrebno, če želimo obvladati atomizacijo in kompaktiranje vodno atomiziranega prahu.

3. Eksperimentalni del

Izvršene so bile tri atomizacije zlitine Nimonic 80 A. S spreminjanjem tlaka vode za razprševanje smo iskali vpliv spremembe tlaka vode na zrnatost atomiziranega prahu. Napravili smo sejnalno analizo vodno atomiziranega prahu. Prah posamezne zrnatosti smo pregledali metalografsko in na rastrskem mikroskopu (REM) ter ugotavljali značilnosti oblike in mikrostrukture vodno atomiziranega prahu iz superzlitine.

Z elektronskim mikroanalizatorjem (MPA) smo napravili linijsko analizo preko dendritov in izmerili spremembe vsebnosti kroma, niklja, titana in aluminija.

Na izostatski stiskalnici (CIP) smo stisnili v hladnem prah zrnatosti pod $63 \mu\text{m}$ s tlakom 700 MPa in določili "zeleno" gostoto stisnjenega prahu.

4. Rezultati

4.1 Atomizacija

Napravljene so bile tri atomizacije zlitine Nimonic 80 A. Zlitina je bila pretaljena na zraku, po pretalitvi sta bila dodana Al in FeTi. Talina s temperaturo 1580°C

* Rokopis prejet: avgust 1991

** Originalno objavljeno: ŽZB 1991/3

je bila prelita v tundish, segret na 1240°C. Proces atomizacije je bil končan v 90 sekundah.

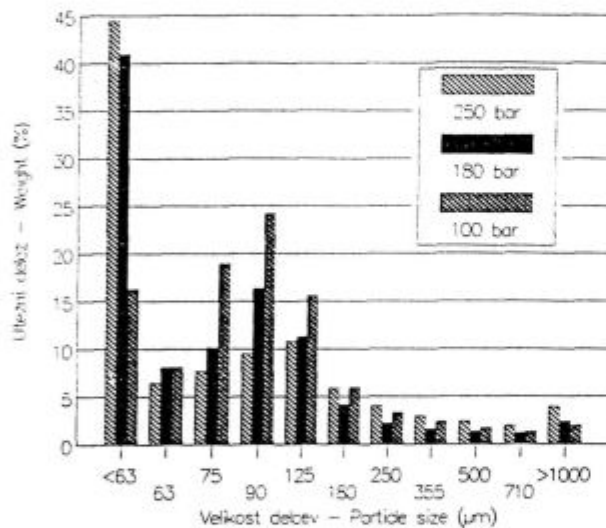
Atomizacijo smo izvedli pri treh tlakih vode: 100, 180 in 250 barov.

4.2 Sejalna analiza

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 odprtiniami od 1400 μm do 63 μm .

Sejalna analiza je pokazala, da se povprečna granulacija prahu spreminja v odvisnosti od tlaka vode. Z naraščajočim tlakom vode se povprečna zrnatost zmanjšuje.

Na diagramu na sliki 1 je prikazana sejalna analiza prahu pri treh tlakih vode. Z večanjem tlaka vode se povečuje delež zrn pod 63 μm , zmanjšuje pa se delež frakcij srednje velikosti.



Slika 1

Vpliv tlaka razpršilne vode na sejalno analizo prahu

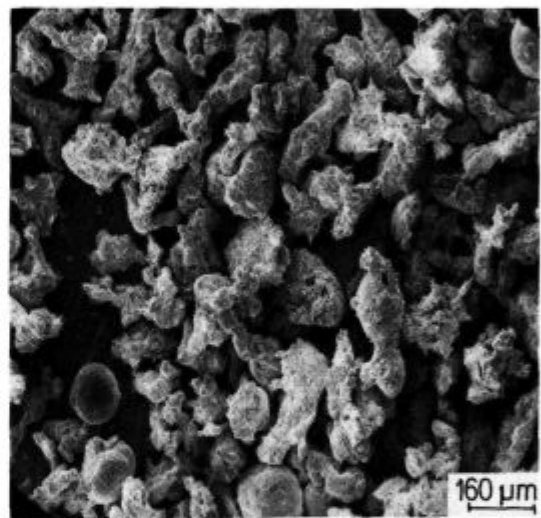
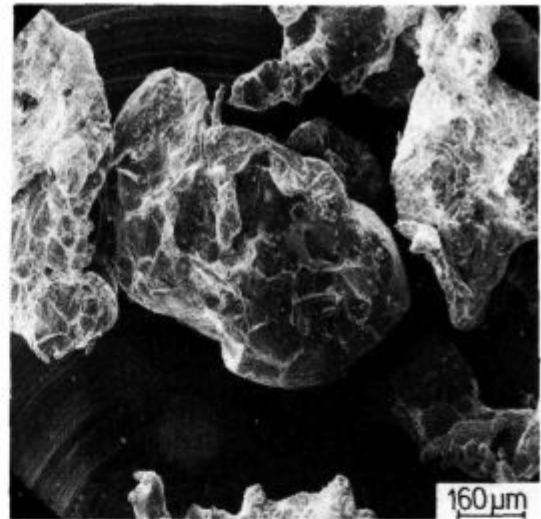
Figure 1

Influence of pressure of atomization water on the sieve analysis of powder

5. Metalografske preiskave

5.1 Rasterska mikroskopija

Na rastrskem mikroskopu smo pregledali morfologijo površine zrn po atomizaciji. Vodno atomiziran prah zlitine Nimonic 80 A je nepravilne oblike, delež zrn okrogle oblike je minimalen in jih je več le med najdrobnejšo frakcijo. Morfologija zrn z zrnatostjo med 355 in 500 μm je prikazana na sliki 2a. Vidi se, da so zrna nepravilne oblike z drobnimi okroglimi delci, prilepljenimi na površini. Poleg tega se pri



Slika 2

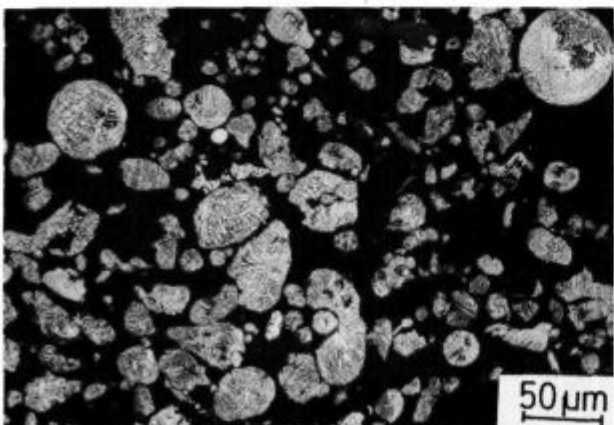
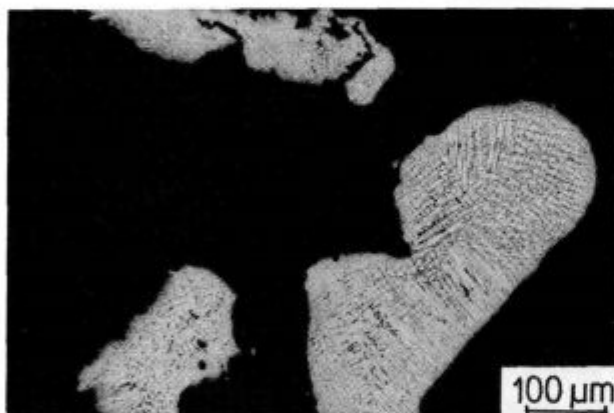
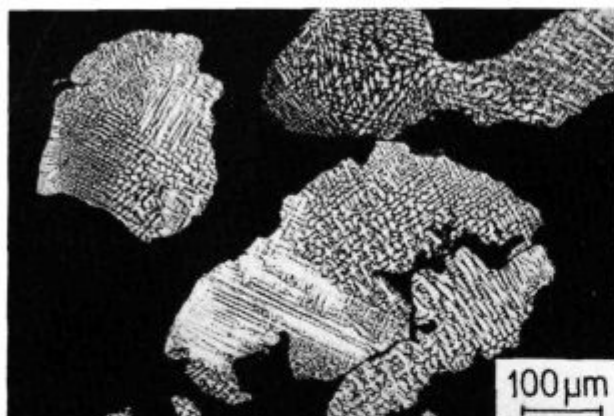
Morfologija prahu z zrnatostjo med 355 in 500 μm (a), med 125 in 180 μm (b) in pod 63 μm (c)

Figure 2

Morphology of powder: 355-500 μm (a), 125-180 μm (b), and minus 63 μm (c)

večji povečavi opazi tudi posamezne dendritne veje, ki segajo do površine.

Naslednja skupina zrn zrnatosti med 125 in 180 μm je prikazana na sliki 2b. Tudi ta zrna so nepravilne, povečini razpotegnjene oblike, kar je posledica razmer pri atomizaciji, ko vodni curek udarja ob talino pod določenim kotom.



Slika 3

Mikrostruktura prahu z zrnatostjo nad 1400 μm (a), med 125 in 180 μm (b) in pod 63 μm (c)

Figure 3

Morphology of powder: plus 1400 μm (a), 125-180 μm (b), and minus 63 μm (c)

Izgled zrn najdrobnejše zrnatosti pod 63 μm je prikazan na sliki 2c. Večina zrn je nepravilne oblike, vmes pa se opazi več okroglih delcev.

Po podatkih iz literature so zrna, ki niso okrogle oblike, bolj primerna za sintranje, ker stisnjen prah v hladnem doseže večjo "zeleno" trdnost, to je trnrost kompaktiranega in nesintranega surovca.

Za teoretično obdelavo procesa sintranja je gotovo enostavnejše, če je prah pravilne okrogle oblike, kot je na primer prah, dobljen s pomočjo plinske atomizacije. Pri okroglih delcih se lažje matematično formulira dogajanje pri stiskanju in sintranju. Na tem področju obstajajo številne teoretične rešitve, ki skušajo čim bolj nazorno ponazoriti proces sintranja in zgoščevanja⁸.

5.2 Metalografski pregled prahu

Slika o prahu ne bi bila popolna, če ne bi pregledali tudi njegovih mikrostrukturnih značilnosti.

Metalografski pregled mikrostrukture prašnih zrn različne zrnatosti je pokazal, da je mikrostruktura pri vseh dendritna. Zrn v amorfne stanju ni bilo opaziti.

Mikrostruktura prahu je prikazana na slikah 3a, b in c. Na vseh treh slikah je lepo vidna dendritna mikrostruktura. Z naraščajočo hitrostjo ohlajanja oziroma z manjšanjem velikosti prašnih zrn se manjšajo tudi dendriti in medendritna razdalja.

V literaturi je zaslediti vrsto empiričnih izrazov za odvisnost oddaljenosti sekundarnih dendritnih vej (DAS) od hitrosti ohlajanja. Le te so pri atomizaciji izredno velike, reda velikosti 10^4 do 10^6 K/s.

Seveda pa je eksperimentalno določanje hitrosti ohlajanja pri tako ekstremnih hitrostih praktično nemogoče izvesti.

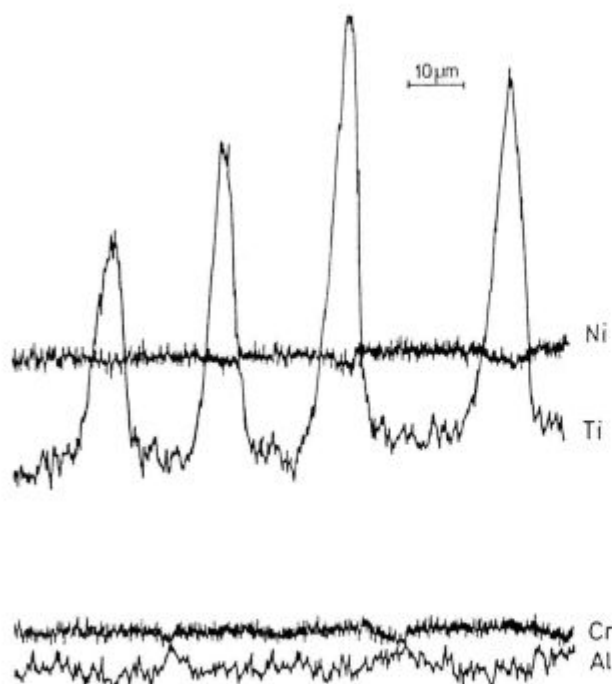
6. Linijska mikroanaliza

Na podlagi metalografskega pregleda mikrostrukture prahov z različno zrnatostjo smo se odločili, da bomo z linijsko analizo na elektronskem mikroanalizatorju (MPA) izmerili spremembe koncentracije Cr, Ni, Ti in Al v dendritih različne velikosti ter določili koeficiente izcejanja.

Meritve so pokazale, da se največje nihanje koncentracije pojavi pri Ti, Si in Mn, pri Al, Cr in Ni pa komaj opazno. Z manjšanjem oddaljenosti sekundarnih dendritnih vej, oziroma z manjšanjem velikosti zrn prahu, se zmanjšujejo tudi spremembe v koncentraciji Ti.

Spreminjanje koncentracije, ki jo pokaže linijska analiza, v strjeni kapljici, v zrnju večjem od 1400 μm , v zrnju velikosti nad 125 μm in v zrnju pod 63 μm , je prikazano na slikah 4, 5, 6 in 7.

Iz slik je razvidno, da se zmanjšuje razlika v koncentraciji Ti z zmanjševanjem dendritov, obenem pa se zmanjšuje tudi medsebojna oddaljenost izcej.

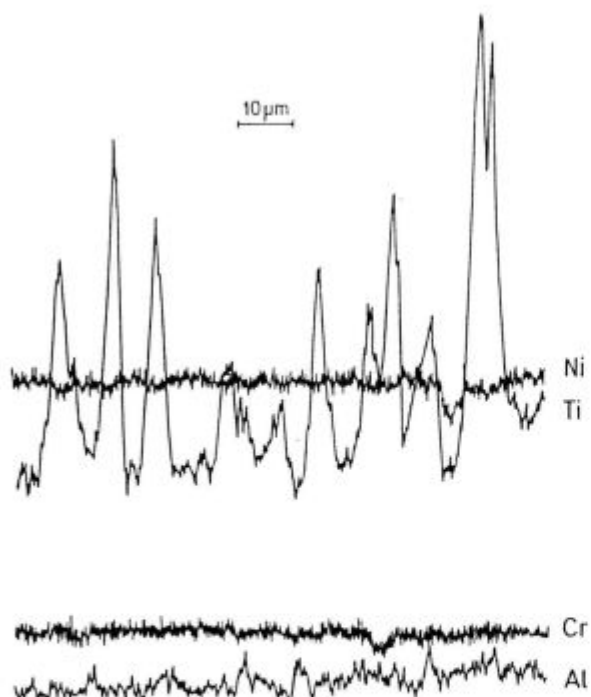


Slika 4

Linijška analiza preko sekundarnih dendritnih vej v strjeni kapljici

Figure 4

Line analysis across secondary dendrite branches in solidified droplet

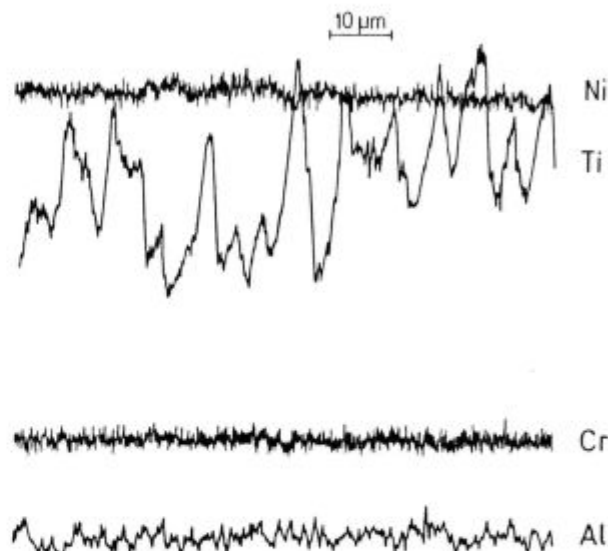


Slika 5

Linijška analiza v zrnju večjem od 1400 μm

Figure 5

Line analysis in the grain bigger than 1400 μm

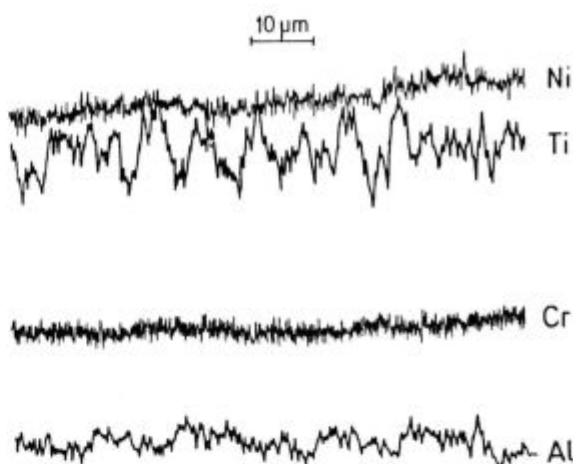


Slika 6

Linijška analiza v zrnju velikosti med 125 in 180 μm

Figure 6

Line analysis in the grain of 125-180 μm size



Slika 7

Linijška analiza v zrnju velikosti pod 63 μm

Figure 7

Line analysis in the grain smaller than 63 μm

Tabela 1: Izcejanje Ti v odvisnosti od zrnatosti prahu

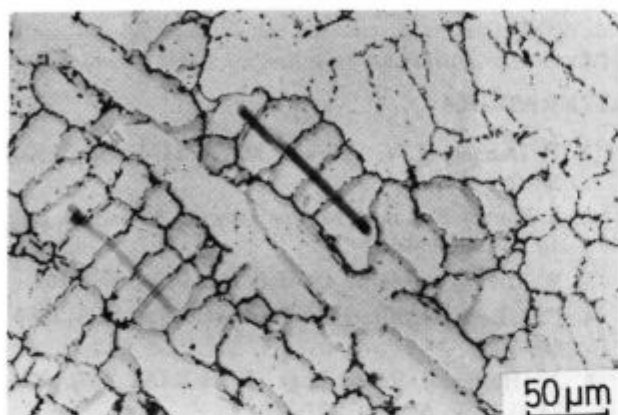
Velikost delcev (μm)	Koeficient izcejanja K_{Ti} $K_{Ti} = C_{max}/C_{min}$
kapljica	3,12
> 1400	2,87
125-180	2,02
< 63	1,31

V tabeli 1 je prikazan koeficient izcejanja, to je razmerje med največjo in najmanjšo koncentracijo Ti.

Koeficient se zmanjšuje z manjšanjem velikosti zrn prahu.

Sled kontaminacije, ki jo je pri linijski analizi preko dendritnih vej v strjeni kapljici napravil elektronski žarek, je prikazana zana na **sliki 8**.

Razporeditev elementov v dendritu na mestu linijske analize je prikazan na **sliki 9**. Iz slike je razvidno, da se izceje opazijo le pri Ti, Mn in Si.

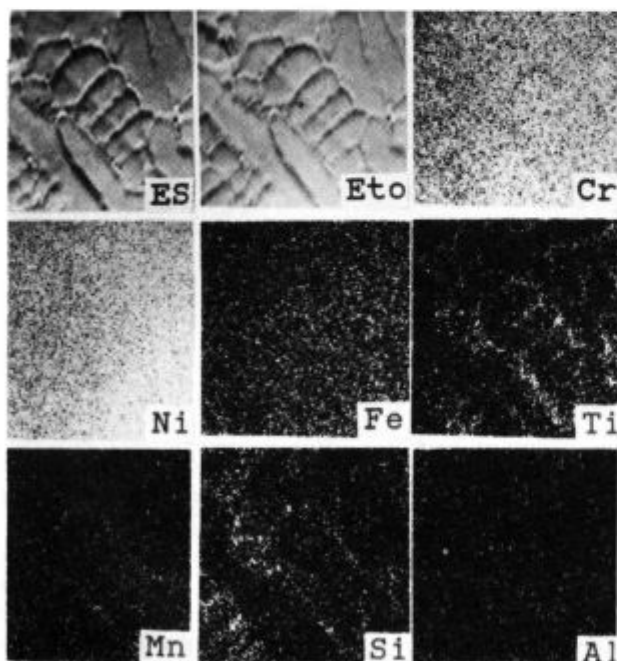


Slika 8

Sled kontaminacije z elektronskim žarkom pri linijski analizi v strjeni kapljici

Figure 8

Trace of contamination by electron beam in line analysis in the solidified droplet



Slika 9

Posnetek specifičnih x-žarkov na mestu linijske analize v strjeni kapljici

Figure 9

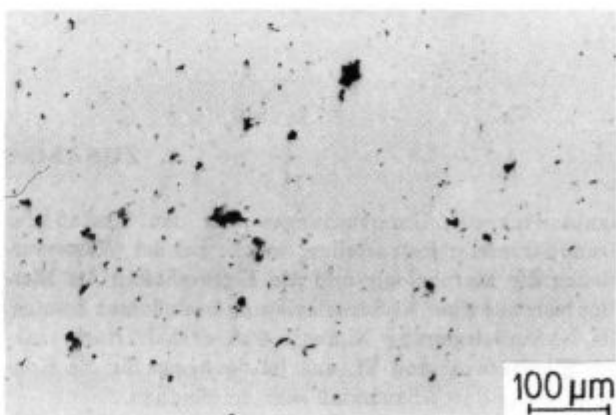
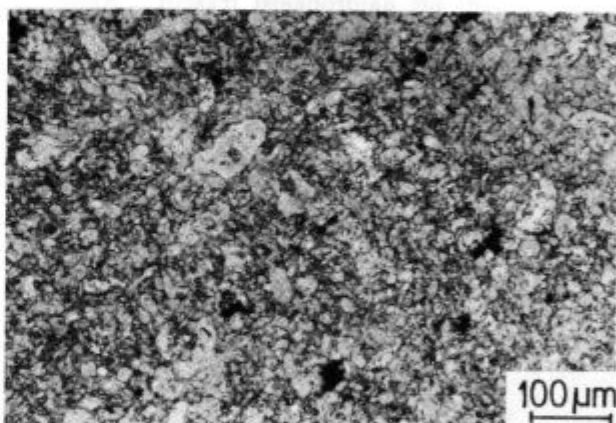
Specific x-ray picture on the line analysis trace in the solidified droplet

7. Preizkus kompaktiranja v hladnem

Pri kompaktiranju je glavna naloga čim bolj odpraviti poroznost in dobiti čim bolj kompakten material, primeren za nadaljno vročo predelavo.

Kompaktiranje v hladnem je lažje pri prahovih, ki imajo delce nepravilnih oblik. Taka oblika je značilna za delce, dobljene z vodno atomizacijo. Nasprotno pa pri plinski atomizaciji prevladuje sferična oblika delcev, ki težje dosežejo opaznejšo "zeleno" trdnost pri kompaktiranju v hladnem. Prah zrnatosti pod $63 \mu\text{m}$ smo kompaktirali v hladnem (CIP) na izostatski stiskalnici pri tlaku 700MPa in dobili gostoto surovcev med $5,87$ in $6,00 \text{g/cm}^3$, kar predstavlja okrog 72% teoretične gostote.

Metalografski izgled v hladnem kompaktiranega materiala je prikazan na **sliki 10a**, kjer se lepo vidi preostalo poroznost med kompaktiranimi delci (**slika 10b**). Popolnoma se lahko material zgosti le pri vročem izostatskem kompaktiranju, kar bo predmet prihodnjega raziskovanja.



Slika 10

Mikrostruktura vzorca po hladnem kompaktiranju (a) in preostala poroznost (b)

Figure 10

Microstructure of the sample after cold isostatic pressing (a), and the residual porosity (b)

8. ZAKLJUČKI

Glavni namen raziskave je bil predvsem ugotavljanje osnovnih parametrov, ki pri vodni atomizaciji lahko vplivajo na morfologijo ter lastnosti prahu.

Ker Ni-superzlitina Nimonic 80 A vsebuje močno reaktivna elementa Ti in Al, je nagnjenost zlitine k kontaminaciji s kisikom velika.

Na podlagi opravljene raziskave, ki zaradi odpiranja tega pri nas novega področja (vodna atomizacija) še ne omogoča globljih znanstvenih spoznanj, smo pridobili prve izkušnje, ki bodo dragocene pri nadaljnjem delu in načrtovanju raziskav. Čeprav je vodna atomizacija primerna predvsem za pridobivanje prahov iz brzoreznih in drugih jekel, smo zaradi spoznavanja procesov pri atomizaciji opravili tudi atomizacijo Ni-superzlitine.

Raziskava je pokazala, da je velikost delcev pri vodni atomizaciji precej odvisna od tlaka vode pri razprševanju. Z večanjem tlaka vode se povečuje delež drobnozrnate frakcije pod $63 \mu\text{m}$ v prahu.

Metalografske preiskave so pokazale, da je strjevanje dendritno tudi pri najdrobnejši frakciji. Amorfnih zrn ni bilo opaziti. Linijska analiza na elektronskem mikroanalizatorju je pokazala, da se oddaljenost sekundarnih dendritnih vej zmanjšuje z manjšanjem velikosti zrn. To je dokaz, da se pri zmanjšanju velikosti zrn ohlajevalna hitrost povečuje.

Preizkus kompaktiranja najdrobnejše frakcije v hladnem (CIP) na izostatski stiskalnici je pokazal, da je pri tlaku 700 MPa možno doseči 72% teoretične gostote.

O uporabnosti kompaktiranega materiala iz vodno atomiziranega prahu zaenkrat še ni mogoče govoriti, ker bodo v nadaljevanju raziskave opravljeni preizkusi vročega kompaktiranja (HIP) in nadaljnja vroča predelava tako zgoščenega materiala ter določene njegove lastnosti.

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. T.B. Gibbons: Proceedings EUROMAT 89, 22.-24.11.1989, Aachen, 315-325
7. G.W. Meetham: Proceedings EUROMAT 89, 22.-24.11.1989, Aachen, 305-314
8. S.V. Nair, J.K. Tien: Metallurgical Transactions A, 18 A, 1987, 97-107

ZUSAMMENFASSUNG

Hauptzweck der Untersuchungen war den Einfluß der Grundparameter festzustellen, welche bei der Wasserverdüsung die Morphologie und die Eigenschaften des Metallpulvers aus einer Ni-Superlegierung beeinflussen können. Die Ni-Superlegierung Nimonic 80A enthält stark reaktive Elemente Al und Ti, und ist deswegen für die Kontaminierung durch Sauerstoff sehr empfindlich.

Die Untersuchungen zeigten, daß die Teilchengröße bei der Wasserverdüsung von dem Wasserdruck bei der Verdüsung abhängig ist. Mit dem wachsenden Wasserdruck wächst der Anteil der feinen Fraktion unter $63 \mu\text{m}$. Die Kontaminierung von Metallpulver durch Sauerstoff wächst mit dem Verkleinern des Wasserdruckes für die Verdüsung.

Metallographische Untersuchungen zeigten, daß die Erstarrung auch bei den feinsten Pulverfraktionen dendritisch ist.

Linienanalyse am Elektronen mikroanalysator (MPA) zeigte, daß die Entfernung der Äste der Sekundärendriten beim Verkleinern von Pulverkorn kleiner wird, daß beweist aber, daß beim Verkleinern der Korngröße die Kühlgeschwindigkeit größer wird.

Die Messungen zeigten nur Titan Seigerungen die sich verkleinern mit dem Verkleinern von Pulverkorn.

Der Kompaktierungsversuch der kleinsten Fraktion im kalten Zustand (CIP) auf der isostatischen Presse zeigte, daß beim Druck von 700 MPa möglich ist 72% der theoretischen Dichte zu erreichen.

SUMMARY

The aim of the project was to determine the basic parameters which can influence the morphology and properties of the Ni-superalloy powder in water atomization.

Ni-superalloy Nimonic 80 A contains highly reactive elements Al and Ti and thus it is sensitive for the contamination by oxygen.

The investigation showed that the size of particles in water atomization depends on the pressure of atomization water. The increased water pressure increases the portion of fine powder below 63 μm . Contamination with oxygen

is higher with the reduced pressure of atomization water.

Metallographic tests revealed dendritic solidification even in the finest powder particles.

Line analysis by electron micro probe analyzer showed that spacing of secondary dendrite branches is reduced with the reduced particle size which proves the increased cooling rates in smaller particles.

Compacting test of the finest powder fraction in the cold isostatic press (CIP) showed that 72% of theoretical density can be achieved at the pressure of 700 MPa.