

Characteristics of Ni-Al-Mo Alloys Prepared by Plasma Melting and Electron Beam Zone Melting

Charakteristika slitin Ni-Al-Mo připravených metodou plazmové metalurgie a elektronového zonálního tavení

doc. Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.; Ing. Martin Pohludka, Ph.D.; prof. Ing. Miroslav Kursá, CSc.; Ing. Daniel Petlák; Ing. Michal Madaj; Ing. Petr Kawulok, Ph.D.; Ing. Rostislav Kawulok, Ph.D.; prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.; doc. Ing. Ivo Szurman, Ph.D.; Ing. Veronika Jordanová

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Slitiny na bázi Ni-Al-Mo je možno používat jako materiály pro vysokoteplotní aplikace. Lze je připravovat různými technologiemi. Základem je tavení a odlévání s navazujícím procesem zpracování. Pro dosažení vhodných vlastností je možno slitiny směrově krystalizovat. Metodou elektronového zonálního tavení získáme slitinu s usměrněnou strukturou, která má odlišné vlastnosti než slitina v litém stavu. Pro přípravu experimentálních slitin byla použita předslitina Ni-Mo, která byla tavena metodou plazmového tavení. Slitiny Ni-Al-Mo byly taveny v indukční peci a odlévány odstředivě do tvaru dlouhých tyčí o průměru 10 mm. Tyto tyče byly následně taveny v elektronové zonální peci. Mikrostruktura vzorků byla pozorována pomocí optického i řádkovacího elektronového mikroskopu. Předslitina Ni-Mo je dvofázová. Struktura experimentálních slitin byla sledována ve výchozím litém stavu i po procesu řízené solidifikace. Struktura těchto slitin je vícefázová, kdy jednotlivé fáze obsahují různý poměr jednotlivých prvků. Struktura je tvořena fázemi $Ni_3(Al,Mo)$ a (Ni) s proměnlivým obsahem molybdenu. Ve struktuře se také objevují částice bohaté na molybden (Mo, MoNi). Slitiny v usměrněném stavu byly testovány v tlaku. Zkoušky jednoosým tlakem byly provedeny na plastometru Gleeble. Tlakové zkoušky probíhaly za teploty 800 °C. Meze kluzu dosahovaly hodnot přibližně 800 MPa. Rozdílný obsah molybdenu se projevil na hodnotách maximálního skutečného napětí. Slitiny s vyšším obsahem molybdenu dosahovaly vyšší maximální skutečné napětí, a to přibližně 1 300 MPa.

Klíčová slova: slitiny na bázi Ni_3Al ; plazmová metalurgie; elektronové zonální tavení; tlakové zkoušky za tepla

Ni-Al-Mo based alloys can be used as materials for high temperature applications. They can be prepared by various techniques. The base is melting and casting process with subsequent processing. It is possible to directionally solidify the alloys in order to achieve suitable properties. Electron beam zone melting method makes it possible to obtain an alloy with a directed structure, which has different properties than an alloy in an as-cast state. A Ni-Mo master alloy was used for the preparation of the experimental alloys, which were melted by plasma melting. Ni-Al-Mo alloys were melted in an induction furnace and then cast centrifugally in the form of long bars with diameter of 10 mm. These bars were then melted in an electron beam zone furnace. The microstructure of the samples was observed by optical and scanning electron microscopes. The Ni-Mo master alloy is dual phase. The structure of the experimental alloys was investigated in the initial as-cast state and after a process of directional solidification. The structure of these alloys is multi-phase, when individual phases contain different proportions of individual elements. The structure is formed by the phases $Ni_3(Al,Mo)$ and (Ni) with variable content of molybdenum. The structure contains also particles rich in molybdenum (Mo, MoNi). The alloys in directed state were tested under compression. Compression tests under uniaxial pressure were performed on the plastometer Gleeble. Compression tests ran at a temperature of 800 °C. Yield strengths achieved approximately 800 MPa. Different content of molybdenum was manifested in the values of maximal true stress. The alloys with higher molybdenum content manifested higher maximum real stress, namely approx. 1300 MPa. Alloys of this type are very promising for the given area of application.

Key words: Ni_3Al based alloys; plasma melting; electron beam zone melting; hot compression tests

Slitiny na bázi Ni-Al-Mo je možno používat jako materiály pro vysokoteplotní aplikace. V průmyslovém měřítku jsou hojně využívány niklové superslitiny, méně pak slitiny na bázi Ni_3Al . Tyto slitiny, jako je např.

IC50, IC221M nebo IC6SX, je možno používat pro méně náročné aplikace. Jejich výhodou je nižší hustota a dostatečná odolnost proti korozi [1 – 3]. Lze je připravovat různými technologiemi. Základem je tavení

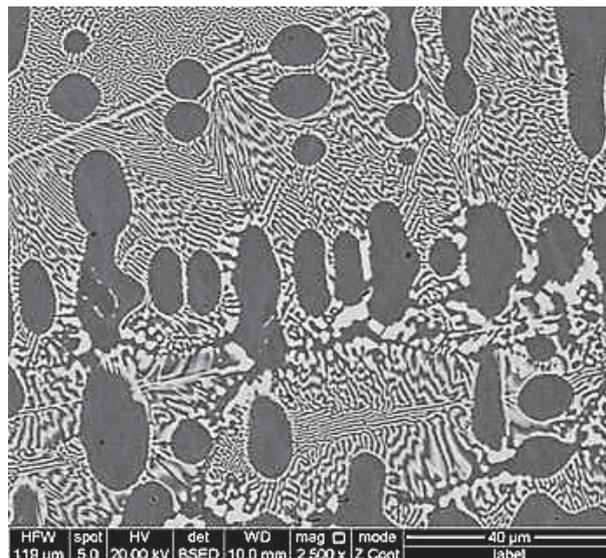
a odlévání s navazujícím procesem zpracování. Pro dosažení vhodných vlastností je možno slitiny směrově krystalizovat. Metodou elektronového zonálního tavení získáme slitinu s usměrněnou strukturou, která má odlišné vlastnosti než slitina v litém stavu. Struktura používaných slitin se stále vyvíjí a dnes je běžné, že se používají slitiny v monokrystalické formě pro specifické aplikace tohoto typu slitin, přičemž zájem je i o slitiny méně legované. Příkladem je např. slitina IC6SX na bázi Ni-Al-Mo, která v monokrystalické formě má velmi perspektivní kompozitní strukturu [4 – 6]. Slitiny je možno připravit metodou směrové krystalizace Bridgmanovou metodou nebo elektronovým zonálním tavením. Tímto způsobem lze velmi efektivně pěstovat monokrystal slitin na bázi Ni_3Al slitiny IC6SX. Hlavním legujícím prvkem je v tomto případě molybden, dále se případně používá bor [4 – 7]. Molybden zajišťuje růst vláken po délce krystalu. Slitina pak funguje jako kompozit na bázi kovu MMC (Metal Matrix Composite) a vykazuje unikátní vlastnosti bez použití velkého množství drahých legur. Slitiny tohoto typu jsou velmi perspektivní pro vybrané oblasti použití.

Předslitina se složením Ni-47Mo v hm. % byla připravena pomocí plazmového ohřevu o vysoké teplotě. Složení bylo zvoleno podle binárního diagramu [8] tak, aby byl zajištěn dostatečný obsah molybdenu pro přípravu slitin a předslitina neměla příliš vysokou teplotu tavení. EDS analýzou předslitiny Ni-Mo bylo zjištěno, že tato předslitina je dvoufázová. Struktura předslitiny Ni-Mo je znázorněna na obr. 1, kde lze pozorovat světlejší fázi Mo_7Ni_7 a tmavší fázi $MoNi_3$.

1. Příprava experimentálních slitin

Pro přípravu experimentálních slitin byla použita předslitina Ni-Mo, která byla tavena metodou plazmového tavení. Slitiny Ni-Al-Mo byly taveny v indukční peci Supercast-Titan a odlévány odstředivě do tvaru dlouhých tyčí o průměru 10 mm z připravené předslitiny a čistých kovů Ni a Al. Tyto tyče byly následně taveny v elektronové zonální peci DI EPV 6000. Mikrostruktura předslitiny i vzorků v litém a usměrněném stavu byla pozorována pomocí optického i řádkovacího elektronového mikroskopu QUANTA FEG 450 vybaveného sondou APOLLO X.

Vlastní experimentální slitiny byly taveny z předslitiny a čistého niklu a hliníku v indukční peci pod ochrannou atmosférou Ar. Slitiny měly nominální složení Ni-8Al-14Mo (vzorky A) a Ni-8Al-20Mo (vzorky B) v hm. %. Složení slitin bylo stanoveno ručním rentgenovým spektrometrem Delta Professional. Odstředivě odlitý odlitek ukazuje obr. 2. Z odlitků byly odřezány tyče, jejichž průměr byl 10 mm a délka přibližně 200 mm.



Obr. 1 Struktura předslitiny Ni-Mo

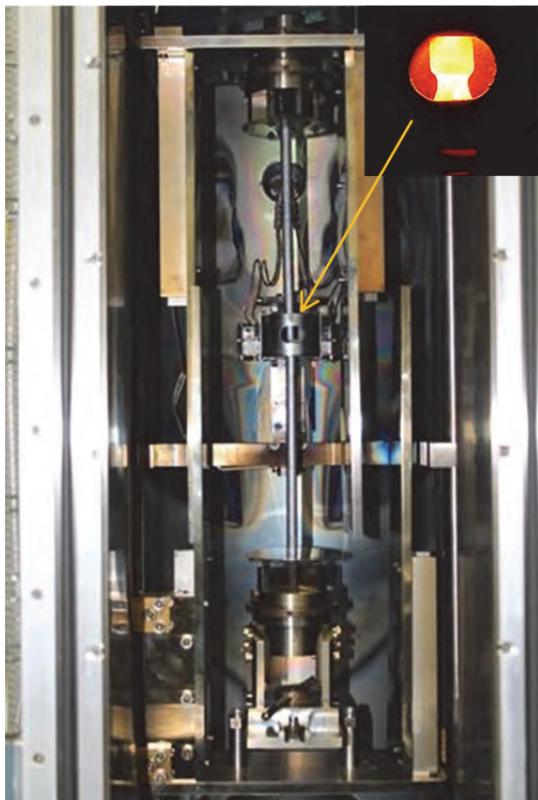
Fig. 1 Structure of master alloy Ni-Mo



Obr. 2 Odlitek slitiny Ni-Al-Mo

Fig. 2 Casting of Ni-Al-Mo alloy

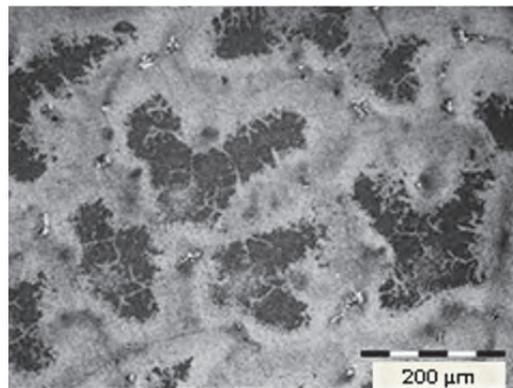
Tyče po úpravě byly použity pro přetavení metodou zonálního tavení s visutou zónou. Přetavení proběhlo v elektronové zonální peci ve vakuu dvěma různými rychlostmi: 20 a 50 $mm \cdot h^{-1}$. Hodnota vakua byla řádově 10^{-4} Pa. Zóna tavení o šířce několika milimetrů se pohybovala směrem zespoda nahoru ve vertikálním směru. Tyče umístěné v peci a tvar přetavované zóny jsou zobrazeny na obr. 3.



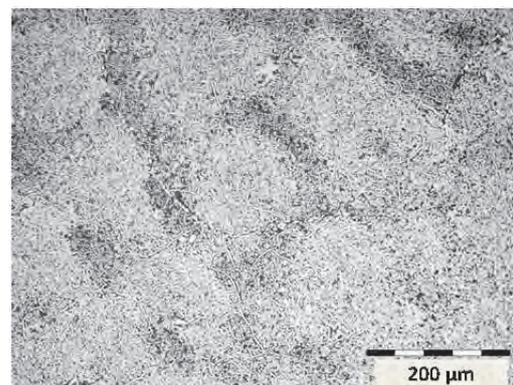
Obr. 3 Umístění vzorku v peci, tvar tavené zóny
Fig. 3 Placement of the sample into furnace, shape of the melted zone

2. Hodnocení struktury a mechanických vlastností slitin

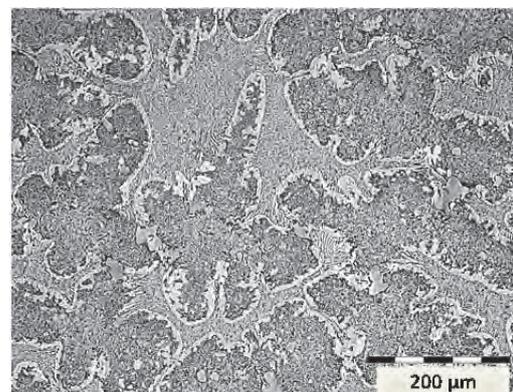
Struktura experimentálních slitin byla sledována ve výchozím litém stavu i po procesu řízené solidifikace. Struktura v litém i usměrněném stavu je dendritická. Zrna jsou orientována ve směru růstu. Mikrostruktury slitin v příčných řezech po zonálním tavení znázorňuje obr. 4 (slitina Ni-8Al-14Mo, vzorky A) a 5 (slitina Ni-8Al-20Mo, vzorky B). Fázová analýza byla provedena na řádkovacím elektronovém mikroskopu na vzorcích v příčném řezu. Ve všech případech se jedná o multifázové systémy, kdy jednotlivé fáze obsahují různý poměr jednotlivých prvků. Struktura slitin po zonálním tavení je tvořena fázemi $Ni_3(Al, Mo)$ a (Ni) s proměnlivým obsahem molybdenu. Ve struktuře se také objevují částice bohaté na molybden ($Mo, MoNi$). Na obr. 6 jsou vidět mikrostruktury vzorků B50 a B20. Ve struktuře slitin se vyskytují tmavě šedé oblasti, které odpovídají fázi $Ni_3(Al, Mo)$ (1). Dále jsou zde patrné dvoufázové oblasti γ/γ' (2), což je opět fáze Ni_3Al , a (Ni) jako světle šedé oblasti, které opět obsahují i určitý podíl Mo . Velmi světlá místa na obr. 6 odpovídají fázím bohatým na molybden (3). U vzorku A20, B50 i B20 se jedná o tuhý roztok Ni a Al v molybdenu. U vzorku A50 byla identifikována i fáze $NiMo$. Získané výsledky z bodové analýzy chemického složení jednotlivých fází mohou být ovlivněny okolím u fází s velmi malými rozměry.



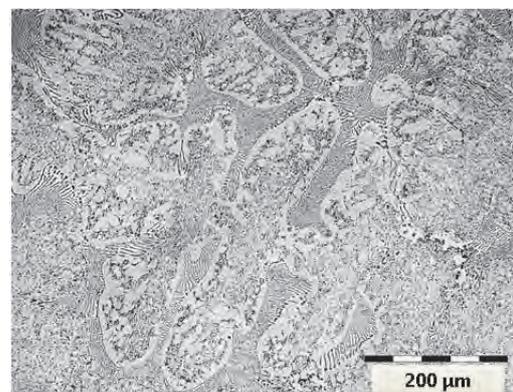
Obr. 4a Struktura vzorku A50
Fig. 4a Structure of the sample A50



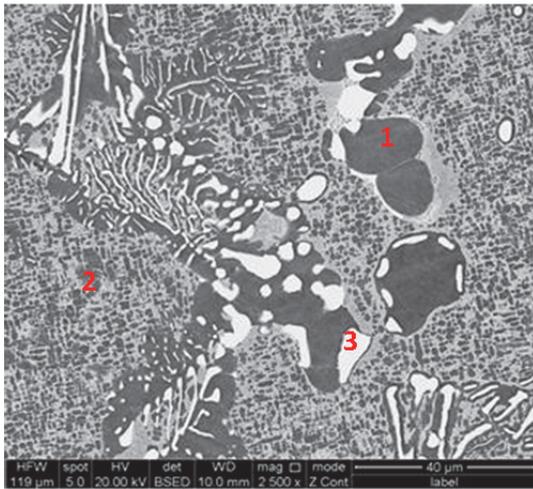
Obr. 4b Struktura vzorku A20
Fig. 4b Structure of the sample A20



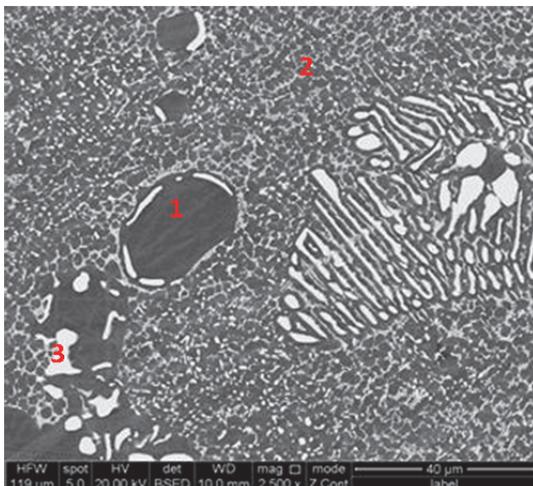
Obr. 5a Struktura vzorku B50
Fig. 5a Structure of the sample B50



Obr. 5b Struktura vzorku B20
Fig. 5b Structure of the sample B20



Obr. 6a Mikrostruktura vzorku B50
Fig. 6a Microstructure of the sample B50



Obr. 6b Mikrostruktura vzorku B20
Fig. 6b Microstructure of the sample B20



Obr. 7 Vzorky po tlakových zkouškách
Fig. 7 The samples after compression test

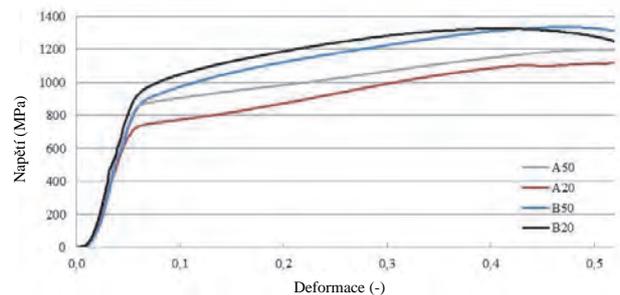
Slitiny v usměrněném stavu byly testovány v tlaku. Zkoušky jednoosým tlakem byly provedeny na plastometru Gleeble 3800. Tlakové zkoušky probíhaly za teploty 800 °C. Zkušební vzorky měly průměr 8 mm a délku 12 mm. Vzorky byly ohřívány rychlostí 3 °C·s⁻¹ na teplotu 800 °C, s výdrží 15 s na této teplotě. Rychlost deformace byla 5·10⁻² s⁻¹. Zkoušky byly ukončeny při dosažení výškové deformace 0,53. Z průběhu napětově-deformačních křivek byly stanoveny hodnoty meze kluzu, maximálního dosaženého skutečného napětí a

tomu odpovídající poměrné deformace. Tyto stanovené hodnoty jsou uvedeny v tab. 1. Na obr. 7 jsou fotografie vzorků po tlakových zkouškách.

Tab. 1 Mechanické charakteristiky v tlaku

Tab. 1 Mechanical characteristics in compression

Vzorek	Obsah Mo	R_p	σ_{max}	ϵ_p
	(hm. %)	(MPa)		-
A50	14	820	1199	0,50
A20	14	680	1124	0,53
B50	20	815	1339	0,44
B20	20	855	1330	0,38



Obr. 8 Napětově-deformační křivky v tlaku
Fig. 8 Compressive stress-strain curves

3. Dílčí výsledky a diskuse

Na obr. 8 jsou zobrazeny napětově křivky pro slitiny s různým obsahem molybdenu solidifikovaných rychlostmi 50 a 20 mm·h⁻¹. Bylo zjištěno, že křivky mají obdobný charakter a slitiny se po dosažení meze kluzu dále zpevňují až do vysokých hodnot deformace. Mez kluzu u všech vzorků přesahuje hodnotu 800 MPa, mimo vzorek A20, kde je tato hodnota nižší. Toto může být charakteristické pro tento typ slitiny. Může to však být způsobeno i chemickou, či strukturální nehomogenitou. Avšak maximální hodnoty dosaženého napětí vykazují odlišnosti. Slitiny s nižším obsahem molybdenu dosahují mez kluzu přes 1 100 MPa, slitiny s vyšším obsahem pak více jak 1 300 MPa. Z průběhu křivek na obr. 8 lze usuzovat, že dosažené hodnoty skutečných napětí nemusely při deformaci 0,53 ještě dosáhnout svého maxima. Při porovnání již dříve publikovaných výsledků pro nelegované slitiny na bázi Ni₃Al [9] je zřejmé, že tyto slitiny dosahují výrazně vyšších hodnot mechanických charakteristik v tlaku. Nelegované slitiny po směrové krystalizaci dosahují maximální dosažené skutečné napětí také přibližně 1 100 MPa, ale při deformaci 0,15 a meze kluzu 530 – 580 MPa.

Závěr

Indukčním tavením a odstředivým litím byly připraveny odlitky, které byly následně přetaveny metodou elektronového zonálního tavení s visutou zónou. U slitin byly

ověřeny mechanické charakteristiky v tlaku. Bylo zjištěno, že meze kluzu u obou typů slitin dosahovaly hodnoty přibližně 800 MPa. Rozdílný obsah molybdenu se projevil na hodnotách maximálního skutečného napětí. Slitiny s vyšším obsahem molybdenu dosahovaly vyšších hodnot maximálního skutečného napětí, a to přibližně 1 300 MPa. Slitiny jsou multifázové a jejich struktura je velmi složitá. Zrna ve vzorcích jsou výrazně orientována ve směru krystalizace.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti“ financovaného z Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy a projektu SP 2016/103 “Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“.

Literatura

[1] STOLOFF, N. S., SIKKA, V. K. *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds*. NY, USA: Springer Science & Business Media, 2012, 684 s.

- [2] SIKKA, V. K et al. Advances in Processing of Ni₃Al-based Intermetallics and Applications. *Intermetallics*, 8 (2000) 9-11, 1329–1337.
- [3] WESSEL J. K. *Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs*. Hoboken, USA: A JOHN WILEY & SONS, INC., 2004, 645 s.
- [4] KONG, Z., LI, S. Effect of Temperature and Stress on the Creep Behavior of a Ni₃Al Base Single Crystal Alloy. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23 (2013) 2, 205–210.
- [5] JIANG, L., LI, S., WU, M., HAN, Y. Grain competition mechanism of Ni₃Al-based single crystal superalloys IC6SX. *Materials Science Forum*, 747-748 (2013), 797–803.
- [6] JIANG, L., LI, S., HAN, Y. Investigation on selection crystal behavior of a Ni₃Al-based single crystal superalloy IC6SX. *Procedia Engineering*, (2012) 27, 1135–1140.
- [7] LI, P., LI, S., HAN, Y. Influence of solution heat treatment on microstructure and stress rupture properties of a Ni₃Al base single crystal superalloy IC6SX. *Intermetallics*, 19 (2011), 182–186.
- [8] *Ni-Mo Phase Diagram*, ASM Alloy Phase Diagrams Database [online]. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2009, není volně přístupné [cit. 2012–01–04]. Dostupné z <<http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>>
- [9] MALCHARCZIKOVÁ, J., et al. Deformation Behaviour of Ni₃Al Based Alloys in Compression. In *Metal 2016: 25. Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials*, 25th - 27th 2016, Hotel Voroněž I, Česká republika, EU, s. 1486-1491, ISBN 978-80-87294-67-3.

Třetí ocelářská revoluce – zpátky k železné houbě

Neue Zürcher Zeitung

19.11.2016

Odjakživa jsou oceláři konfrontováni se stále stejným problémem: surové železo obsahuje 4 až 5 % uhlíku, zatímco dokonce tvrdá, křehká litina smí obsahovat pouze o něco víc, než 2 % uhlíku. Ocel se svou úžasnou pevností, tažností a pružností požaduje ještě mnohem nižší obsah uhlíku. Úplně bez uhlíku to ale nejde, železo neobsahující uhlík je velmi měkké a hodí se jen jako drát na vázání květin. Krátce po druhé světové válce zrevolucionoval výrobu tzv. Linz-Donawitz způsob (LD metoda), kdy se oduhličení provádí injektováním čistého kyslíku do tekutého surového železa. Efektivita se oproti siemens-martinským pecím zvýšila více než padesátkrát při zvýšené kvalitě. Po LD metodě následovala za dalších 10 let další revoluce, zvaná plynulá lití. Dnes se před našimi zraky odehrává další revoluce, která se nazývá DRI (Direct reduced iron = přímá redukce železa) a vrací se ke kořenům metalurgie železa. Místo klasické vysoké pece je redukci železné rudy pomocí zemního plynu získávána vysokotlakostní železná houba s obsahem železa 97 %. To se podobá situaci v antice, kdy docházelo k redukci železné rudy pomocí kyslíčnicku uhelnatého z nedokonale spalovaného dřevěného uhlí. Nikoho nepřekvapí, že DRI proces byl vyvinut v USA. Frakováním se z olejových břidlic získává extrémně levný plyn, který již nahrazuje uhlí v energetice a nyní by mohl i v ocelářství.

Přestavba ThyssenKrupp přešlapuje na místě

Börsen-Zeitung

25.11.2016

ThyssenKrupp postupuje v ocelářské krizi s přestavbou podniku na moderní průmyslový koncern jen pomalu. Oznámení šéfa koncernu, že operativní zisk v obchodním roce 2016/2017 stoupne z 1,5 mld. € jen na 1,7 mld. € investory přinejmenším znejistilo. Po jízdě na horské dráze skončil kurz akcií večer téměř nezměněn na 21,93 € čímž dosáhl od začátku roku kolem 20 % růstu. Jako nejvýraznější slabý bod koncernu zůstává ocelářská divize, jejíž operativní zisk ve skončeném obchodním roce (30. září) se propadl o více než třetinu. „Pokroky jsou sice jasné vidět, ale je to pořád ještě málo,“ řekl Heinrich Hiesinger, který koncern vede již více než 6 let. Hiesinger chce koncernu dát silnější směřování na technologické obchody a snížit závislost na výkyvům podléhajícímu obchodu s ocelí. Již několik měsíců se píše o probíhajících jednáních s Tata Steel o fúzi ocelářských divizí. Definitivní dohodě zatím brání miliardové důchodové a penzijní závazky Tata Steel.