

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241811
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 14 08 84
(21) (PV 6167-84)

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(51) Int. Cl.⁴
C 21 C 7/10

(75)

Autor vynálezu

PECH RADOVAN ing. DrSc.; BUGANIČ JIŘÍ; HAKL JAN ing. CSc., PRAHA;
HRBÁČEK KAREL ing., BRNO; KUDRMAN JIŘÍ ing. CSc., PRAHA;
SOUČEK OLDŘICH ing., VELKÁ BÍTEŠ

(54) Způsob výroby litých žárupevných slitin, precipitačně vytvrditelných
fází Ni₃(Al, Ti)

1

2

1 Způsob výroby litých žárupevných slitin, precipitačně vytvrditelných fází Ni₃(Al, Ti) na bázi železa a/nebo niklu, u nichž obsah kyslíku a síry nepřevyšuje 0,001 % hmot., a které se vyrábí v indukčních vakuových pecích vybavených korundovým tavicím keramickým. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se po desoxidaci taveniny uhlíkem přidá do taveniny vápník a/nebo hořčík ve formě slitiny SiCa nebo NiMg v množství od 0,005 do 0,05 % hmot.

Vynález se týká způsobu výroby litých žárupevných slitin na bázi železa a/nebo niklu, precipitačně vytvrditelných fází $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ v indukčních vakuových pecích, vybavených korundovým tavicím kelímkem, kterým lze dosáhnout obsahů kyslíku i síry pod 0,001 % hmot. ve slitině a při němž slitina nabývá vysokých plastických i pevnostních charakteristik.

Významné omezení při zvyšování plastických a pevnostních charakteristik žárupevných slitin na bázi železa a/nebo niklu precipitačně vytvrditelných fází $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ představují zejména vyšší obsahy kyslíku a síry v těchto slitinách. Kyslík i síra se ukládají zejména na hranicích zrn slitin ve formě kysličníků či siřníků a podstatně snižují adhezi těchto hranic. Kyslík dále vytváří kysličníkové blány, které jsou v odlitku velmi obtížně identifikovatelné, vlastnosti odlitku však zhoršují drastickým způsobem. Pronikavého zlepšení vlastností slitin je možno dosáhnout, jak ukázaly výsledky experimentu, tehdy, jsou-li obsahy kyslíku i síry ve slitině sníženy pod 0,01 % hmot., což však nelze dosáhnout způsoby obvyklými v současné době.

Kyslík se do slitiny dostává jednak z legr., jako je chrom, titan, hliník apod., ale také z vnitřního prostředí vakuové pece, ve které je slitina tavena. I při relativně vysokém vakuu, jakého se u provozních vakuových pecí dosahuje, existuje vždy ve vnitřním prostoru pece jistý obsah kyslíku, kterým se tavenina může sytit. Kyslík proniká do pece netěsnostmi pecního vakuového agregátu, z fyzikálně adsorbovaných plynů ve vyzdívce tavicího kelímku a na stěnách vakuové komory, z fyzikálně a chemicky vázaných plynů ve vsázkových surovinách, či ve vratném materiálu, který je kontaminován zbytky forem z kysličníku hlinitého a křemičitého, apod. V závěru metalurgického cyklu přípravy taveniny k lití se proto používá rafinace roztavené lázně pomocí tzv. uhlíkové reakce, během které uhlík obsažený v tavenině nebo do ní záměrně přisazený reaguje s méně stabilními kysličníky. Jejím výsledkem jsou redukováné kovy a plyný produkt, který je odsáván vývěvami z pecního agregátu.

Nejčastěji se žárupevné slitiny na bázi železa a/nebo niklu taví v indukčních vakuových pecích, kde tavicí kelímek je zhotoven z keramické hmoty na bázi kysličníku hlinitého. V provozních vakuových pecích používaných k těmto účelům se dosahuje v tavicí komoře vakua 0,1 až 10 Pa. Tím je ovšem limitován i stupeň rozkladu kysličníků obsažených v tavenině. Další omezení představuje skutečnost, že při intenzivní desoxidaci pomocí uhlíkové reakce se rozkládá hmota tavicího kelímku z kysličníku hlinitého. Výsledkem zmíněných omezení je skutečnost, že připravená slitina obsahuje více nežli 0,002 % hmot. kyslíku.

Nízkého obsahu síry se při indukčním

vakuovém tavení žárupevných slitin na bázi železa a/nebo niklu dosahuje výběrem vsázkových surovin s nízkým obsahem síry. Během tavicího procesu obsah síry není dále kontrolován. Při současné praxi se obsah síry ve slitinách pohybuje zpravidla nad 0,002 % hmot., často však nad 0,004 % hmot., což je z hlediska užitkových vlastností slitin nepříznivé.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby litých žárupevných slitin na bázi železa a/nebo niklu podle vynálezu, u nichž obsah kyslíku a síry nepřevyšuje jednotlivě 0,001 % hmot., a které jsou precipitačně vytvrditelné fází $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, a které se vytváří v indukčních vakuových pecích vybavených korundovým tavicím kelímkem. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se po desoxidaci taveniny uhlíkem do taveniny přidá vápník a/nebo hořčík v množství 0,005 až 0,05 % hmot.

Množství přisazovaného vápníku a/nebo hořčíku je možno měnit v závislosti na původním obsahu kyslíku a síry ve vsázkovém materiálu a natékání vakuového systému tavicí pece.

Výhody způsobu podle vynálezu spočívají v tom, že přisazený vápník a/nebo hořčík, jakožto prvky s vyšší afinitou ke kyslíku nežli zejména hliník, rozloží kysličníky neredukovatelné uhlíkovou reakcí za vzniku komplexního silikátu hliníkovápennatého, resp. hlinítohořečnatého, který spolu s produktem další reakce se sírou, síranem vápenatým, resp. síranem hořečnatým je vyplaven na povrch hladiny taveniny. Produkty mají viskózní, sklovitý charakter, snadno se působením povrchového napětí stahují ke stěně kelímku, na které ulpí a nejsou při odlévání strhávány do dutiny formy. Postupem dle vynálezu lze vyrobit s téměř 100 % jistotou odlitky bez nemetallických inkluzí typu oxidických blan, přičemž lze zaručit, že obsahy kyslíku i síry ve slitině, ze které je odlitek vyroben, nebudou přesahovat každý 0,001 % hmot.

Při tak nízkých obsahích kyslíku a síry vykazuje slitina vynikající užité mechanické vlastnosti, které se často pohybují vysoko nad vlastnostmi slitiny vyrobené bez přisazování vápníku a/nebo hořčíku.

Způsob výroby litých žárupevných slitin podle vynálezu a účinky způsobu jsou blíže osvětleny v následujícím příkladu.

Příklad

Při tavení série osmi taveb slitiny 1, šesti taveb slitiny 2 a tří taveb slitiny 3, jejichž chemické složení je uvedeno v tabulce I., bylo použito způsobu podle vynálezu, a to tak, že po desoxidaci taveb uhlíkem bylo do taveb přidáno 0,005 až 0,05 % hmot. vápníku a/nebo hořčíku, a to ve formě slitiny SiCa (32,5 % Ca) nebo NiMg (17,1 % Mg). Velikost přídavek vápníku a/nebo hořčíku

do jednotlivých taveb slitin 1 až 3 je uvedena v tabulce II.

Všechny tavby vyhověly při zkouškách pevnosti při tečení, tj. u slitiny 1 čas do lomu zkušebních tyčí z taveb vyrobených a zatížených napětím 270 MPa při teplotě 900 °C přesáhl 40 h, u slitiny 2 čas do lomu zkušebních tyčí z taveb vyrobených a zatížených napětím 294 MPa při teplotě 900 °C přesáhl 40 h a u slitiny 3 čas do lomu zkušebních tyčí z taveb vyrobených a zatížených napětím 290 MPa při teplotě 700 °C přesáhl 65 h. Výsledky zkoušek pevnosti při tečení jednotlivých pokusných taveb jsou uvedeny v tabulce III. Ve sloupci „výsledky

zkoušek“ značí t čas do lomu zkušebních tyčí v hodinách, As je tažnost v % (poměr $l:d = 5$). Pokud zkoušky byly vedeny jen do předepsané min. doby a nikoli až do lomu, není v tabulce III uvedena hodnota tažnosti A . Jak hodnoty časů do lomu, tak hodnoty tažností v tabulce III. jsou u všech pokusných taveb dané slitiny vysoce nadprůměrné ve srovnání s hodnotami taveb běžné produkce stejné slitiny, u nichž nebyl v průběhu tavení přidáván vápník a/nebo hořčík.

U žádných z pokusných taveb nepřevýšil obsah kyslíku i síry 0,001 % hmot., jak je doloženo v tabulce I.

Tabulka I.

Chemické složení pokusných slitin v % hmot.

Prvek	Slitina 1	Slitina 2	Slitina 3
C Uhlík	0,042 až 0,061	0,128 až 0,151	0,016 až 0,028
Mn Mangan	0,012 až 0,033	0,012 až 0,026	0,022 až 0,09
Si Křemík	0,041 až 0,048	0,019 až 0,08	0,046 až 0,15
S Síra	0,0004 až 0,0008	0,0004 až 0,0007	0,0003 až 0,0008
Ni Nikl	73,86 až 75,12	67,91 až 70,02	30,15 až 34,92
Cr Chrom	11,46 až 11,74	9,12 až 10,51	14,23 až 15,51
Mo Molybden	4,24 až 4,32	4,231 až 10,23	0,81 až 1,42
W Wolfram	—	4,85 až 5,31	2,63 až 3,32
Co Kobalt	—	4,35 až 4,86	—
Ti Titan	0,745 až 0,843	2,731 až 2,92	0,86 až 1,42
Al Hliník	6,1 až 6,31	5,13 až 5,85	1,47 až 2,24
B Bór	0,008 až 0,012	0,011 až 0,023	0,08 až 0,12
Zr Zirkon	0,12 až 0,131	—	—
Nb Niob	2,18 až 2,61	—	—
O ₂ Kyslík	0,0005 až 0,0007	0,0004 až 0,0007	0,0003 až 0,0006
Fe Železo	0,15 až 0,32	0,22 až 0,54	44,3 až 46,4

Tabulka II:

Přídavky vápníku a hořčíku do pokusných taveb

Slitina	Přídavek	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Ca % hmot. Mg % hmot.	0,005		0,007 0,008	0,05		0,016 0,004		
2	Ca % hmot. Mg % hmot.	0,006	0,005 0,008	0,015 0,02	0,01	0,05 0,02		0,012	0,018
3	Ca % hmot. Mg % hmot.	0,007 0,008	0,01	0,02			0,03 0,02		

Tabulka III

Výsledky zkoušek pevnosti při tečení pokusných taveb

Slitina	Zkuš. para- metry	Výsledek zkoušky	1	2	3	4	5	6	7	8
1	270 MPa 900 °C	t (h) A5 (%)	82 6,5	91 7,2	68 6,0	96 5,4	> 40	74 6,8	> 40	> 40
2	294 MPa 900 °C	t (h) A5 (%)	127 6,0	126 7,0	121 6,0	138 7,0	> 40	> 40		
3	290 MPa 700 °C	t (h) A5 (%)	213 22,3	196 24,2	230 19,6					

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby litých žárupevných slitin, precipitačně vytvrditelných fází Nis (Al, Ti) na bázi železa a/nebo niklu s obsahem kyslíku a síry nepřevyšujícím jednotlivě 0,001 procent hmot. v indukčních vakuových pe-

cích vybavených korundovým tavicím kálímkem, vyznačený tím, že se po desoxidaci taveniny uhlíkem do taveniny přidá vápník a/nebo hořčík v množství 0,005 až 0,05 % hmot.