

MIKROSTRUKTURA INDUSTRIJSKO KONTINUIRNO ULITE Ni-SUPERZLITINE GMR 235

MICROSTRUCTURE OF PLANT CONTINUOUSLY CAST Ni-BASED SUPERALLOY GMR 235

Franc Zupanič, Tonica Bončina, Alojz Križman

Univerza v Mariboru, Fakulteta za Strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor
franc.zupanic@uni-mb.si

Prejem rokopisa – received: 2004-03-22; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-04-19

Raziskali smo mikrostrukturo horizontalno kontinuirno ulitega droga Ni-superzlitine GMR 235 s premerom 50 mm, da bi pojasnili procese pri litju. Mikrostruktura je bila sestavljena iz matice γ (trdne raztopine na osnovi niklja), v kateri so bili izločki γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$). Pretežno v meddendritnem prostoru so bile še naslednje faze: karbid MC ($(\text{Mo}, \text{Ti})\text{C}$), borid M_3B_2 – $(\text{Mo}, \text{Cr})_3\text{B}_2$ ter karbonitrid $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$. Velikost, oblika in porazdelitev faz je bila odvisna od lokalnih strjevalnih razmer. Podrobneje smo raziskali območji okoli primarne in sekundarne oznake, ki nastaneta zaradi načina vleka in konstrukcije kokile. Mikrostrukturalna karakterizacija na teh mestih je omogočila vpogled v procese, ki potekajo pri nastajanju trdne skorje pri strjevanju. To znanje potrebujemo pri optimiranju procesnih parametrov, da bi dosegli zanesljivo kontinuirno litje ter zahtevano kakovost droga.

Ključne besede: kontinuirno litje, Ni-superzlitina, GMR 235, mikrostruktura, primarna oznaka, sekundarna oznaka

The aim of this work was to characterise the microstructure of horizontally continuously cast Ni-based superalloy GMR 235 (bar with 50 mm diameter) in order to get an insight into the processes taking place during continuous casting.

The microstructure consisted of γ -matrix (Ni-rich solid solution) with γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ precipitates. In addition, there were predominantly, in the interdendritic regions, also the following phases: MC-carbide, M_3B_2 -boride and $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -carbonitride. Their size, morphology and distribution were dependent on local solidification conditions. The areas around the primary and secondary witness marks were investigated in detail enabling us to understand the processes taking place during the formation of the solid skin upon solidification. This knowledge is critical for optimisation of the process parameters in order to make the continuous casting process more reliable and to obtain the required properties.

Key words: continuous casting, Ni-based superalloy, GMR 235, microstructure, primary witness mark, secondary witness mark

1 UVOD

Nikljeva superzlitina GMR 235 je izločevalno utrjevalna.¹ Danes se največ uporablja za precizijsko litje turbin za vroči del avtomobilskega turbopolnilnika. Večji del proizvajalcev jo izdeluje po klasičnem postopku, ki je sestavljen iz vakuumskega indukcijskega taljenja in litja v cilindrične jeklene kokile z različnimi premeri. Klasično litje je povezano s precejšnjo porabo energije, dela ter reprodukcijskega materiala, zato je stroškovno intenzivno. S kontinuirnim litjem se lahko proizvodni stroški precej zmanjšajo, vendar še pred nekaj leti ni bilo znano, ali se izločevalno utrjevalne nikljeve superzlitine sploh dajo kontinuirno liti. Prvo laboratorijsko kontinuirno litje teh zlitin je uspelo raziskovalni skupini na Inštitutu za tehnologijo materialov na Fakulteti za strojništvo v Mariboru.² Na osnovi teh preskusov je angleško podjetje Ross & Catherall Ltd. investiralo precejšnja sredstva v gradnjo livne peči in naprave za horizontalno kontinuirno litje, ki omogoča taljenje in litje v vakuumu oziroma v varovalni atmosferi. Razvoj kontinuirnega litja izločevalno utrjevalnih Ni-superzlitin še vedno traja, vendar pa nekatere zlitine – med njimi je za proizvajalca najpomembnejša zlitina GMR 235 – že uspešno kontinuirno lijejo in jih prodajajo.

V tem prispevku bomo predstavili mikrostrukturo kontinuirno ulitega droga Ni-superzlitine GMR 235 s premerom 50 mm ter na osnovi metalografske analize poskušali razložiti procese, ki potekajo pri kontinuirnem litju.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Kemijska sestava preiskane zlitine je ustrezala interni specifikaciji Ross & Catherall Ltd., Sheffield, VB. Masni deleži zlitinskih komponent so: 14,0–17,0 % Cr, 8,0–12,0 % Fe, 3,25–4 % Al, 4,5–6 % Mo, 1,5–2, 5 % Ti, 0,15–0,40 % Mn, 0,25–0,6 % Si, 0,10–0,20 % C in 0,025–0,07 % B.

Pri raziskavi smo preiskali več šarž kontinuirno ulite zlitine GMR 235. Zlitina je bila izdelana v vakuumski talični peči in pod vakuumom prelita v livno peč. Temperatura taline v livni peči je bila navadno med 1450 °C in 1480 °C. Strjevanje je potekalo v horizontalni vodno hlajeni bakreni kokili (premer 50 mm) z BN obročem (**slika 1 a**). To je tehnologija kontinuirnega litja brez meniskusa. (Meniskus je ukrivljena površina taline zaradi površinske napetosti.) Ulit drog smo vlekli iz kokile s tako imenovanim izmeničnim vlekem (**slika 1 b**), ki je sestavljen iz potega, postanka in povratnega

sunka. Parametri so bili izbrani tako, da je bila hitrost litja med 600 mm min^{-1} in 900 mm min^{-1} .

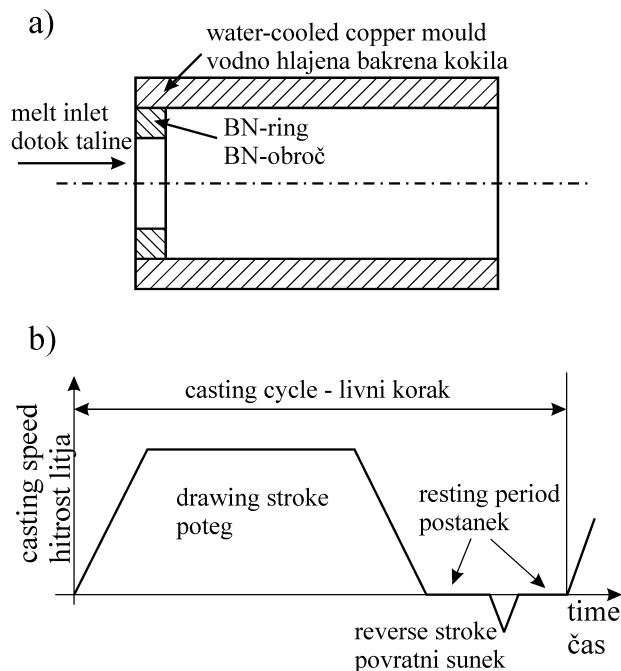
Pri metalografski pripravi vzorcev smo uporabili metode, ki so jih podrobno opisali Bončina in sodelavci.³ Pri karakterizaciji mikrostrukture smo največ uporabljali svetlobni mikroskop NIKON EPIHOT 300 ter vrstični elektronski mikroskop JEOL 840A. Za kvalitativno mikrokemično analizo faz v zlitini smo uporabili EDS-analizo (detektor in programska oprema podjetja Link Analytical).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Makroskopske značilnosti

Za kontinuirno lite drogeve GMR 235 je značilno, da so ovalni. Največja os je navadno 51 mm, najmanjša, ki je pravokotna nanjo, pa 49 mm. Največja os je praviloma v vertikalni smeri z odklikom $\pm 60^\circ$.

Na površini drogov sta opazni dve vrsti oznak. Pod pojmom "oznaka" razumemo zaključeno črto ali pas, ki poteka okoli droga. Podobne oznake so opazili tudi pri kontinuirnem litju drugih zlitin.⁴ Prvo vrsto oznak, ki imajo obliko ravnega obroča, pravokotnega na smer litja, bomo imenovali primarna oznaka (primary witness mark). Sekundarne oznake (secondary witness marks) niso ravne, temveč vijugaste. Sekundarne oznake so bile od primarne oddaljene od 1 mm do 2 mm. Ugotovljeno je bilo, da lahko z analizo mikrostrukture pod tema vrstama oznak dobimo mnogo informacij o tem, kako nastaja trdna skorja pri strjevanju.



Slika 1: Shematičen prikaz (a) zgradbe kokile in (b) izmeničnega načina vleka

Figure 1: Schematic presentation of (a) mould design and (b) an alternating drawing mode

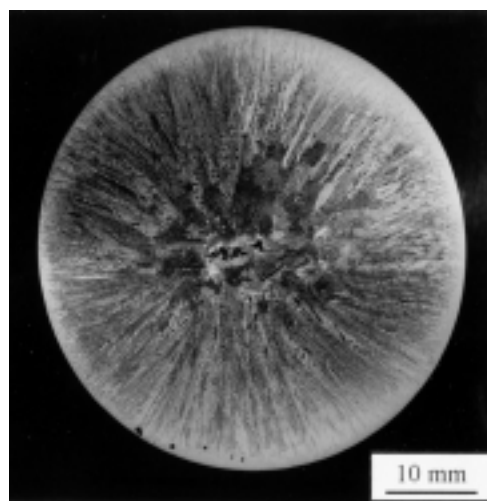
Značilna makrostruktura droga je prikazana na **sliki 2**. Sestavljena je iz tanke plasti drobnih enakoosnih kristalov ob robu, ki prehajajo v prevladujoče območje usmerjenih stebrastih kristalov. V sredini ulitka so velika enakoosna kristalna zrna, opazna je tudi strjevalna poroznost.

Stebrasti kristali, ki so rasli s spodnje strani navzgor, so bili daljši kot tisti, ki so rasli od zgoraj navzdol oziroma s strani. To je pokazatelj, da je bil odvod toplote v smeri navzdol mnogo močnejši kot v drugih smereh. Zato je bila skorja spodaj debelejša, njena temperatura pa nižja kot drugod. Neenakomerna porazdelitev temperature in različno krčenje v različnih območjih je verjetno povzročilo notranje napetosti, zaradi katerih se je krožni prečni prerez popačil v ovalno obliko ter zaradi katerih je pogosto nastala v sredini prereza horizontalna razpoka.

3.2 Mikrostrukturne sestavine

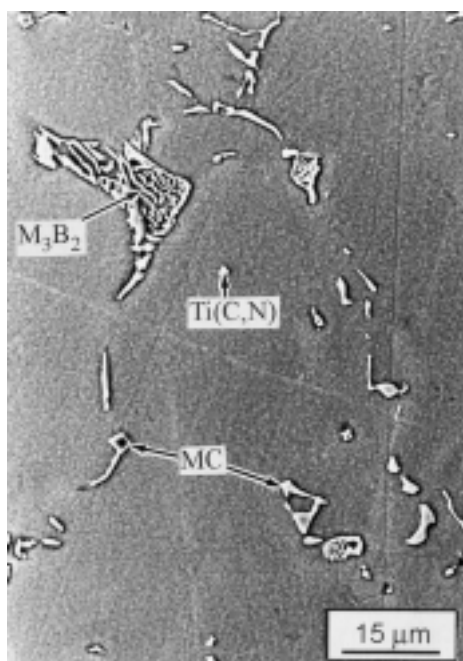
Ker smo mikrostrukturne sestavine v zlitini GMR natančno raziskali že pri prejšnjih študijah^{3,5}, smo jih v kontinuirno ulitem drogu prepoznali po obliki in barvi s svetlobnim mikroskopom. Le v nejasnih primerih smo uporabili kvalitativno EDS-analizo.

Večinska faza v mikrostrukturi je bila γ (trdna raztopina na osnovi niklja), v kateri so bili izločki γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$). To je značilno za večino izločevalno utrjevalnih nikljevih superzlitin.⁶ Faza γ je imela povsod tipično dendritno morfologijo. Razlike med različnimi področji droga so bile v finosti izoblikovanja dendritov. Najbolj značilen parameter, s katerim opredelimo dendritno morfologijo, je razdalja med dendritnimi vejami λ_2 . Ker je ta razdalja sorazmerna lokalnemu strjevalnemu času oziroma obratno sorazmerna ohlajevalni hitrosti⁷, daje neposredno informacijo o lokalnih razmerah pri strjevanju. Razdalja λ_2 je bila okoli $7 \mu\text{m}$ na razdalji 1



Slika 2: Makrostruktura na prečnem prerezu kontinuirno ulitega droga s premerom 50 mm zlitine GMR 235

Figure 2: Macrostructure on the lateral cross-section of 50-mm continuously cast bar (superalloy GMR 235)



Slika 3: Značilna mikrostruktura kontinuirno lite zlitine GMR 235 (drog premera 50 mm)

Figure 3: Typical microstructure of continuously cast GMR 235 (bar diameter 50 mm)

mm od roba ter okoli 30 μm v sredini. Z uporabo Bhambrijeve enačbe⁸ smo ocenili, da je bila hitrost ohlajanja 1 mm pod površino okoli 100 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$, v središču droga pa le 3–4 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$.

Poleg γ in γ' so v mikrostrukturi še karbonitrid Ti(C,N), borid M_3B_2 (borid vsebuje največ Mo in Cr ter malo Fe in Ni) ter karbid MC (karbid vsebuje največ Ti in Mo ter malo Cr) (Slika 3). Torej iste faze, kot smo jih določili v tej zlitini v različnih litih stanjih.⁵ Pretežno so razporejene v meddendritnem prostoru, le Ti(C,N) je pogosto zajet v dendritih. Ti(C,N) ima praviloma obliko oktaedra, ki ima v prerezu obliko mnogokotnikov. Največja dolžina delcev je od 2 μm do 3 μm , mestoma pa smo odkrili skupine delcev, ki so merili tudi do 20 μm . Ugotovljeno je bilo, da so takšni delci pogosti predvsem takrat, ko je temperatura litja nižja od 1450 $^{\circ}\text{C}$. Morfologija MC-karbid in M_3B_2 -borida je bila podobna kot v klasično uliti zlitini⁷. MC-karbid je imel obliko kitajskih pismenk, kristaliti borida pa so bili sestavljeni iz bolj ali manj vzporednih lamel, ki so se pogosto razvejile.

3.3 Mikrostruktura ob primarni in sekundarni oznaki

Primarna oznaka je bila ponekod bolj, drugod pa manj izrazita. Metalografska analiza je pokazala, da je pri izraziti primarni oznaki jasno opazen hladen zvar, saj so bila kristalna zrna na vsaki strani hladnega zvara drugače orientirana, med seboj pa ločena s tanko (verjetno oksidno) kožico. Na eni strani so bila orientirana pravokotno na kokilo, na drugi pa so bila pod

različnimi koti nagnjena proti smeri litja. Ponekod se je od hladnega zvara proti sredini droga raztezala razpoka. Med začetnim preskusnim litjem zlitine GMR se je včasih na takšnih mestih drog tudi prelomil in s tem povzročil prekinitev kontinuirnega litja. Pri neizraziti primarni oznaki hladnega zvara ni bilo, mikrostruktura pa je bila zelo raznolika (slika 4 a). Definiramo lahko vsaj pet različnih področij:

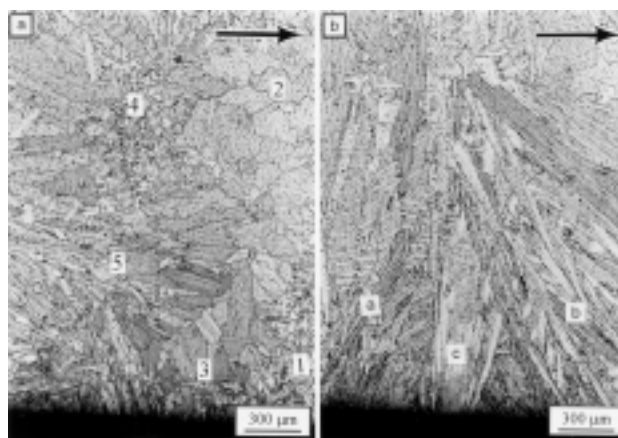
- 1) drobna enakoosna kristalna zrna ob kokili (0–300 μm od roba)
- 2) nekoliko večja enakoosna kristalna zrna na večji razdalji od kokile (300–2000 μm od roba)
- 3) enakoosna in usmerjena zrna, ki so tvorila obliko klina
- 4) področja enakoosnih kristalnih zrn, ki so bila obdana z usmerjenimi zrni
- 5) oksidna plast z drobnimi kristalnimi zrni, od katere rastejo usmerjena kristalna zrna pravokotno nanjo v dve smeri.

Podrobneje se bomo s temi področji ukvarjali kasneje, ko bomo poskusili pojasniti procese pri nastanku primarne in sekundarne oznake v tej zlitini.

Za sekundarno oznako je značilno, da so kristalna zrna na eni strani nagnjena v smeri litja (a), na drugi pa proti njej (b). Na sliki 4 b je področje med njima popolnoma zapolnjeno (c), pogosto pa so na teh mestih opazne obratne blokovne izceje (večja količina karbidno-boridnega evtektika), plastična deformacija skorje in/ali vroča razpoka.

3.4 Nastanek primarne in sekundarne oznake

Osnovni razlog za pojav primarne in sekundarne oznake pri horizontalnem litju brez meniskusa je v uporabi BN-obročja v kokili kakor tudi izmeničnega načina vleka (slika 1).⁴ Razlago o nastanku primarne oznake začnimo po postanku. Takrat trdna skorja prekriva celotno bakreno kokilo vse do BN-obročja. Sestavljena je iz usmerjenih kristalnih zrn, ki so rasla



Slika 4: Mikrostruktura pri (a) primarni in (b) sekundarni oznaki. Puščici kažeta smer litja

Figure 4: Microstructure at (a) a primary and (b) secondary witness mark. The arrows indicate the casting direction

pravokotno na kokilo. Ob začetku potega nastane med skorjo, ki je nastala pri prejšnjem koraku, in BN-obročem prazen prostor, v katerega vdre talina. Strjena skorja se začne ob dotoku sveže in vroče taline segrevati. Če temperatura v njej ne prekorači solidus temperature, se oblika in velikost kristalnih zrn v njej ohranita. Zaradi odvoda toplote se talina podhladi. Kristalna zrna nastanejo tako na skorji kot na kokili in rastejo v smeri, ki je nasprotna smeri največjega odvoda toplote. Glede na položaj se smer rasti kristalov spreminja med smerjo, ki je nasprotna smeri litja, in smerjo, ki je pravokotna na steno kokile. Ker na meji BN-obroč/skorja nastane tanka oksidna kožica, ki prepreči povezavo obeh delov s kovinsko vezjo, je trdnost te zveze majhna. To je hladni zvar, ki je kot zareza v materialu in povzroča koncentracijo napetosti ob svojem vrhu. Ta pa povzroči napredovanje zareze ob zelo majhni plastični deformaciji (to je verjetno zaradi ravninskega deformacijskega stanja ob vrhu zareze kot tudi majhne duktilnosti zlitine GMR). Pri litju GMR so hladni zvari pogosto povzročili pretrganje droga med kontinuirnim litjem – lom v hladnem.

Pojav hladnega zvara lahko preprečimo tako z večjim pregretjem taline kot tudi s povečano hitrostjo litja. Slednja ima dvojni učinek: poveča skupni dotok toplote v kokilo ter povzroči intenzivnejše gibanje taline. Ob primerni izbiri teh parametrov se strjena skorja segreje nad solidus-, v bolj izpostavljenih delih pa tudi nad likvidus-temperaturo. To povzroči njeno natalitev ali celo stalitev. Čelo in zgornji del skorje se skoraj v celoti raztalita. Oksidno kožico kakor tudi del skorje odnese v talino. Usmerjena zrna v skorji se pri segretju nad solidus temperaturo natalijo, dendriti pa se fragmentirajo. V odvisnosti od segretja posameznega dela skorje se več ali manj fragmentov stali. Tik ob kokili se jih stali manj, zato ob ponovnem ohlajanju nastanejo iz večjega števila fragmentov drobna enakoosna kristalna zrna (področje 1 na **sliki 4 a**), na večji oddaljenosti od nje pa več, zato so kristalna zrna po ohlajanju večja (področje 2 na **sliki 4 a**).

Ob kokili in skorji se tvorijo kristalna zrna, ki rastejo v smeri, ki je nasprotna smeri največjega odvoda toplote. To področje ima obliko klina (področje 3 na **sliki 4 a**). V delih skorje, ki jih je odneslo v talino in se niso popolnoma stalili, se prav tako usmerjena zrna spreminijo v enakoosna, s teh področij pa začno rasti v preostalo talino usmerjena kristalna zrna (področje 4 na **sliki 4 a**). Oksidna kožica, ki jo je prav tako odneslo v talino, je heterogeno mesto za nastanek kristalov, ki lahko rastejo v obe smeri, pravokotno nanjo (področje 5 na **sliki 4 a**). Skorja, ki raste iz skorje, ki je nastala v prejšnjem koraku, se v strokovni literaturi imenuje "dinamična", ker se pri rasti premika relativno na kokilo. V danih razmerah je bila dinamična skorja sorazmerno kratka: od 1 mm do 2 mm pri koraku okoli 10 mm. To pomeni, da je bila hitrost vleka dosti večja od hitrosti

rasti dinamične skorje in da mora preostali del skorje nastati na drugačen način.

Nova skorja začne nastajati tudi na stiku med BN-obročem in kokilo. Imenujemo jo »statična«. Ko se med potegom statična in dinamična skorja oddaljujeta med seboj, priteka v prostor med njima nova talina, ki se strdi na skorji, kristalna zrna pa rastejo skoraj pravokotno na kokilo. Tako nastaja vedno nova statična skorja, ki se med vlekem ne more združiti z dinamično, ki se ves čas odmika. Lesoult in Berthold⁴ sta z analizo temperaturnega in napetostnega polja ugotovila, da sta konca dinamične in statične skorje ukrivljena navzgor. Med postankom in povratnim curkom se statična in dinamična skorja združita, tam nastane sekundarna oznaka. V dinamični skorji so kristalna zrna usmerjena proti smeri litja (področje a na **sliki 4 b**), pri statični pa v njeni smeri (področje b **sliki 4 b**). Če se oba dela ne uspejo združiti, ostane pri naslednjem potegu statična skorja na mestu in se debeli. S tem se poveča toplotni upor in temperatura v steni kokile začne hitro padati (to pokaže termoelement nameščen v steni kokile). V tem primeru je treba hitrost litja zmanjšati oziroma zmanjšati pregretje taline, vendar je pri slednjem ukrepu reakcijski čas navadno predolg. Pomembno je, da je mogoče neuspelo združitve statične in dinamične skorje pravočasno zaznati in s pravilnim ukrepanjem doseči trdno povezavo med njima ter s tem nadaljevanje kontinuirnega litja. Talina, ki nazadnje priteče v špranjo med primarno in sekundarno oznako, je navadno obogatena z zlitinskimi elementi, katerih porazdelitveni koeficient k je manjši od ena. To pomeni, da se tam pojavi obratno blokovno izcejanje. Ta področja imajo tudi nižje tališče (okoli temperature solidus). Ko se ob ohlajanju drog krči in v nekem trenutku loči od kokile, se toplotni tok skozi skorjo zmanjša, medtem ko ostane tok toplote iz taline v skorjo nespremenjen. Zato se temperatura skorje poviša, na področjih z obratnim blokovnim izcejanjem se skorja lahko tudi natali. Mehanske napetosti v drogu, ki nastanejo pri potegu, lahko povzročijo plastično deformacijo v območjih z najnižjim tališčem kakor tudi razpoke v vročem. To pomeni, da so področja ob sekundarni oznaki najbolj občutljiva za pojav različnih napak, kar je zaenkrat še težko kontrolirati.

4 SKLEPI

Na osnovi metalografske analize kontinuirno ulitega droga s premerom 50 mm Ni-superzlitine GMR 235 smo prišli do naslednjih ugotovitev:

Makrostruktura ulitega droga je značilna za ingote, saj je sestavljena iz drobnih enakoosnih zrn ob robu, prevladujoče cone stebrastih kristalov in grobih enakoosnih zrn v sredini. Opazni sta dve vrsti površinskih oznak: primarne in sekundarne.

Mikrostruktura je sestavljena iz trdne raztopine na osnovi niklja γ , izločkov γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) ter manjših deležev titanovega karbonitrida $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, karbida MC ter

borida M_3B_2 . Njihova velikost in oblika sta bili odvisni od lokalnih razmer pri strjevanju.

Glede na tipičen proces horizontalnega kontinuirnega litja brez meniskusa z BN obročem v kokili in izmeničnim načinom vlečenja se pojavljata na drogovih tako primarna kot sekundarna oznaka. Primarna oznaka je na spoju med trdnima skorjama, ki nastaneta v dveh zaporednih livnih korakih. Sekundarna oznaka je spoj med dinamično in statično skorjo, ki nastaneta med istim livnim korakom. S primernim pregretjem taline in hitrostjo vleka je bila dosežena trdna povezava pri primarni in sekundarni oznaki ter s tem zanesljivo in ponovljivo kontinuirno litje ter zahtevana kvaliteta ulitega droga.

5 LITERATURA

- ¹ Alloy digest, data on world wide metals and alloys, GMR 235, February 1968, Upper Montclair, NJ, Engineering Alloy Digest
- ² F. Zupanič et al.: *Livarski vestnik*, 47 (2000) 1, 1–7
- ³ T. Bončina et al.: *Fortschritte in der Metallographie*, Frankfurt: Werkstoff-Informationsgesellschaft, 2003 – (Sonderbände der Praktischen Metallographie; 34), 135–142
- ⁴ P. Berthod, G. Lesoult: *La Revue de Metallurgie*, (2001), 1094–1107
- ⁵ F. Zupanič et al.: *Scripta Materialia* 46 (2002), 667–672
- ⁶ M. Charre-Durand: *Microstructure of superalloys*, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, 1997
- ⁷ W. Kurz, D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, 3rd Edition, Trans Tech Publications, Switzerland-Germany-UK-USA, 1989
- ⁸ K. Bhambri, T. Z. Kattamis, J. E. Morral: *Metall. Trans. B*, 6B (1975), 523–537
- ⁹ F. Zupanič, *Materiali in tehnologije*, 36 (2002), 361–365