

# Indywidualny projekt kluczowy

## „Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle

### **ZB13. Opracowanie technologii przetwarzania stopów niklu z zastosowaniem modyfikowania nanocząstkami proszków**

Liderzy projektu: prof. dr hab. inż. Józef Śleziona  
dr hab. Krzysztof Kubiak, prof. P.Rz

#### **Jednostki realizujące zadanie:**

Politechnika Śląska  
Politechnika Rzeszowska  
Politechnika Warszawska

#### **Partner przemysłowy:**

WSK-PZL Rzeszów



## Partnerzy w zadaniu badawczym ZB.13

### Politechnika Śląska – partner wiodący

Przetopy wstępne, badanie skurczu odlewniczego

Analiza termiczna i kalorymetryczna stopów

Badania makro i mikrostruktury, mikroanaliza rentgenowska i analiza fazowa

Podstawowe badania wytrzymałościowe

### Politechnika Rzeszowska – koordynator projektu

Analizy składu chemicznego

Badania właściwości w podwyższonej temperaturze (pełzanie)

Wykonanie form odlewniczych na stanowisku laboratoryjnym

### Politechnika Warszawska – partner wiodący

Wykonanie form ceramicznych

Analiza mikrostruktury, analiza fazowa i mikroanalizy rentgenowska

## Program badań i wyniki uzyskane w 2009 roku

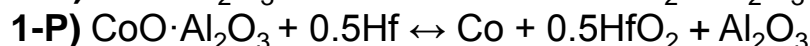
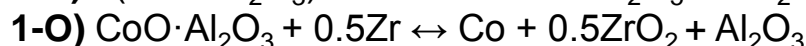
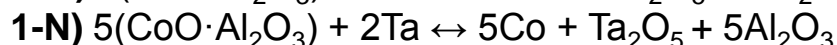
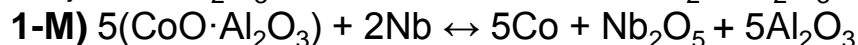
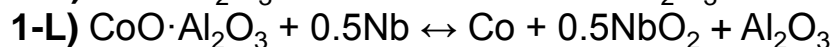
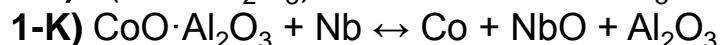
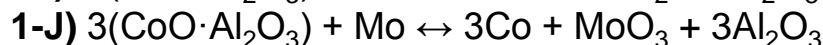
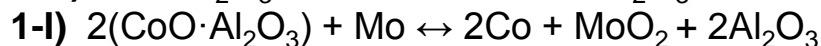
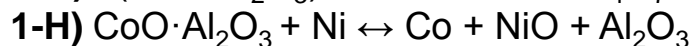
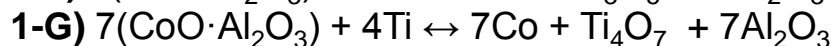
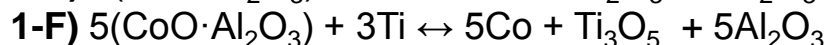
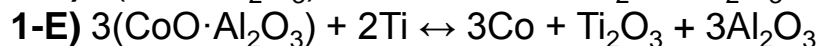
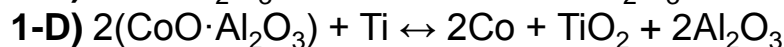
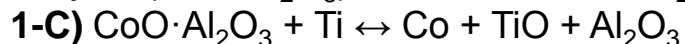
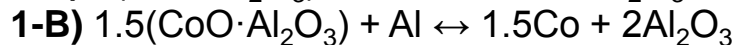
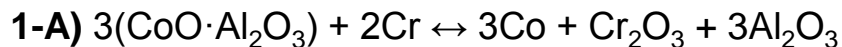
### Zadanie 2:

Lp. zadania	Nazwa podzadania badawczego	Planowany czas trwania	Wykonawca podzadania
2.1	Badania kalorymetryczne komponentów i mieszanin modyfikujących, w celu wyznaczenia charakterystyk termicznych. Dobór składu i wykonanie „pastylek” modyfikujących przy użyciu prasy hydraulicznej i prasy wysokotemperaturowej.	01. 2009r. do 12. 2009r.	Politechnika Śląska
2.2	Wykonanie analiz chemicznych przygotowanych preparatów.		Politechnika Śląska Politechnika Rzeszowska
2.3	Przeprowadzenie prób przetapiania stopów niklu w stanie wyjściowym i modyfikowanych z wykorzystaniem metody ex situ. Obiekt prób - piec próżniowy Baltzers.		Politechnika Śląska

## Zadanie 2:

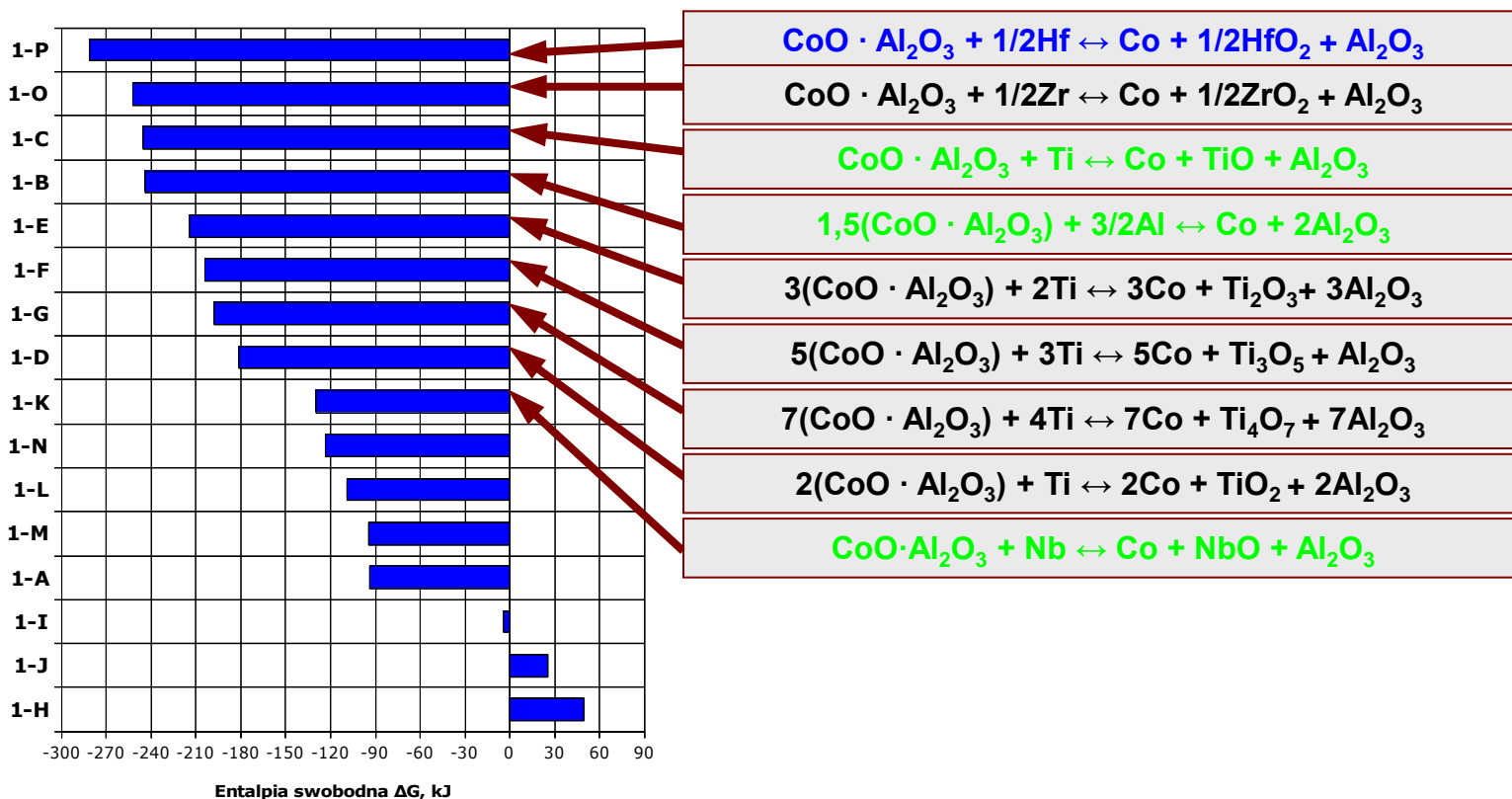
**Podzadanie 2.1: Badania kalorymetryczne komponentów i mieszanin modyfikujących, w celu wyznaczenia charakterystyk termicznych. Dobór składu i wykonanie „pastylek” modyfikujących przy użyciu prasy hydraulicznej i prasy wysokotemperaturowej**

**1. Wykonano serię obliczeń zmian entalpii swobodnej reakcji glinianu kobaltu  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  z 9 podstawowymi składnikami stopów niklu: **Cr, Al, Ti, Ni, Mo, Nb, Ta, Zr, Hf** oraz **Si, Mg, Fe, La, Ce****



## Zadanie 2:

Podzadanie 2.1: Badania kalorymetryczne komponentów i mieszanin modyfikujących, w celu wyznaczenia charakterystyk termicznych. Dobór składu i wykonanie „pastylek” modyfikujących przy użyciu prasy hydraulicznej i prasy wysokotemperaturowej

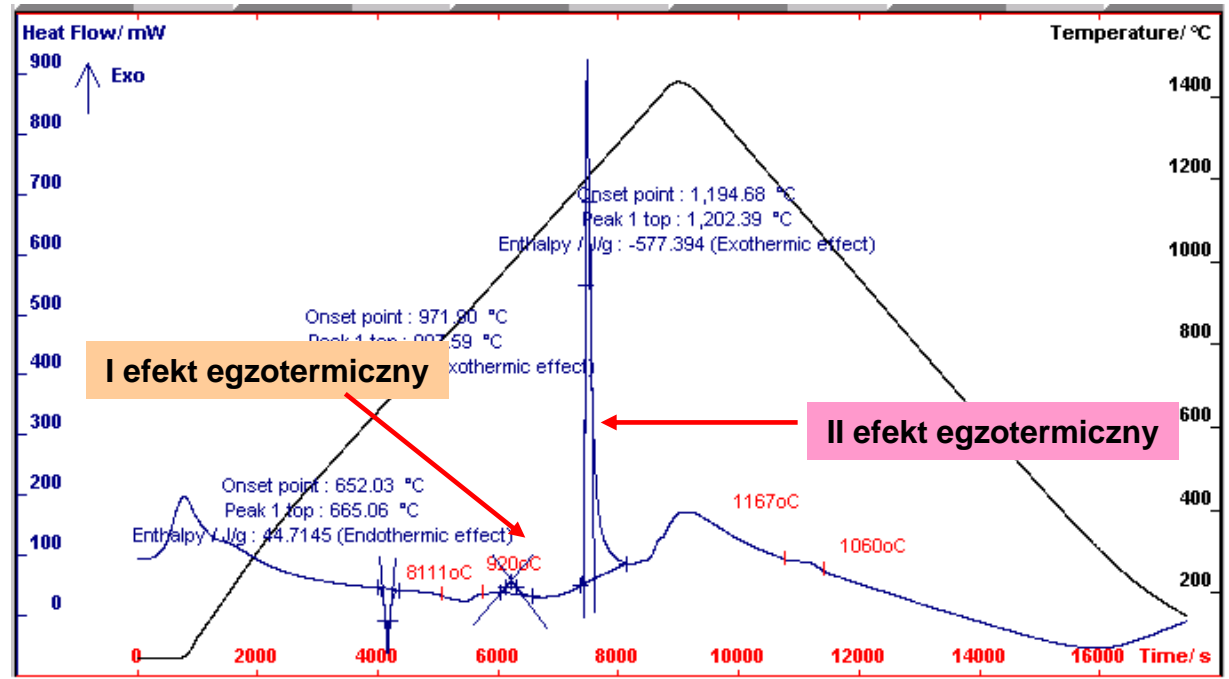


## Zadanie 2:

Podzadanie 2.1: Badania kalorymetryczne komponentów i mieszanin modyfikujących, w celu wyznaczenia charakterystyk termicznych. Dobór składu i wykonanie „pastylek” modyfikujących przy użyciu prasy hydraulicznej i prasy wysokotemperaturowej

### Analiza kalorymetryczna - $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ + proszek Al

Pastyłki modyfikujące





## Zadanie 2:

**Podzadanie 2.1: Badania kalorymetryczne komponentów i mieszanin modyfikujących, w celu wyznaczenia charakterystyk termicznych. Dobór składu i wykonanie „pastylek” modyfikujących przy użyciu prasy hydraulicznej i prasy wysokotemperaturowej**

**Analiza kalorymetryczna DSC** umożliwia bardziej dokładną analizę krzepnięcia osnowy oraz przemian i procesów wydzieleniowych w stanie stałym.

**Wykresy DSC** umożliwiają wyznaczenie ciepła zachodzących przemian oraz obserwację przemian fazowych podczas nagrzewania i topnienia.

**Wykresy DSC wskazują** na wydzielanie się pierwotnych faz międzymetalicznych, lub węglików, które mogą stanowić podkładki do zarodkowania i wzrostu kryształów osnowy.

**Zaproponowano** następujące zawartości pierwiastków metalicznych w mieszaninach modyfikujących, dla których zmiana entalpii swobodnej rokuje powodzenie podczas zabiegu modyfikowania:

1. 10% (CoO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 20% proszek Al + 75% mączka cyrkonowa + 5% krzemionka koloidalna (spoiwo)
2. 10% (CoO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 10% proszek Al. + 10% proszek Ti + 65% 75% mączka cyrkonowa + 5% krzemionka koloidalna (spoiwo).
3. 10% (CoO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 10% Hf (proszek) + 75% mączka cyrkonowa + 5% krzemionka koloidalna (spoiwo)
4. 20% (CoO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 10% miszmetal (wiórki) + 65% 75% mączka cyrkonowa + 5% krzemionka koloidalna (spoiwo).



## **Zadanie 2:**

### **2.2. Wykonanie analiz chemicznych przygotowanych preparatów,**

**W ramach podzadania wykonano:**

- 1. Ocenę wpływu czterokrotnego przetopu wlewków „master heat” ze stopów IN-713C, IN-100 i MAR-247 na zmiany składu chemicznego.**
- 2. Analizę ATD po każdorazowym przetopie.**
- 3. Badania makro- i mikrostruktury próbek po kolejnych przetopach.**
- 4. Mikroanalizę składu chemicznego osnowy i innych składników fazowych po każdym przetopie.**
- 5. Zgromadzone wymagana ilość odpadów poprodukcyjnych (odlewy wadliwe, układy wlewowe) do badań nad wpływem przetapiania na zmianę składu chemicznego i struktury odlewów.**
- 6. Przygotowano formy ceramiczne do dalszych badań.**

## Zadanie 2:

**2.3. Przeprowadzenie prób przetapiania stopów niklu w stanie wyjściowym i modyfikowanych.  
Obiekt prób - piec próżniowy Baltzers.**

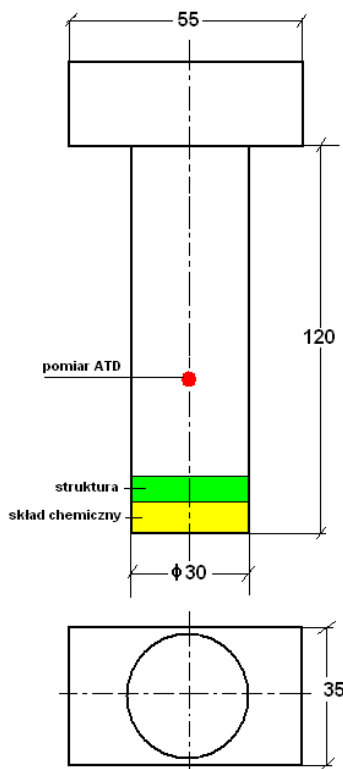
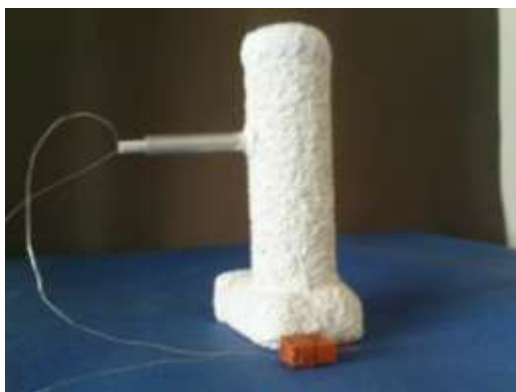
**Szczególnie istotnym problemem jest zagospodarowanie odpadów poprodukcyjnych (braki, elementy układów wlewowych itp.).  
Ponowne użycie stopów może bowiem wymagać uzupełnienia niektórych dodatków oraz zabiegu modyfikowania, w celu uszlachetnienia stopu.**

**Dlatego głównym celem badań było udzielenie odpowiedzi na pytanie:**

**W jakim stopniu przetapianie odlewów i odpadów poprodukcyjnych wpływa na zmianę składu chemicznego i mikrostrukturę wybranych nadstopów niklu, w szczególności dodatków stopowych o małej zawartości?**

## Zadanie 2:

**2.3. Przeprowadzenie prób przetapiania stopów niklu w stanie wyjściowym i modyfikowanych.  
Obiekt prób - piec próżniowy Baltzers.**



Wytopy prowadzono w indukcyjnym piecu typu VSG-02 (firmy Baltzers), w tyglu z  $Al_2O_3$ .

Masa wsadu – 1,2 kg (masa odlewu 0,8kg). Po pobraniu próbek na skład chemiczny i badania struktury, odlew ponownie przetapiano. Przeprowadzono 4 przetopy.

Formy, przed umieszczeniem w komorze pieca podgrzewano do  $750^{\circ}C$ .

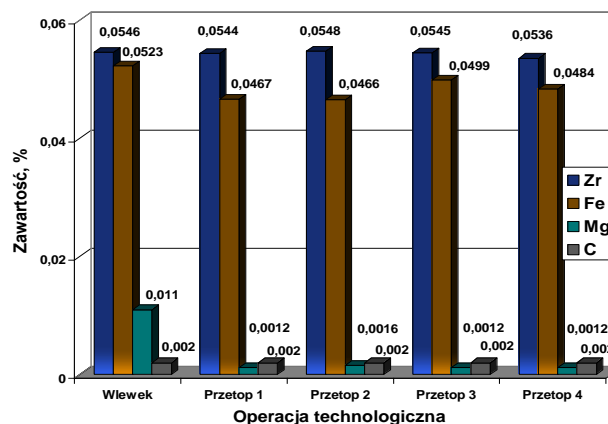
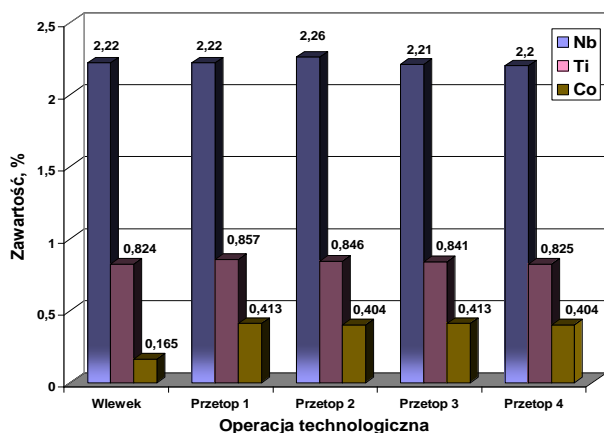
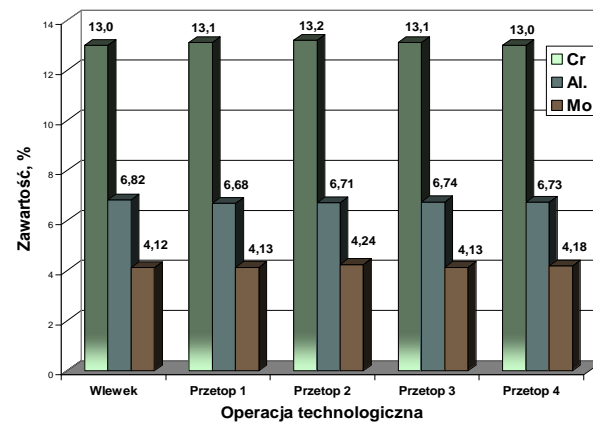
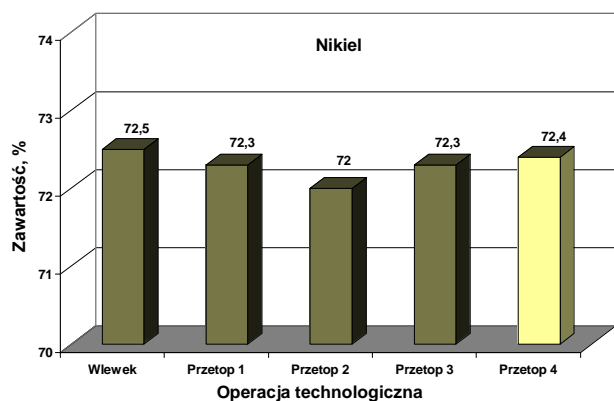
Temperaturę ciekłego metalu oraz temperaturę formy ceramicznej kontrolowano termoelementem zanurzeniowym Pt-PtRh10.

Temperatura odlewania stopu do formy wynosiła około  $1480^{\circ}C$ .

## Zadanie 2:

2.3. Przeprowadzenie prób przetapiania stopów niklu w stanie wyjściowym i modyfikowanych.  
Obiekt prób - piec próżniowy Baltzers -

### Przykład wyników badań dla stopu IN-713C



**Zadanie 13:” Opracowanie technologii przetapiania stopów niklu z zastosowaniem modyfikowania nanocząstkami ”**

## Zadanie 2:

2.3. Przeprowadzenie prób przetapiania stopów niklu w stanie wyjściowym i modyfikowanych.  
Obiekt prób - piec próżniowy Baltzers -

### Przykład wyników badań dla stopu MAR-247

Wyjściowa – „master heat”



Przetop 1



Przetop 2



Przetop 3



Przetop 4

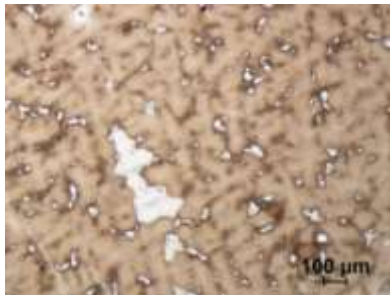


## Zadanie 2:

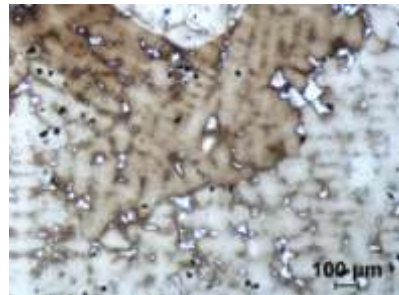
2.3. Przeprowadzenie prób przetapiania stopów niklu w stanie wyjściowym i modyfikowanych.  
Obiekt prób - piec próżniowy Baltzers -

### Przykład wyników badań mikrostruktury dla stopu IN-100

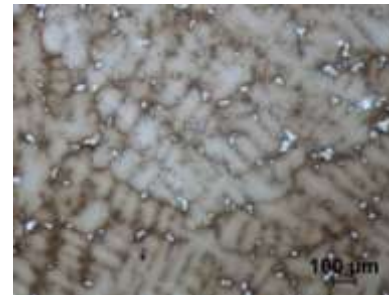
Przetop 1



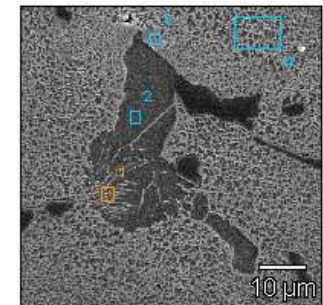
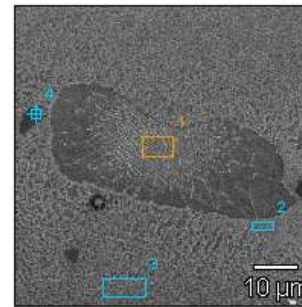
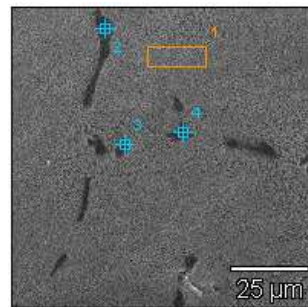
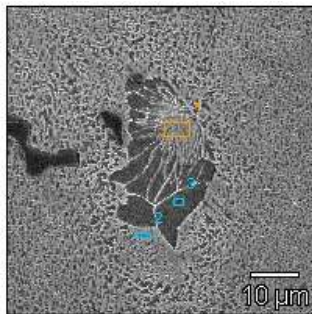
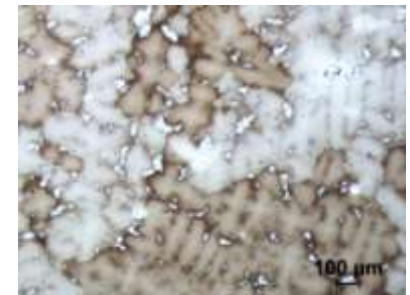
Przetop 2



Przetop 3

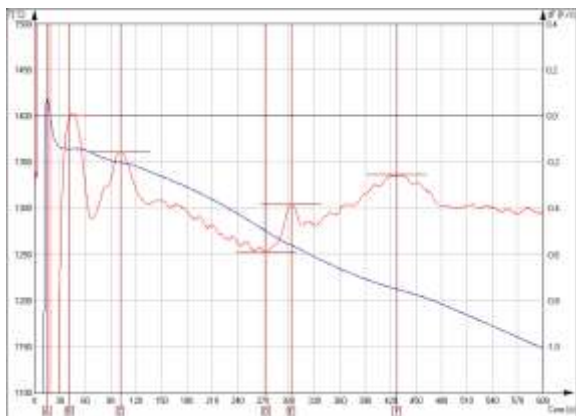


Przetop 4



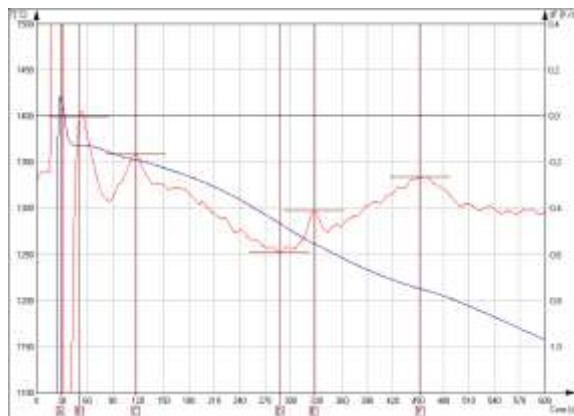
## Wyniki analizy ATD dla stopu MAR-247

Przetop 1



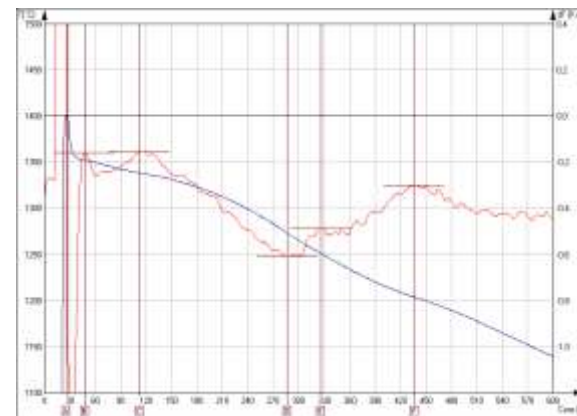
$T_{\max}$ [A]	15,0 [s]	1418,4 [°C]
$T_{\text{lik}}$ [B]	42,0 [s]	1364,4 [°C]
$T_{\text{Eut}}$ [C]	101,5 [s]	1349,8 [°C]
$T_{\text{sol}}$ [D]	274,0 [s]	1274,6 [°C]
$T_{\text{pst}}$ [E]	303,0 [s]	1259,8 [°C]
$T_{\text{pst}}$ [F]	428,0 [s]	1212,3 [°C]

Przetop 2



$T_{\max}$ [A]	28,5 [s]	1420,6 [°C]
$T_{\text{lik}}$ [B]	51,0 [s]	1367,8 [°C]
$T_{\text{Eut}}$ [C]	101,5 [s]	1352,4 [°C]
$T_{\text{sol}}$ [D]	288,0 [s]	1283,2 [°C]
$T_{\text{pst}}$ [E]	327,0 [s]	1262,0 [°C]
$T_{\text{pst}}$ [F]	453,0 [s]	1212,7 [°C]

Przetop 3



$T_{\max}$ [A]	26,0 [s]	1401,5 [°C]
$T_{\text{lik}}$ [B]	47,5 [s]	1352,2 [°C]
$T_{\text{Eut}}$ [C]	112,5 [s]	1338,2 [°C]
$T_{\text{sol}}$ [D]	286,0 [s]	1273,2 [°C]
$T_{\text{pst}}$ [E]	327,0 [s]	1250,8 [°C]
$T_{\text{pst}}$ [F]	436,0 [s]	1203,8 [°C]



## Podsumowanie

### Stop IN-713C

1. Kolejne przetopy nie wpływają istotnie na zmianę składu chemicznego.
2. Nieznacznemu obniżeniu (zgarowi) ulega jedynie zawartość Al.
3. Potwierdzają to wyniki analizy termicznej ATD (stabilizacja  $T_{lik}$ ,  $T_{Eut}$ ,  $T_{sol}$  i  $T_{pst}$ ).

### Stop MAR-247

1. Kolejne przetopy wpływają na zmianę składu chemicznego.
2. Obniżeniu (zgarowi) ulegają Cr, Ta, Hf, a zwłaszcza **C!**
3. Potwierdzają to wyniki analizy termicznej ATD. Widoczne obniżenie wartości  $T_{lik}$ ,  $T_{Eut}$ ,  $T_{sol}$  i  $T_{pst}$ , zwłaszcza po 3 i 4 przetopie.

### Stop IN-100

1. Kolejne przetopy nie wpływają istotnie na zmianę składu chemicznego.
2. Nieznacznemu obniżeniu (zgarowi) ulegają Al, Ti, a zwłaszcza **C!**
3. Potwierdzają to wyniki analizy termicznej ATD. Nieznaczne zmiany temperatury  $T_{lik}$ ,  $T_{Eut}$  i  $T_{sol}$ .

Należy ustalić przyczyny znacznych różnic w wynikach analizy składu chemicznego stopów przede wszystkim zawartości: Co!, C i Si, w porównaniu do danych zawartych w atestach.



## Prace magisterskie

**Politechnika Śląska**  
**Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii,**  
**Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Franciszek Binczyk**

1. **Damian Broda** : „Wpływ modyfikacji i intensywności stygnięcia na twardość odlewów oraz mikrotwardość składników fazowych stopu IN-713C”, obrona 25. 06. 2009r
2. **Marcin Milewski**: „Wpływ modyfikacji i intensywności stygnięcia na mikrostrukturę nadstopu niklu IN-713C”, obrona 25. 06. 2009r
3. **Paweł Gradoń**: „Obliczenia termodynamiczne i pomiary kalorymetryczne w układach: modyfikator -składniki nadstopu niklu IN-713C” , obrona 25. 06. 2009
4. **Małgorzata Czyżo**: Wpływ modyfikowania i intensywności stygnięcia na makrostrukturę odlewów ze stopu IN-713C”, obrona 24.06. 2009r



## Publikacje i referaty

### 50 Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Krzepnięcie i Krystalizacja Metali” Kielce – Cedzyna, 09. 2009r

1. F. Binczyk, J. Śleziona, A. Kościelna: **Effect of modification and cooling rate on the microstructure of IN-713C alloy**, Archives of Foundry Engineering, vol. 9, Issue 4, 2009r.,
2. F. Binczyk, J. Śleziona: **Macro- and microhardness of IN-713C nickel superalloy constituents**, Archives of Foundry Engineering, vol. 9, Issue 4, 2009r.

## Plan badań na 2010 rok

### Zadanie 3:

L.p. zadania	Nazwa podzadania badawczego	Planowany czas trwania	Wykonawca podzadania
3.1	Dobór substratów do wytworzenia modyfikatorów w reakcjach „in situ”.	01. 2010r. do 12. 2010r.	Politechnika Śląska
3.2	Opracowanie procesu technologicznego wytwarzania nanocząsteczkowych modyfikatorów w reakcjach in situ (SHSB) w ciekłym stopie Ni. Piec indukcyjny Leybold.		Politechnika Śląska
3.3	Wykonanie odlewów próbnych. Badania składu chemicznego odlewów oraz mikroanalizy rentgenowskiej.		Politechnika Śląska Politechnika Rzeszowska Politechnika Warszawska



## Plan badań na 2010 rok

### Zadanie 3:

#### 3.1. Dobór substratów do wytworzenia modyfikatorów w reakcjach „in situ”.

W ramach podzadania przewiduje się:

- Przebadanie wytypowanych mieszanin modyfikujących, zawierających takie pierwiastki jak Hf, Nb, La i Ce oraz Mg z punktu widzenia ich reaktywności z wytypowanymi stopami.
- Wykonanie badań kalorymetrycznych mieszanin (wyznaczenie charakterystycznych temperatur jak i efektów cieplnych)
- Oznaczenie składu fazowego i mikrostruktury uzyskanych odlewów po zabiegu modyfikowania



## Plan badań na 2010 rok

### Zadanie 3:

#### 3.2. Opracowanie procesu technologicznego wytwarzania nanocząsteczkowych modyfikatorów w reakcjach in situ (SHSB) w ciekłym stopie Ni. Piec indukcyjny Leybold.

W ramach podzadania przewiduje się:

- Przygotowanie wlewków z odpadów produkcyjnych, uszlachetnionych wytypowanymi dodatkami stopowymi,
- Badania składu fazowego i mikrostruktury uzyskanych odlewów po zabiegu modyfikowania
- Ustalenie procedury technologicznej wprowadzania dodatków stopowych oraz modyfikowania



## Plan badań na 2010 rok

### Zadanie 3:

#### 3.3. Wykonanie odlewów próbnych. Badania składu chemicznego odlewów oraz mikroanalizy rentgenowskiej.

W ramach podzadania przewiduje się:

- opracowanie kształtu odlewu próbnego, w celu umożliwienia sprawdzenia wpływu warunków prowadzenia procesu na właściwości stopów,
- przygotowanie wlewków z odpadów poprodukcyjnych, uszlachetnionych wytypowanymi dodatkami stopowymi,
- wytypowanie odlewów rzeczywistych,
- przeprowadzenie wytopów w Politechnice Śląskiej i Politechnice Rzeszowskiej.
- Badania składu fazowego i mikrostruktury uzyskanych odlewów po zabiegu modyfikowania



## Tematy prac dyplomowych na studia stacjonarne I stopnia, Rok III, semestr 5 (2010/2011)

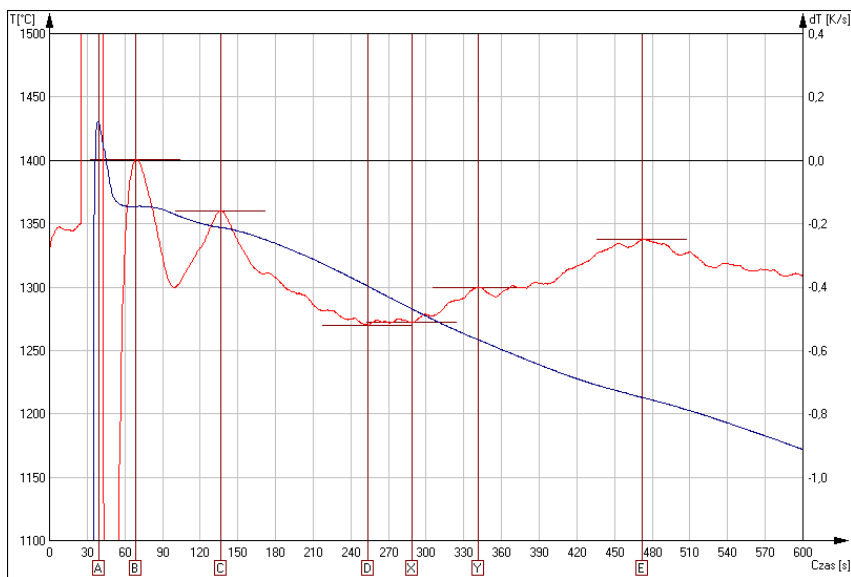
- 1. Wpływ temperatury odlewania oraz intensywności stygnięcia na efekt modyfikowania odlewów ze stopu IN-713C
- Dyplomant: Przemysław Ochęduszko
- Promotor: prof. dr hab. inż. Franciszek Binczyk.
- 2. Wpływ wielokrotnego przetopu wlewków wsadowych oraz odpadów poprodukcyjnych na skład chemiczny i mikrostrukturę stopów IN-713C oraz MAR-247.
- Dyplomant: Grzegorz Bok,
- Promotor: prof. dr hab. inż. Franciszek Binczyk.

## Wnioski z wizyt studyjnych w WSK - PZL Rzeszów i w Politechnice Rzeszowskiej

Równoległe z badaniami w ramach Projektu Kluczowego przeprowadzono kilkanaście analiz termicznych metodą ATD dla stopów objętych projektem kluczowym , tj. IN-713C, IN-100 i MAR-247) oraz innych, np.. MAR-M509,DS.-1000, CMSX-4 i RENE-77.

Uzyskane wykresy analizy ATD wskazują na pewne nieprawidłowości w procesie krystalizacji, świadczące o wydzielaniu się niskotopliwych eutektyk i niepożądanych wtrąceń niemetalicznych.

Wykres analizy termicznej ATD wytopu MAR-247 7V2128 (18.11.2009)



$T_{\max}$ [A]	40,0 [s]	1429,0 [°C]
$T_{\text{lik}}$ [B]	70,0 [s]	1364,0 [°C]
$T_E$ [C]	137,0 [s]	1347,0 [°C]
$T_{\text{sol}}$ [D]	254,0 [s]	1301,0 [°C]
$T_{\text{sol-2}}$ [X]	289,0 [s]	1283,0 [°C]
$T_{\text{pst-}}$ [Y]	342,0 [s]	1259,0 [°C]
$T_{\text{ps-2}}$ [E]	472,0 [s]	1213,0 [°C]

$$\Delta t = 35s$$



## Proponowane zmiany w programie badań

**Dotychczasowe wyniki skłaniają do wprowadzenia pewnych zmian w programie badań na lata 2010 i 2011.**

- 1. Analiza możliwości wprowadzenia kontroli wlewków „master heat” w warunkach odlewni WSK-Rzeszów, co będzie związane z adaptacją pieca próżniowego.**
- 2. Wykresy ATD będą elementem pomocniczym w ustaleniu właściwych parametrów odlewania i ocenie przyczyn następujących, bardzo istotnych wad odlewniczych:**
  - właściwa temperatura odlewania dla określonego stopu przyczyni się do minimalizacji skurczu, naprężeń odlewniczych, a tym samym pęknięć, porowatości skurczowej (mniej gazów) oraz poprawi jakość odlewów (niedolewy itp.),**
  - wpływ jakości wlewków „master heat” na skłonność do występowania w odlewach takich wad, jak: wtrącenia niemetaliczne, porowatości gazowe, (zadanie 3.3).**
- 3. W zamierzeniach będą prowadzone badania pod kątem wykorzystania wykresów ATD do oceny właściwości mechanicznych i czystości stopów.**

**Uwaga:**

**Temperatura  $T_{lik}$  dla poszczególnych stopów niklu i kobaltu jest inna:**

- dla IN-713C, wynosi około 1340°C,**
- dla IN-100, wynosi około 1320°C,**
- dla MAR-247, wynosi ponad 1365°C,**
- dla DS.-1000, prawie 1390°C,**
- dla CMSX, około 1380°C**



**Badania realizowane w ramach Projektu Nr POIG.0101.02-00-015/08 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka ( POIG ). Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.**

**Financial support of Structural Funds in the Operational Programme - Innovative Economy (IE OP) financed from the European Regional Development Fund - Project No POIG.0101.02-00-015/08 is gratefully acknowledged**