

# METALURŠKE ZAKONITOSTI VAKUUMSKE OBDELAVE ZLITIN NA OSNOVI NIKLJA

Dr. Blaženko Koroušić, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 61111 Ljubljana

## METALLURGICAL FUNDAMETALS OF VACUUM TREATMENT OF NICKEL BASED ALLOYS

### ABSTRACT

The continuously growing demand for better quality of special alloys (super-alloys) regarding cleanliness, low content of undesired gasses and traces elements as well as narrow analytical limits force the metallurgist to improve the existing and to develop new technologies.

By production of sophisticated alloys, such as nickel based superalloys, very high degree of cleanliness and structural homogeneity is necessary. This is achieved today with different vacuum melting process as vacuum induction melting (VIM).

VIM-technology is indispensable for manufacture of superalloys, which must be melted under vacuum because of their reactivity with atmospheric oxygen and nitrogen. The process is suitable for the production of high purity metals and alloys under oxygen free atmosphere. This limits the formation of non-metallic oxide inclusion. The removal of undesirable volatile elements, such as Sb, Te, Se, Bi, Pb in the vacuum induction furnace is of considerable practical importance. These elements must be held to very low concentration to avoid the risk of premature part failure, such as jet engine parts.

### POVZETEK

Naraščajoče zahteve po boljši kvaliteti specialnih zlitin (superzlitin) glede čistote, nižje vsebnosti nezaželenih plinov in spremljajočih elementov, kakor tudi ožjih analitskih mej, sili metalurge, da izboljšujejo obstoječe tehnologije in razvijajo nove.

Pri izdelavi zahtevnih zlitin, kot so tiste na osnovi niklja, so zahteve po čistoti in strukturni homogenosti izredno ostre. To je danes mogoče doseči le z uporabo različnih vakuumskih talilnih postopkov v vakuumski indukcijski peči (VIM).

VIM-tehnologija je nujno potrebna pri super zlitinah, ki se lahko izdelujejo le pod vakuumom zaradi njihove reaktivnosti s kisikom in dušikom iz zraka. Proces je zelo primeren za proizvodnjo zelo čistih kovin in zlitin v odsotnosti od kisika v atmosferi. Vakuum onemogoča tvorbo nekovinskih vključkov. Odstranjevanje nezaželenih, lahko izparljivih elementov, kot so: Sb, Re, Se, Bi, Pb ima v vakuumski indukcijski peči velik praktični pomen. Vsebnost teh elementov mora biti čim nižja, ker se tako zniža riziko za poškodbe vitalnih delov, kot so npr. elementi za reaktivne motorje.

## 1 UVOD

Uporaba vakuuma pri izdelavi kovinskih materialov, zlasti zlitin železa, je že dalj časa znana. V začetku razvoja vakuumske tehnologije je bil namen metalurgov, da pri znižanem tlaku "pospešijo" reakcijo odstranjevanja vodika iz taline in šele kasneje je postalo jasno, da lahko z vakuumsko obdelavo povečamo tudi hitrost drugih reakcij, tvorbo CO (razogljčenje), odpravo nekovinskih vključkov in drugo.

Vakuumska tehnologija se je začela uporabljati pri izdelavi specialnih zlitin na osnovi niklja med II. svetovno vojno s razvojem zlitin za delo pri visokih temperaturah (razvoj reaktivnih letal v Nemčiji in Veliki Britaniji). Raziskave s taljenjem specialnih zlitin na osnovi

Ni + Cr (Nimonic, Inconel, Udimet) so pokazale, da prisotne elemente Ti in Al (ki močno prispevajo k povečanju trajnosti mehanskih lastnosti pri temperaturah nad 800°C) ni mogoče kontrolirati v prisotnosti zračne atmosfere. Celotni razvoj se je usmeril v vakuumsko taljenje in vlivanje, kar je bistveno prispevalo k nadaljnjem razvoju letalske in vojaške tehnike. Uporabne temperature so se prvič približale magični meji 1000°C.

Celotni nadaljnji razvoj je zaznamovan s to revolucionarno spremembo tehnološke smeri in kasnejši skoki (odkrite usmerjene kristalizacije, vodno hlajene lopatice, ...) so bili le biseri v nizu razvojnih možnosti, ki so se odprli z uporabo vakuuma.

## 2 POTEK REAKCIJ IN PRENOS SNOVI V VAKUUMU

Uporaba vakuuma v metalurški praksi sloni na reakcijah, ki so odvisne od tlaka, kot je odprava vodika, kombinirana reakcija razogljčenja (odprava ogljika) in dezoksidacija (odprava kisika) ter reakcija razdušičenja taline (odprava dušika). Osnova teh reakcij je tki. SIEVERTSOV ZAKON:

$$X_2 = [X] \quad (1)$$

oziroma njegova termodinamična interpretacija:

$$a_X = k_X \sqrt{p_{X_2}}, \quad (2)$$

kjer pomeni:  $X_2$  = plinska faza ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ )

$a_X$  = aktivnost raztopljene snovi v talini (H, N, O)

$k_X$  = konstanta, odvisna od temperature, pogosto tudi od sestave taline

Za tekoči nikelj veljajo pri temperaturi 1500°C naslednje vrednosti /1/:

$$a_{[H]} = 0,0038 \sqrt{p_{H_2}} \quad (3)$$

$$a_{[N]} = 0,0013 \sqrt{p_{N_2}} \quad (4)$$

$$a_{[O]} = 140 \sqrt{p_{O_2}} \quad (5)$$

Maksimalna vsebnost kisika v Ni-zlitinah je omejena s tvorbo oksidov. V čistem niklju, ki ga talimo na zraku, bo v kratkem času prišlo do tvorbe oksida po reakciji:



za katero termodinamična analiza pokaže, da je maksimalna topnost kisika določena z enačbo /2-6/:

$$\log [\%O]_{\max} = \frac{10270}{T} + 5,40 \quad (7)$$

kar pomeni, da je pri  $T = 1500^{\circ}\text{C}$ :

$$[\%O]_{\max} = 0,4$$

Če se povrnemo k enačbi (5), lahko izračunamo, da je ravnotežni tlak kisika  $p_{\text{O}_2} = 1,51 \times 10^{-5}$  bar.

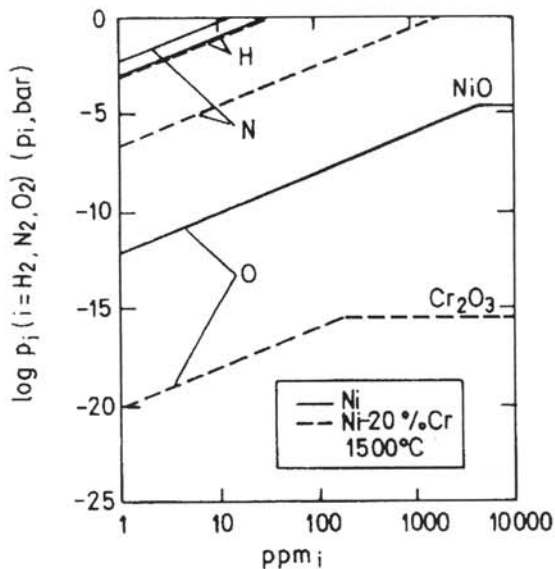
Če talina vsebuje poleg niklja tudi določeno vsebnost kroma (tipične zlitine Ni + 20% Cr), potem max. topnost kisika ne diktira več reakcija (6) temveč reakcija (8)



Pri termodinamični analizi te reakcije ugotovimo, da velja:

$$\log a_{[\text{O}]} = -2/3 \log a_{[\text{Cr}]} - \frac{16311}{T} + 6,103 \quad (9)$$

Ne da bi se spuščali v podrobnosti, lahko zapišemo, da bodo zlitine Ni-Cr z 20% Cr imele max. topnost kisika pri tvorbi  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oksidne žilindre in temperaturi  $1500^{\circ}\text{C}$  okrog  $[\%O]_{\max} = 0,0060$ , kar je 60-krat nižja vrednost kot pri čistem Ni /7-10/. Z drugimi besedami, če želimo preprečiti oksidacijo kroma v specialnih zlitinah potem moramo zagotoviti delni tlak kisika cca.  $10^{-13}$  bar, ( $=10^{-10}$  mbar). Podobno analizo lahko izdelamo tudi za vodik in dušik. Na sliki 1 so prikazani odnosi za vse tri pline za nikljeve zlitine pri temperaturi  $1500^{\circ}\text{C}$ .



Slika 1. Odvisnost parcialnega tlaka  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  in  $\text{O}_2$  od vsebnosti raztopljenih plinov v čistem niklju in Ni-Cr-zlitinah [2]

Kinetika odstranjevanja posameznih plinov iz taline pri delu v vakuumu, reda velikosti 1-2 mbar, ni odvisna samo od termodinamičnih temveč predvsem kinetičnih razmer.

Čas, ki je potreben, da se doseže ravnotežna vsebnost, je določen s kinetiko masnega prenosa med talino in vakuumom.

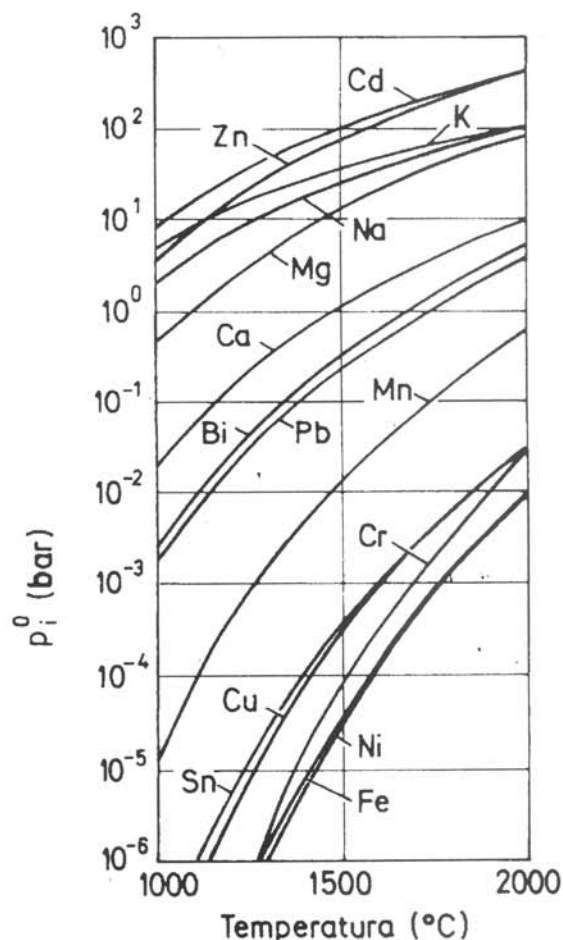
Splošna enačba, ki popisuje ta mehanizem, se glasi:

$$\frac{dc}{dt} = -k \frac{A}{V} (C - C_{\text{eq}}), \quad (10)$$

če so reakcije razplinjanja kontrolirane z difuzijo.

Hitrost odprave plinov je torej tem večja, čim višja je vrednost masnega koeficienta  $k$ , razmerja površine proti prostornini taline in čim večja je gonilna sila  $C - C_{\text{eq}}$ , tj. razlika med dejansko in ravnotežno vsebnostjo elementa, raztopljenega v talini.

Praktične izkušnje so pokazale, da ima pri nizkih tlakih ključno vlogo hitrost difuzije v tekoči fazi. Da bi se pospešila hitrost odprave elementov iz taline, se je pokazala kot zelo učinkovita metoda vpihovanja nevtralnega plina vanjo v vakuumu. S tem se znatno



Slika 2. Parni tlaki nekaterih elementov v odvisnosti od temperature

poveča razmerje  $A/V$  (površina/prostornina) zaradi tvorbe plinskih mehurčkov. Med pihanjem inertnega plina rastejo mehurčki med potovanjem skozi talino zaradi padajočega ferostatičnega tlaka. Del plina, raztopljenega v talini, prehaja tudi v mehurčke, kar ima pozitiven efekt pri čiščenju taline.

Velik vpliv na koeficient masnega prenosa  $k$  ima prisotnost površinsko aktivnih elementov (O, S, Se, Te). To se je pokazalo zlasti pri mehanizmu odstranjevanja dušika iz taline. Čim nižja je bila vsebnost kisika in žvepla, tem večja je bila hitrost odprave dušika. Podoben pojav povzroča izparevanje nekaterih elementov v vakuumu, na primer mangana, ki še dodatno prispeva k zniževanju temperature površine. Zato je potrebno vzeti v poštev selektivno izparevanje elementov, zlasti tistih, ki imajo visok parni tlak (glej sliko 2).

Ta pojav ima tudi pozitiven učinek, saj vodi do odstranjevanja zelo škodljivih primesi, kot so Bi in Pb, pri izdelavi specialnih nikljevih zlitin.

### 3 SKLEPI

Vakuumsko taljenje specialnih zlitin na osnovi niklja je danes edina tehnološka pot, ki zagotavlja vrhunsko kvaliteto izdelkov in racionalno legiranje dragih kovinskih dodatkov.

Danes je to tudi edina metoda, ki omogoča učinkovito odpravo škodljivih primesi, ki jih prinašajo vložni materiali, kot so Bi, Pb, Ag itd. Za bizmut je ugotovljeno, da njegova prisotnost v mejah 0,5 ppm (500 mg v 1 toni) vodi do občutnega poslabšanja mehanskih lastnosti.

Uporaba vakuumskih metod se je razširila od taljenja tudi na vakuumsko vlihanje in v zadnji fazi še na postopke usmerjene in monokristalne kristalizacije (kot so lopatice reaktivnih motorjev).

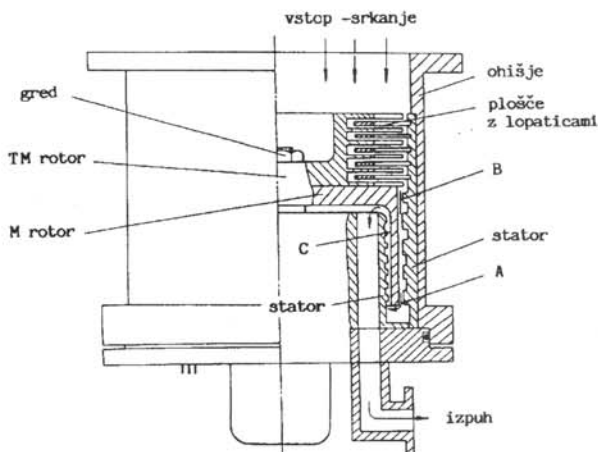
Nadaljnji razvoj vakuumske tehnologije gre v smeri izboljšav obstoječih tehnoloških faz, zlasti globljega poznavanja mehanizmov odprave škodljivih primesi, toplotnih učinkov v vakuumu in vpliva čistote vložnih materialov, obloge in inertnih plinov na kontrolo procesa taljenja in kristalizacije v vakuumu.

### LITERATURA

- /1/ Sigworth G.K., J.F. Elliott, G.Vaughn, G.H. Geiger, The thermodynamics of dilute liquid Nickel Alloys, The Metallurgical Society of CIM Annual Volume (1977) 104-110
- /2/ Janke D., Metallurgical Fundamentals of vacuum treatment of molten steel and nickel-base alloys. In Proceed, Special Melting and Processing Technologies, San Diego, California, April 11-15, 1988, 272-292
- /3/ Batteridge W., J. Heslop, The Nimonic alloys, II. edition (1974); Schlatter R., Seminar o vakuumski indukcijski peči (maj 1989)
- /4/ Pridgeon J.W., F.N. Damara, J.S. Huntington, W.H. Sutton, Principles and Practices of Vacuum Induction Melting and Vacuum Arc Remelting, Superalloys - Source Book 1984
- /5/ Grigorian V., L.Beljančikov., A.J. Stomahin, Theoretical principles of electric steelmaking (Trans. from Russian) 1983, 110
- /6/ Koroušič B., A. Rozman, Tehnologija izdelave Cr-Al in Cr-Ni zlitin za grelnne elemente po VOD in VAD postopku, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, december 1986 (N. 86-008)
- /7/ Schenck H., M.G. Froberg, E.Steinmetz, Arch. Eisenjuttanwes., 1963, Bd. 34, No. 1
- /8/ Kulikov I.S, Raskislenie metallov, Moskva, Metallurgija (1975) 292-297
- /9/ Elliott J.F., Gleiser M., Ramakrishna V., Thermochemistry for steelmaking, Vols 1-2, Addison-Wesley Publ. Co., Reading 1962-63
- /10/ Fischer W.A., D. Janke, Metallurgische Elektrochemie, Verlag Stahl u. Eisen, Düsseldorf (1975)

## Novo pri turbomolekularnih črpalkah

Proizvajalci turbomolekularnih (TM) črpalk ne mirujejo. Od iznajdbe leta 1957 (Becker) se je vrtilna hitrost povečala od 10000 na 90000 obratov na minuto. Ni še



Kitajska turbomolekularna črpalka novega tipa

povsem končano osvajanje še boljšega vležajenja rotorja (magnetno lebdenje rotorja in kontrola z elektromagnetnimi senzorji, keramičnimi ležaji), že se preizkušajo možnosti zvišanja predtlaka oziroma uporabe preprostejše predčrpalke s slabšim končnim vakuumom. Pojavljajo se izvedbe z membransko ali grafitno rotacijsko predčrpalco ali njih kombinacije, kar je smiselno, saj k brezoljni TM črpalki spada tudi brezoljna predčrpalčka (primer: Alcatel-ov agregat Drytel ali Danielsonov Tribodyn). Slika prikazuje kitajsko izvedbo TM črpalke novega tipa, kjer je klasični rotor z lopaticami spodaj podaljšan v molekularno (M) črpalko s spiraliziranim bobnom. Dodatna reža na notranji strani rotorja podaljšuje pot in tako ojača črpanje plinov; zaobrnitev poti (pri A) tudi zmanjšuje povratno puščanje plinskih molekul. Zračnost med statorjem in rotorjem (B,C) je 0.35 mm. Opisana hibridna črpalka se vrti z 18000 obrati na minuto, deluje v območju od 500 do  $10^{-6}$  Pa, črpalna hitrost je cca 400 l/s, medtem ko je maksimalno kompresijsko razmerje za vodik večje od 4000.

Andrej Pregelj, dipl.ing.