



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica w Krakowie

WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI
I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ

PRACA DOKTORSKA

mgr inż. Magdalena Rozmus

**„Mechaniczne wytwarzanie stopów na podstawie faz
międzymetalicznych z układu Ti-Al-Nb i ich
charakterystyka”**

Promotor:

prof. dr hab. inż. Marek Blicharski

KRAKÓW 2006

Składam serdeczne podziękowania Promotorowi Panu Prof. dr hab. inż. Markowi Blicharskiemu za przekazaną mi wiedzę, życzliwość, poświęcony czas oraz pomoc i cenne wskazówki w czasie prowadzenia badań i pisanie niniejszej pracy.

Panu Dr hab. inż. Stanisławowi Dymkowi pragnę podziękować za wprowadzenie mnie w tajniki mechanicznej syntezy oraz pomoc w prowadzeniu badań za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego MNiSW, nr: 3 T08A 037 26

SPIS TREŚCI

Spis treści.....	1
I. Aktualny stan zagadnienia.....	3
1. Wstęp.....	4
2. Wytwarzanie stopów na podstawie faz międzymetalicznych metodą.....	
mechanicznej syntezy.....	10
2.1 Historia mechanicznej syntezy.....	10
2.2 Podstawy procesu.....	11
2.3 Rodzaje młynów stosowanych do wytwarzania stopów.....	
metodą mechanicznej syntezy.....	16
2.4 Przykłady materiałów wytwarzanych metodą mechanicznej	
syntezy.....	18
2.5 Parametry procesu mechanicznej syntezy.....	18
2.6 Zalety i wady procesu	20
3. Ogólna charakterystyka stopów na podstawie faz międzymetalicznych...22	
4. Fazy międzymetaliczne z układu Ti-Al	29
5. Fazy międzymetaliczne z układu Nb-Al	42
II. Badania własne.....	48
6. Cel i teza pracy	49
7. Wytwarzanie stopów	51
7.1. Materiał do badań.....	51
7.2. Metoda wytwarzania stopów.....	54
7.3. Przebieg procesu mechanicznej syntezy	54
8. Wyniki badań proszków	57
8.1. Badania skaningowe proszków w kontraście elektronów	
wtórnych (SEM SE)	57
8.2. Badania skaningowe proszków w kontraście elektronów	
odbitych (SEM BSE).....	64
8.3. Dyfrakcyjna rentgenowska analiza fazowa.....	72
8.4. Wyżarzanie proszku stopowego.....	78
9. Konsolidacja proszków i wyniki badań materiałów litych	80

9.1. Konsolidowanie proszków	80
9.2. Dyfrakcyjna analiza rentgenowska	81
9.3. Badania skaningowe materiałów litych w kontraście	
elektronów odbitych (SEM BSE)	84
9.4. Własności mechaniczne	87
9.4.1. Wyznaczenie stałych sprężystości	87
9.4.2. Badanie twardości	90
9.4.3. Wyznaczenie odporności na pękanie K_{Ic}	90
9.4.4. Próba ściskania	91
9.5. Wyniki badań prowadzonych za pomocą transmisyjnego	
mikroskopu elektronowego (TEM).....	91
10. Dyskusja wyników.....	110
11. Wnioski	115
III. Literatura	117

B A D A N I A
W Ł A S N E

A K T U A L N Y S T A N
Z A G A D N I E N I A

1. WSTĘP

Postęp w zakresie opracowywania nowych materiałów i ich wpływ na rozwój cywilizacyjny i technologiczny współczesnego świata jest niezwykle ogromny. Liczba materiałów, którymi obecnie dysponuje człowiek jest praktycznie nieograniczona. W skali czasowej jednego dziesięciolecia pojawiają się nowe, ulepszone stopy metali, rośnie liczba nowych gatunków tworzyw sztucznych i ceramik. Dynamiczny postęp techniki, ciągle rosnące wymagania przemysłu, wymuszają dalszy szybki rozwój i stosowanie materiałów o coraz lepszych właściwościach użytkowych. Poprzez nieskończoną liczbę możliwych kombinacji składu chemicznego, które można utworzyć z pierwiastków, oraz nieskończoność sposobów według których atomy tych pierwiastków mogą zostać ułożone w przestrzeni, jak również poprzez coraz lepsze zrozumienie zależności występujących między składem chemicznym, procesem wytwarzania, strukturą i właściwościami, jesteśmy w stanie uzyskać nowe materiały o znacznie lepszych parametrach użytkowych.

Obecnie na całym świecie występuje silna tendencja do projektowania materiałów o ściśle określonych właściwościach, przeznaczonych do konkretnych zastosowań. W ostatnich latach inżynieria materiałowa stanęła przed zadaniem opracowania nowych, wysokotemperaturowych materiałów konstrukcyjnych dla potrzeb energetyki, motoryzacji i lotnictwa. Od materiałów konstrukcyjnych przeznaczonych do pracy w najwyższych temperaturach i poddawanych dużym obciążeniom mechanicznym wymaga się, oprócz wysokiej żarowytrzymałości i żaroodporności, spełnienia także innych wymagań jak: dobra ciągliwość i odporność na pękanie, wysoka temperatura topnienia, mały współczynnik rozszerzalności cieplnej, duża przewodność cieplna i mała gęstość. Trudno jest dobrać materiał, który spełniałby wszystkie z powyższych wymagań. Obecnie w rozwoju wysokotemperaturowych materiałów konstrukcyjnych wyróżnić można dwie zasadnicze tendencje: z jednej strony dąży się do podwyższenia temperatury „pracy” materiałów bez utraty ich wytrzymałości, a z drugiej strony istnieje potrzeba zmniejszania masy elementów konstrukcyjnych. Wymagania stawiane materiałom

konstrukcyjnym przez nowoczesną, stale rozwijającą się technikę, nie mogą być już w wielu przypadkach zaspakajane przez istniejące tradycyjne materiały konstrukcyjne, nawet po zastosowaniu dla nich wielu zabiegów ulepszających, podnoszących ich własności mechaniczne. Eksploatacyjne możliwości obecnie stosowanych materiałów konwencjonalnych zostały już w znacznej mierze wyczerpane. Poszukuje się materiałów o mniejszej gęstości, a jednocześnie posiadających żarowytrzymałość nie gorszą od materiałów konwencjonalnych.

Dotychczas stosowane do pracy w wysokiej temperaturze klasyczne nadstopy na podstawie niklu, żelaza czy kobaltu znalazły szerokie zastosowanie w produkcji łopatek i wirników turbin, silników odrzutowych oraz wymienników ciepła i sprzętu do obróbki cieplnej. Jednakże materiały te osiągnęły już górną granicę temperatury, do której mogą być stosowane, tj. około 90 % ich temperatury topnienia. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że ze względu na dominujący udział niklu, kobaltu lub żelaza, gęstość nadstopów jest stosunkowo duża [1].

Rozwój energetyki, motoryzacji, przemysłu lotniczego, kosmicznego czy zbrojeniowego, nie byłby możliwy bez dotychczas stosowanych klasycznych, metalicznych stopów lekkich, które podobnie jak klasyczne nadstopy znalazły liczne zastosowania jako materiały konstrukcyjne. Od kilkudziesięciu lat w lotnictwie cywilnym i wojskowym, w chemii, energetyce, motoryzacji i medycynie stosuje się stopy tytanu charakteryzujące się stosunkowo dużą wytrzymałością właściwą, odpornością korozyjną w większości agresywnych środowisk i obojętnością biologiczną. Temperatura pracy tych stopów nie przekracza jednak kilkuset stopni Celsjusza [2]. Aktualnie istniejące konwencjonalne stopy tytanu nie mogą być stosowane w temperaturze powyżej 700°C ze względu na to, że powyżej tej temperatury mają małą odporność na pełzanie i utlenianie. Natomiast przemysł ciągle oczekuje materiałów o własnościach zbliżonych do nadstopów, gęstości takiej jaką mają klasyczne stopy lekkie i temperaturze stosowania wyższej niż materiałów dotychczasowych. Rozwiązaniem tego problemu, otwierającym nowe perspektywy, może być opracowanie stopów na podstawie uporządkowanych faz międzymetalicznych, które potencjalnie charakteryzują się wysoką odpornością na pełzanie, małą gęstością oraz dobrą żaroodpornością.

Stopy na osnowie faz międzymetalicznych wykorzystywane są już od czasów starożytnych. Chociaż ze względu na ówczesny stan wiedzy nie znano jeszcze ich natury oraz własności, to pomimo to fazy międzymetaliczne znalazły już wtedy szerokie zastosowanie zarówno do celów użytkowych jak i dekoracyjnych. Przykładowo faza CuSn była głównym składnikiem luster, zastawy stołowe oraz monety z czasów rzymskich wykonane były ze stopu składającego się głównie z fazy SbSn, a fazy Ag_2Mg_3 oraz Sn_8Hg stosowano jako materiał stomatologiczny [3]. Bardzo ważną datą w historii faz międzymetalicznych był rok 1839, w którym niemiecki badacz Karl Karsten wykazał, że istnieje możliwość tworzenia związków przez dwa metale (cyt. przez Westbrooka [4]). Rok później Izaak Babbitt opatentował stop łożyskowy, w którym jak się okazało, fazą umacniającą była faza międzymetaliczna SbSn. Od tego czasu, aż do lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia, stopniowo poznawano własności faz międzymetalicznych. Jednak jednoczesne osiągnięcia w produkcji konwencjonalnych stopów, a przede wszystkim nadstopów, uznawanych za jeden z największych sukcesów ówczesnej metalurgii, sprawiły, że zmniejszyło się zainteresowanie fazami międzymetalicznymi. Uznano je za przydatne jedynie jako materiały spełniające inne niż w zastosowaniach konstrukcyjnych funkcje, lub jako fazy umacniające w konwencjonalnych stopach. Dopiero w ostatnim trzystoletniu pogląd ten uległ zmianie. Kiedy opracowano nadstopy pracujące w temperaturze bliskiej ich temperatury topnienia, a wymagania konstruktorów stawiane materiałom do produkcji silników lotniczych i turbin gazowych wciąż rosły, wówczas to nastąpił nawrót do zainteresowań fazami międzymetalicznymi. Pod wpływem coraz lepszego poznania unikatowych własności tej grupy tworzyw, a w szczególności ich zachowania w wysokiej temperaturze i w środowiskach agresywnych, zrodził się pomysł stosowania ich jako oddzielnej grupy tworzyw konstrukcyjnych.

Stopy na osnowie uporządkowanych faz międzymetalicznych, tzw. intermetale (z ang. „intermetallics”), należą bowiem do unikatowej klasy materiałów metalicznych o właściwościach pośrednich między metalami i ceramiką. Perspektywy zastosowania intermetali, jako nowej generacji stopów żarowytrzymałych, są obecnie coraz większe. Mała gęstość, duża wytrzymałość właściwa i odporność na korozję w podwyższonej

temperaturze, czynią je atrakcyjnym materiałem na elementy maszyn pracujące w podwyższonej temperaturze oraz w środowisku korozyjnym. Swoje specyficzne właściwości zawdzięczają głównie temu, że wiązania między atomami nie mają charakteru czysto metalicznego, lecz w mniejszym lub większym stopniu są kowalencyjne, co determinuje ich własności. Na przeszkodzie bezpośredniego zastosowania intermetali w praktyce stanęła jednak ich mała ciągliwość, mała odporność na pękanie w temperaturze pokojowej oraz trudności z wytwarzaniem drobnoziarnistych stopów litych, pozbawionych mikropęknięć i pustek. Te niekorzystne własności w drastyczny sposób ograniczają obecnie powszechne stosowanie stopów międzymetalicznych jako materiałów konstrukcyjnych. Rozwój i wdrożenie intermetali do praktyki przemysłowej uwarunkowane jest więc głównie zwiększeniem ich ciągliwości.

W ciągu ostatnich trzech dziesięcioleci wiele światowych ośrodków naukowo-badawczych koncentrowało się na poznaniu mechanizmów odpowiedzialnych za odkształcalność plastyczną i pękanie najbardziej interesujących stopów międzymetalicznych z układów równowagi fazowej: Ti-Al, Ni-Al, Fe-Al, Nb-Al. Pierwszym i najbardziej przełomowym odkryciem tego okresu w badaniach stopów na osnowie faz międzymetalicznych było ujawnienie w 1979 roku przez dwóch Japończyków: Aoki i Izumi [5], że modyfikowanie polikrystalicznego Ni_3Al borem, w ilości setnych procenta masowego, zwiększa jego wydłużenie w temperaturze pokojowej nawet do 50 %. Okazało się, że mikrododatek boru w Ni_3Al segreguje do granic ziarn, skutecznie umacnia je i minimalizuje skłonność Ni_3Al do kruchego pęknięcia. Niestety tak pozytywnego wpływu boru nie stwierdzono w innych fazach międzymetalicznych. Udało się natomiast uzyskać pewną ciągliwość stopów stosując inne mikrododatki np. wprowadzając beryl do TiAl. Fakt ten skłonił naukowców do rozszerzenia badań nad poprawą ciągliwości stopów międzymetalicznych przez wprowadzenie innych mikrododatków.

Analiza literatury wskazuje, że niewielki dodatek pierwiastków stopowych w połączeniu z rozdrobnieniem gruboziarnistej mikrostruktury [6] może prowadzić do znacznej poprawy własności mechanicznych i użytkowych stopów na osnowie faz międzymetalicznych. Modyfikacja składu chemicznego przez wprowadzenie

odpowiedniego dodatku stopowego była i nadal jest jednym z możliwych sposobów poprawy ciągliwości faz międzymetalicznych. Obecnie jednak wiadomo, że korzystne działanie dodatków należy tłumaczyć nie tylko wspomnianą wcześniej segregacją do granic ziarn, ale wynika również ze zmiany struktury krystalicznej osnowy na strukturę o wyższej symetrii, mającej potencjalnie większą liczbę systemów poślizgu i dającej w ten sposób większą szansę na odkształcalność plastyczną. Rozdrobnienie ziarna, które można osiągnąć przez dobór odpowiedniej, niekonwencjonalnej metody wytwarzania, powinno zwiększyć zarówno wytrzymałość, jak i odporność na pękanie, a także odporność na niskocykliczne zmęczenie oraz ścieralność. W celu polepszenia i zoptymalizowania własności mechanicznych tych stopów należy więc położyć duży nacisk na otrzymywanie właściwej struktury krystalicznej i rozdrobnienie mikrostruktury. W ostatnich latach badania zmierzają również w kierunku otrzymywania stopów wielofazowych, w których przynajmniej jedna faza jest plastyczna.

Wśród wielu technik, które stosuje się do wytwarzania związków międzymetalicznych, na szczególną uwagę zasługuje mechaniczna synteza czystych, proszkowych składników stopowych. Mechaniczna synteza nazywana jest również w literaturze polskiej mechanicznym wytwarzaniem stopów, lub mechanicznym stopowaniem (ang. mechanical alloying (MA)). Metoda ta zapewnia rozdrobnienie ziarna oraz generowanie dużej liczby defektów struktury krystalicznej (dyslokacji, granic ziarn) przez co powinna zwiększyć odporność na pękanie stopów. Zmniejszenie wielkości ziarna przyczynia się do równoczesnego zmniejszenia odporności na pełzanie, co z kolei rekompensowane jest obecnością w mikrostrukturze celowo wprowadzanych w trakcie procesu mechanicznej syntezy dyspersyjnych cząstek tlenków. Dyspersyjne cząstki tlenków wprowadzane do osnowy międzymetalicznej zapobiegają rozrostowi ziaren w podwyższonej temperaturze, przyczyniają się do zwiększenia odporności na pełzanie, zwiększają odporność na zużycie ścierne oraz zwiększają wytrzymałość stopów. Dodatkową korzyścią mechanicznej syntezy jest możliwość wytwarzania faz międzymetalicznych w stanie stałym. W przypadku stopów z układu Nb-Ti-Al, w którym różnice temperatur topnienia składników wynoszą ponad 1800°C (Al - 660°C, Nb - 2470°C), synteza w stanie stałym jest

najodpowiedniejszą metodą łączenia pierwiastków prowadzącą do otrzymania jednorodnego wyrobu.

W ostatnim dziesięcioleciu ubiegłego wieku nastąpił wzrost zainteresowania fazami międzymetalicznymi pierwiastków, które potencjalnie mogą być stosowane w wyższej temperaturze niż współczesne nadstopy, oferując lepsze właściwości w podwyższonej temperaturze, a przy tym małą gęstość. Spośród olbrzymiej grupy związków międzymetalicznych „aluminium - metal przejściowy” najwyższą temperaturą topnienia charakteryzuje się faza Nb_3Al (2060°C), co stwarza potencjalne możliwości jej zastosowania w temperaturze przekraczającej temperatury zastosowań współczesnych nadstopów.

2. WYTWARZANIE STOPÓW NA OSNOWIE FAZ MIĘDZYMETALICZNYCH METODĄ MECHANICZNEJ SYNTEZY

2.1. HISTORIA MECHANICZNEJ SYNTEZY

Mechaniczna synteza (MS) jest względnie nową metodą otrzymywania stopów, polegającą na długotrwałym mieleniu proszków w wysokoenergetycznych młynach. Podstawą metody są dwa naprzemienne procesy: mechaniczne rozdrabnianie proszków i spiekanie na zimno spękanych fragmentów. Proces został opatentowany w latach 60-tych ubiegłego wieku przez J.S. Benjamina i jego współpracowników, w należącym do International Nickel Company (INCO) ośrodka badawczym Paul D. Merica Research Laboratory [7]. Prowadzono wówczas prace nad wprowadzeniem dyspersyjnych cząstek tlenków metali wysokotopliwych do nadstopów, w celu zwiększenia ich odporności na pęcznienie. Przed wprowadzeniem tlenków do ciekłego nadstopu ich powierzchnie próbowano pokrywać niklem, mieląc proszki tlenków z proszkiem niklu w młynach kulowych, a następnie pokryte proszki tlenków wtryskiwano do ciekłej kąpieli nadstopu [7,8]. Pomimo, że próby te nie powiodły się, to jednak badania poczynione podczas tych doświadczeń, pozwoliły na dokładne poznanie zjawisk zachodzących podczas procesu mielenia i doprowadziły do opracowania nowej techniki syntezy materiałów, techniki, która już obecnie znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle i z którą nadal wiąże się duże nadzieje ze względu na to, że proces ten umożliwia otrzymywanie niekonwencjonalnych materiałów, niemożliwych do wytworzenia metodami tradycyjnymi.

Na przestrzeni lat technologie mechanicznej syntezy oraz jej modyfikacje, takie jak wysokoenergetyczne rozdrabnianie, czy reaktywne mielenie, stosowano do otrzymywania różnych materiałów. Do lat 80-tych ubiegłego wieku większość badań dotyczyła utwardzanych dyspersyjnie (Oxide Dispersion Strengthened - ODS) stopów na osnowie Ni, Fe lub Al [8-10]. W 1981 roku grupa Yermakowa przeprowadziła po

raz pierwszy amorfizację stopów z układu Y-Co i Gd-Co [11]. Również w tym samym czasie Koch i jego współpracownicy, mieląc proszki niklu i niobu o składzie chemicznym Ni₄₀Nb uzyskali materiał amorficzny, w którym po zastosowaniu odpowiedniej obróbki cieplnej powstały nowe fazy [12]. W ten sposób, z roku na rok, metoda mechanicznej syntezy stawała się coraz bardziej popularna i jednocześnie znajdowała coraz większe zastosowanie do wytwarzania różnych materiałów. Obecnie technologia ta jest stosowana do otrzymywania takich materiałów jak: stopy na osnowie Fe, Ni i Al umacniane dyspersyjnie tlenkami, stopy nanokrystaliczne, materiały amorficzne, stopy stosowane na magnesy trwałe, cermetale, stopy pierwiastków wzajemnie nierozpuszczalnych np. z układu Cu-Fe, a także stopy metali znacznie różniących się temperaturą topnienia poszczególnych składników. W ostatnich latach technika MS jest również szeroko stosowana do wytwarzania stopów na osnowie faz międzymetalicznych, z których na największą uwagę zasługują aluminki niklu, niobu, żelaza i tytanu [13-15]. Synteza tych aluminków tradycyjnymi metodami w wielu przypadkach jest bardzo trudna lub wręcz niemożliwa. Wszystkie wyżej wymienione materiały, wytworzone techniką mechanicznej syntezy znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu.

2.2. PODSTAWY PROCESU

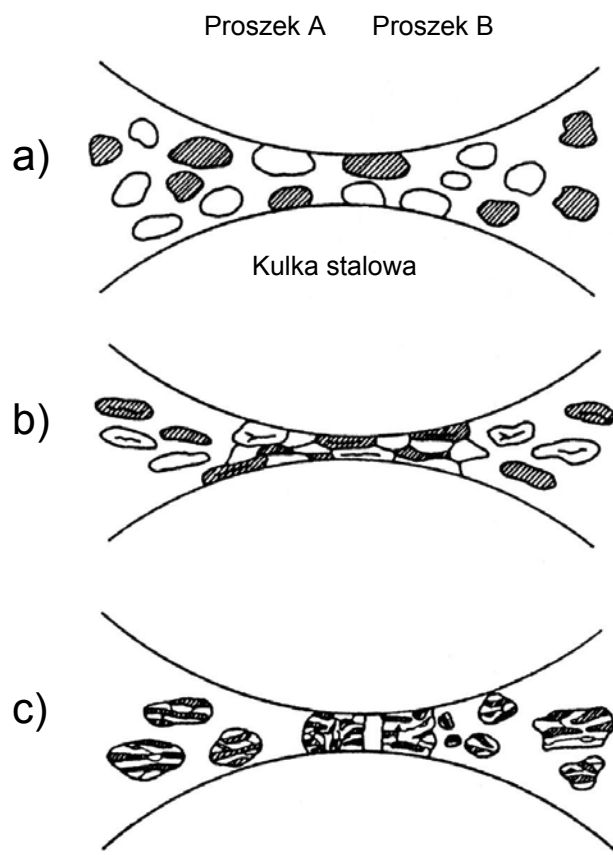
Mechaniczna synteza jest procesem obróbki materiałów proszkowych przez ich mielenie w wysokoenergetycznych młynach, najczęściej kulowych. Proces ten powoduje rozdrobnienie mikrostruktury i generowanie dużej liczby defektów struktury. Dlatego wyjściowa struktura krystaliczna staje się niestabilna i w zależności od uwarunkowań termodynamicznych powstały stop może mieć charakter [16-18]:

- roztworu stałego,
- fazy międzymetalicznej,
- mieszaniny składników,
- materiału amorficznego.

Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że termin „synteza” nie jest do końca trafny, gdyż w wielu przypadkach podczas mielenia proszków, powstają silnie przesycone

roztwory stałe, z których najczęściej dopiero podczas wyżarzania lub spiekania proszków, wydzielają się nowe fazy [19-25].

Istotą procesu mechanicznej syntezy odbywającej się podczas mielenia proszku w wysokoenergetycznym młynie, jest oddziaływanie przemieszczających się kul z ziarnami proszku, oraz wzajemne oddziaływanie ziaren proszków. W trakcie tych oddziaływań (kolizji) ziarna proszku poddawane są silnym odkształceniom i w rezultacie tego pękają, a spękane fragmenty łączą się ze sobą (rys. 1).



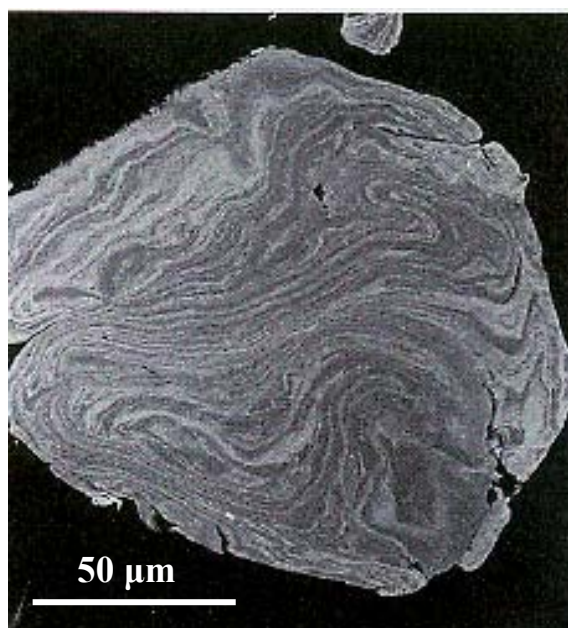
Rys. 1. Schemat zmian wielkości i mikrostruktury cząstek proszku podczas mechanicznego stopowania: (a), (b), (c) - kolejne stadia procesu [15]

Przebieg procesu mechanicznej syntezy jest silnie uzależniony od właściwości proszków wyjściowych. Ze względu na odkształcalność proszków rozróżnia się trzy przypadki:

- gdy obydwa proszki są plastyczne,

- gdy jeden proszek jest plastyczny, a drugi kruchy,
- gdy obydwa proszki są kruche.

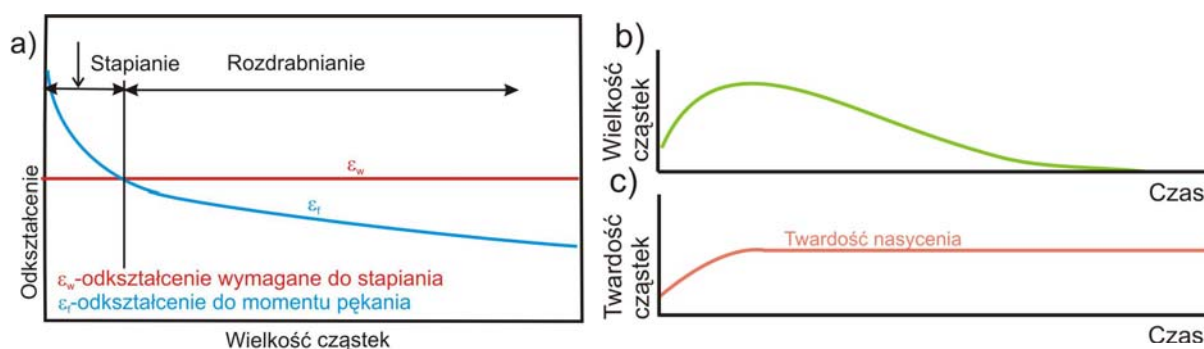
Najbardziej charakterystyczny dla procesu mechanicznej syntezy jest przypadek, gdy obydwa mielone proszki są plastyczne. Proces MS w układzie zawierającym dwa plastyczne składniki jako pierwsi opisali Benjamin i Violin [26]. Wykazali, że w tym przypadku ziarna proszków, na skutek zderzeń kula-proszek-kula lub kula-proszek-ściana naczynia, ulegają silnemu spłaszczeniu podczas odkształcania i wskutek tego nakładają się wzajemnie na siebie, tworząc początkowo silnie rozwiniętą, pofałdowaną mikrostrukturę płytkową proszków składowych (rys. 2). Odkształcenie to powoduje silne umocnienie, w następstwie którego ziarna proszków pękają [27].



Rys. 2. Mikrostruktura płytkowa powstająca w wyniku MS [27]

Podczas procesu powierzchniowe warstwy cząstek proszku ulegają spękaniu i odsłaniają czystą, reaktywną powierzchnię metalu, a ponieważ mechaniczna synteza odbywa się najczęściej w atmosferze ochronnej (argon lub hel) lub próżni, powierzchnie te pozostają nieutlenione. Pod wpływem działających naprężeń

ściskających nałożenie na siebie dwóch cząstek o podobnych powierzchniach prowadzi do wytworzenia wiązań atomowych pomiędzy atomami dwóch różnych krystalitów, co powoduje utworzenie cząstki złożonej. W miarę zachodzenia procesu cząstki rosną i jednocześnie silnie umacniają się odkształceniowo. Po osiągnięciu pewnej krytycznej wielkości oraz pewnego krytycznego umocnienia, cząstka złożona pęka i cykl powtarza się. Duże cząstki są bardziej skłonne do pęknięcia, gdyż prawdopodobieństwo pojawienia się zarodka pęknięcia jest proporcjonalne do wielkości cząstki. Cząstki małe, w których zarodki pęknięć nie występują, mogą wytrzymać większe odkształcenia i łączyć się z innymi małymi cząstkami. Według Benjamina [7] odkształcenie wymagane do połączenia się cząstek przez stapianie ε_w przyjmuje wartości od 0,9 do 1,6 i jest proporcjonalne do objętości cząstek. Bardzo istotna jest średnica cząstek wyznaczona w miejscu przecięcia się krzywych ε_w i ε_f (rys. 3), (gdzie ε_f - odkształcenie wymagane do pęknięcia cząstek).



Rys. 3. a) Zależność okresów stapiania i rozdrabniania cząstek proszku od odkształcenia wymaganego do pęknięcia ε_f i stapiania ε_w oraz (b) schematyczne przedstawienie zmian wielkości i (c) twardości cząstek mielonego proszku w funkcji czasu procesu [15]

Cząstki mniejsze od tej wartości mają tendencję do spajania się ze sobą, natomiast cząstki większe do rozdrabniania. Widoczne są więc dwa stadia procesu mielenia:

- wzrost wielkości cząstek (przewaga spajania),
- zmniejszanie wielkości cząstek (przewaga rozdrabniania).

Wzrost wielkości cząstek plastycznych w początkowym stadium procesu wynika z dużej ich zdolności do odkształcenia plastycznego (objawia się to ich płaskim kształtem). Cząstki takie nie pękają. Dopiero po osiągnięciu „twardości nasycenia”

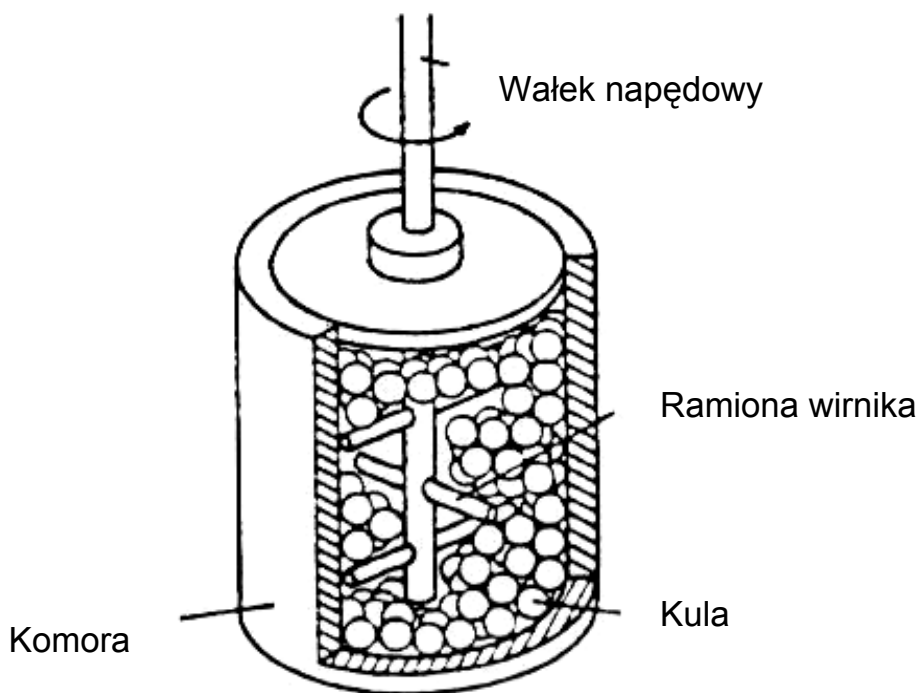
(rys. 3) cząstki stają się kruche i pękają. Po długim czasie trwania procesu nawet małe cząstki są umocnione do tego stopnia, że również pękają, co prowadzi do rozdrobnienia proszku nawet do wielkości kilku lub kilkudziesięciu nanometrów. Jednocześnie w miarę upływu czasu mielenia proces prowadzi nie tylko do rozdrobnienia, lecz równocześnie do ujednorodnienia składu chemicznego proszku.

W przypadku mielenia proszku plastycznego z kruchym, w wyniku procesu mechanicznej syntezy uzyskujemy jednorodny rozkład cząstek kruchych w plastycznej osnowie. Spowodowane jest to tym, że w trakcie mielenia następuje pękanie i silne rozdrabnianie proszku kruchego przy jednoczesnym odkształcaniu, a następnie pękaniu proszku plastycznego. Powoduje to, że pomiędzy stapiane powierzchnie proszków plastycznych dostają się fragmenty proszków kruchych i zostają tam uwięzione. W rezultacie powstaje jednorodny rozkład drobnych cząstek kruchych w plastycznej osnowie. Typowym przykładem takiego procesu jest mechaniczne stopowanie czystego Zr (plastyczny) z NiZr_2 (kruchy) [28]. W przypadku mechanicznego stopowania proszków plastycznych i kruchych bardzo ważna jest rozpuszczalność w stanie stałym składnika kruchego proszku w składniku proszku plastycznego. Jeżeli kruchy składnik wykazuje nieznaczną rozpuszczalność w składniku proszku plastycznego, tak jak to ma miejsce np. w przypadku boru i żelaza, to wówczas mało prawdopodobne jest, że będzie występowało zjawisko spajania między tymi składnikami.

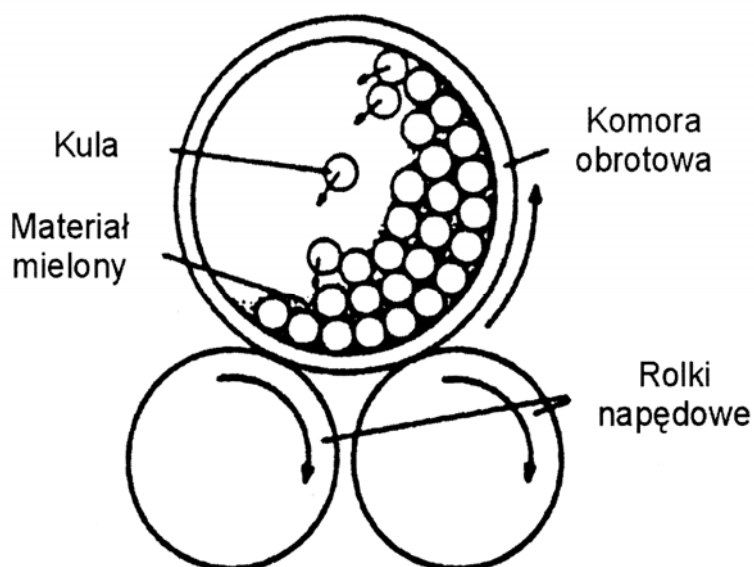
Mielenie proszków kruchych prowadzi przeważnie do silnego rozdrobnienia proszków. W odróżnieniu od proszków plastycznych, w tym przypadku nie tworzy się mikrostruktura płytkowa, lecz mikrostruktura składająca się ze sferycznych drobnych cząstek napawanych na większe, co przypomina „strukturę kukurydzy”, która może przekształcić się w mikrostrukturę nanokrystaliczną. Zaobserwowano, że w przypadku mielenia dwóch kruchych proszków, ziarna proszku twardszego, bardziej kruchego, zatapiają się w ziarnach proszku bardziej miękkiego i mniej kruchego. Takie zjawisko zaobserwowali Davis i Koch podczas mechanicznego stopowania Si i Ge, gdzie twardsze i bardziej kruche cząstki proszku Si zatopiły się w mniej kruchych cząstkach Ge [29].

2.3. RODZAJE MŁYNÓW STOSOWANYCH DO WYTWARZANIA STOPÓW METODĄ MECHANICZNEJ SYNTEZY

Do wytwarzania stopów metodą mechanicznej syntezy stosowane są różnego rodzaju wysokoenergetyczne młyny. W powszechnym użyciu jest kilka rodzajów młynów kulowych: attritory (np. Szegvari - Union Press), wibratory (np. typu SPEX), młyny planetarne (np. Fritsh) i stosowane na skalę przemysłową młyny obrotowe. Schematy komór najczęściej stosowanych młynów przedstawiono na rys. 4 i 5. Są to: komora młyna typu attritor (rys. 4) z wirującym wałkiem napędowym wyposażonym w poprzeczne ramiona oraz poziomo wirująca komora młyna typu planetarnego (rys. 5) z rolkami napędowymi [30,31].

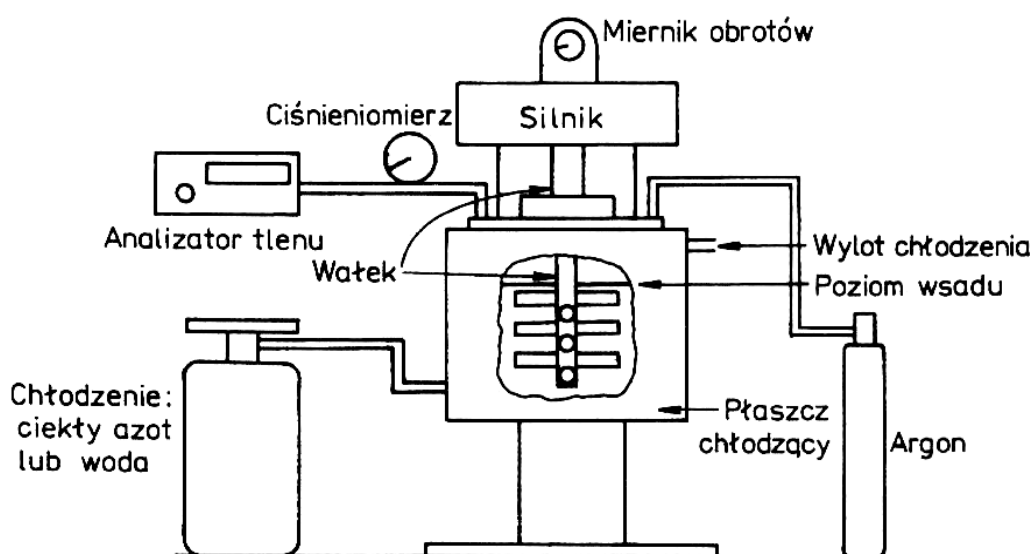


Rys. 4. Schemat komory mielącej w młynie typu attritor [30]



Rys. 5. Schemat komory młynnej typu planetarnego [30]

Młyn typu attritor (rys. 6) jest najbardziej odpowiednim urządzeniem laboratoryjnym do mielenia większych ilości proszków, tj. od stu gramów do kilku kilogramów, podczas gdy z młynów wibracyjnych typu SPEX, lub podobnych urządzeń, uzyskuje się zaledwie kilka lub kilkanaście gramów proszku, co z konieczności ogranicza możliwości badawcze wytwarzanych stopów.



Rys. 6. Schemat młyna typu attritor [24]

Praca tego młyna polega na rozdrabnianiu materiału, głównie w wyniku intensywnego oddziaływania przemieszczających się kul z ziarnami proszku oraz wzajemnego oddziaływania ziaren proszków. Młyn składa się z nieruchomej, cylindrycznej komory o podwójnych ścianach, oraz znajdującego się w niej pionowego wałka z sześcioma ramionami. Załadunek młyna stanowią kule o gładkiej powierzchni, najczęściej ze stali zahartowanej, oraz stopowany materiał.

2.4. PRZYKŁADY MATERIAŁÓW WYTWARZANYCH METODĄ MS

Głównym celem mechanicznego stopowania było i jest otrzymywanie materiałów umacnianych dyspersyjnie cząstkami tlenków, które w przeciwieństwie do wydzielen drugiej fazy (umocnienie wydzieleniowe), są bardziej stabilne termodynamicznie w podwyższonej temperaturze [32,34]. Do tej grupy należą stopy na osnowie żelaza, niklu oraz aluminium. Znalazły one zastosowanie w lotnictwie i astronautyce oraz do wyrobu elementów pieców przemysłowych, turbin gazowych, urządzeń do przeróbki plastycznej, komór spalania w silnikach Diesla oraz wielu elementów odpornych na ścieranie. Mechaniczne stopowanie jest stosowane także do syntezy metali z niemetalami, a więc do wytwarzania takich związków jak: borki (np. TiB_2), węgliki (np. TiC , SiC), lub azotki, oraz materiałów kompozytowych, czego przykładem może być kompozyt $Al-SiC$ [34]. Coraz powszechniej techniką tą wytwarza się materiały o unikatowej strukturze, takie jak fazy amorficzne, silnie przesycone roztwory stałe, materiały nanokrystaliczne oraz stopy na osnowie pierwiastków ziem rzadkich np. $Sm-Co$, $Nd-Fe-B$, $Sm-Fe$, $Sm-Fe-N$ o unikatowych właściwościach magnetycznych [27]. W ostatnich latach mechaniczne wytwarzanie stopów jest szeroko stosowane do syntezy faz międzymetalicznych, z których na największą uwagę zasługują aluminki metali przejściowych, czyli fazy z układów $Ni-Al$, $Ti-Al$, $Nb-Al$ [30].

2.5. PARAMETRY PROCESU MS

Mechaniczna synteza jest procesem złożonym, dlatego na właściwości materiału końcowego, jak również na kinetykę procesu ma wpływ wiele, w dużym stopniu zależnych od siebie czynników, do których zaliczyć należy: rodzaj młyna, stopień

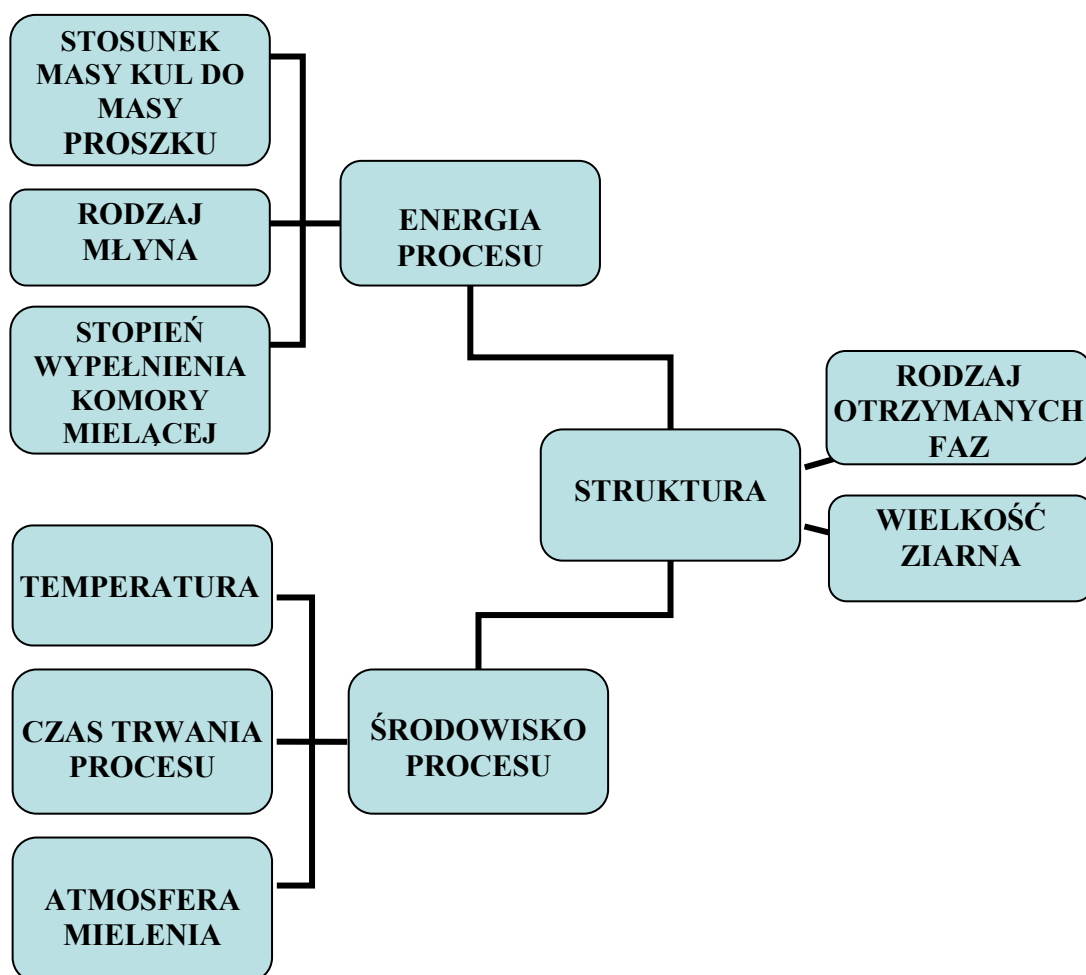
wypełnienia komory mielącej, stosunek masy kul do masy proszku, czas mielenia, temperatura i atmosfera mielenia.

Biorąc pod uwagę prace prowadzone w różnych laboratoriach stwierdzono, że dla danej konstrukcji młyna, o kinetyce procesu decyduje w dużym stopniu częstość oddziaływania kul z cząstkami proszku. To z kolei zależy od takich parametrów, jak szybkość obrotowa wałka, gęstość materiału kul oraz stosunek objętości całkowitej kul do objętości proszku (tzw. współczynnik wypełnienia). Zaobserwowano, że zarówno za mała, jak i za duża objętość kul w komorze mielącej powoduje zmniejszenie efektywności procesu. Wielkość kul musi być zoptymalizowana dla poszczególnych typów i rozmiarów młynów. Stosunek objętości całkowitej kul do objętości proszku wynosi zwykle od 3:1 do 50:1. Zmniejszenie stosunku objętości kul do objętości proszku powoduje wydłużenie czasu mielenia, podczas gdy zwiększenie stosunku objętości kul do objętości proszku powoduje szybsze rozdrobnienie materiału. Kolejnymi bardzo istotnymi czynnikami procesu mechanicznej syntezy, które należy uwzględnić w trakcie przeprowadzania procesu są: skład atmosfery, w której przeprowadza się mielenie, temperatura, czas oraz intensywność mielenia. Proces MS najczęściej przeprowadza się w atmosferze ochronnej lub w próżni. Środowisko takie zabezpiecza materiał przed dodatkowymi reakcjami ze składnikami powietrza, takimi jak tlen czy azot. Czynnikiem istotnym, lecz trudnym do oszacowania jest wzrost zarówno lokalnej (wywołanej tarciem oraz odkształceniem plastycznych proszków), jak i średniej temperatury, która nie jest parametrem procesu, ale stanowi skutek zastosowania określonych parametrów. Zmiana temperatury, w której zachodzi proces MS zmienia szybkość dyfuzji pierwiastków oraz wpływa na kinetykę procesu. Przykładowo obniżenie temperatury procesu z jednej strony zmniejsza szybkość dyfuzji składników stopu, ale z drugiej powoduje znacznie szybszą amorfizację proszku [14].

Ustalenie optymalnych parametrów procesu jest dosyć trudne. Próbę schematycznego zestawienia parametrów wpływających na produkt końcowy wybranego procesu przedstawiono na rys 7.

2.6. ZALETY I WADY PROCESU

Do niewątpliwych zalet mechanicznego wytwarzania stopów należy zaliczyć możliwość otrzymania dużej ilości materiału o unikatowych właściwościach, którego nie można otrzymać tradycyjnymi metodami. Metoda ta jest szczególnie przydatna do syntezy metali charakteryzujących się zróżnicowaną temperaturą topnienia, jak to ma miejsce w przypadku faz międzymetalicznych tworzonych np. przez takie pierwiastki jak: Ti, Al, Nb czy Al, Fe itd. Metoda umożliwia silne ujednorodnienie i rozdrabnianie mikrostruktury, wprowadza do mikrostruktury dyspersoid tlenkowy.



Rys. 7. Parametry technologiczne procesu MS wpływające na produkt końcowy [16]

Do ważnych zalet tej techniki wytwarzania stopów należy także: łatwe regulowanie składu chemicznego stopów i ich mikrostruktury oraz możliwość nadawania gotowych, nawet skomplikowanych kształtów produkowanych wyrobów.

Proces ten nie jest jednak pozbawiony wad. Do głównych wad procesu należy niedostateczna czystość otrzymywanych stopów. Zanieczyszczenia dostają się z mielących kul i z atmosfery. Np. stosując stalowe kule przy syntezie faz międzymetalicznych należy brać pod uwagę obecność w stopie atomów Fe [19]. Do wad należy także koszt procesu, który, pomimo, że jest niższy od kosztów innych technik umożliwiających otrzymanie materiałów o podobnej strukturze, jest nadal stosunkowo wysoki. Ważnym problemem szczególnie podczas mielenia metali plastycznych jest ubytek rozdrabnianych i stapianych proszków wskutek napawania ich na ściany komory roboczej oraz na kule. Stosuje się jednak wówczas środki zmniejszające adhezję pomiędzy materiałem wsadu a częściami roboczymi młyna, co przyczynia się do zmniejszenia tego zjawiska.

3. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA STOPÓW NA OSNOWIE FAZ MIĘDZYMETALICZNYCH

Stopy na osnowie faz międzymetalicznych to materiały, których podstawowym składnikiem mikrostrukturalnym (osnową) jest faza międzymetaliczna. Faza międzymetaliczna to faza krystaliczna stała składająca się z dwóch lub więcej metali, która zwykle ma własności oraz strukturę krystaliczną inne niż pierwiastki z których się składa [35]. Cechą wyróżniającą fazy międzymetaliczne, a zarazem odróżniającą je od metali, jest rodzaj wiązań międzyatomowych. W fazach międzymetalicznych wiązania między atomami nie mają charakteru czysto metalicznego, lecz w mniejszym lub większym stopniu charakter kowalencyjny. Wiązanie kowalencyjne jest bardzo silne i prowadzi do dużej wytrzymałości mechanicznej i wysokiej temperatury topnienia. Sprawia to, że stopy na osnowie faz międzymetalicznych stanowią grupę pośrednią pomiędzy metalami a ceramiką. Struktura krystaliczna fazy międzymetalicznej jest odmienna od struktur wyjściowych poszczególnych składników wchodzących w skład tej fazy, a co za tym idzie, faza międzymetaliczna wykazuje specyficzne własności, których nie można interpolować na podstawie własności metali, które ją tworzą [36-38].

Ze względu na energię oddziaływania między atomami fazy międzymetaliczne możemy podzielić na fazy uporządkowane odwracalnie, takie jak Cu_3Au , Ni_2Cr , Fe_3Al lub CuZn , oraz fazy uporządkowane trwale (potocznie nazywane intermetalami), takie jak NiAl , Ni_3Al , TiAl , Ti_3Al , Fe_3Al lub Nb_3Al . Intermetale posiadają stosunkowo dużą energię oddziaływania pomiędzy atomami różnych pierwiastków (A i B), wyraźnie większą niż między atomami tego samego pierwiastka (A-A i B-B), zachowują więc uporządkowanie struktury (tzw. uporządkowanie dalekiego zasięgu) aż do temperatury topnienia. W fazach uporządkowanych odwracalnie, w których energia oddziaływania między atomami różnych pierwiastków jest stosunkowo niewiele większa niż między

atomami tych samych pierwiastków, wraz ze wzrostem temperatury stopień uporządkowania struktury krystalicznej stopu maleje i stop przechodzi w stan nieuporządkowany jeszcze przed osiągnięciem temperatury topnienia [39,40].

Materiały z dominującym udziałem trwale uporządkowanych faz międzymetalicznych wykazują szereg korzystnych własności predysponujących je jako atrakcyjny materiał konstrukcyjny na elementy pracujące w podwyższonej temperaturze i stanowią obecnie jedną z ważniejszych grup materiałów intensywnie rozwijanych dla różnych działów techniki.

Z szeregu interesujących własności stopów na osnowie uporządkowanych faz międzymetalicznych, można wymienić [41-45]:

- względnie małą gęstość (podstawowymi składnikami stopowymi są w przypadku tych materiałów najczęściej aluminium, tytan),
- dużą wartość właściwego modułu Younga E/ρ oraz wytrzymałości właściwej R_m/ρ (bardzo istotne w transporcie lotniczym i lądowym),
- duże wartości modułów sprężystości, zmniejszające się znacznie wolniej - w porównaniu do czystych metali i stopów klasycznych - ze wzrostem temperatury,
- wysoką temperaturę topnienia (2060°C - Nb_3Al , 1638°C - NiAl),
- dużą wytrzymałość, stosunkowo nieznacznie malejącą ze wzrostem temperatury,
- względnie dużą odporność na utlenianie,
- dużą odporność na pełzanie,
- zadowalającą wytrzymałość na zmęczenie niskocykliczne w porównaniu do standardowych stopów niklu.

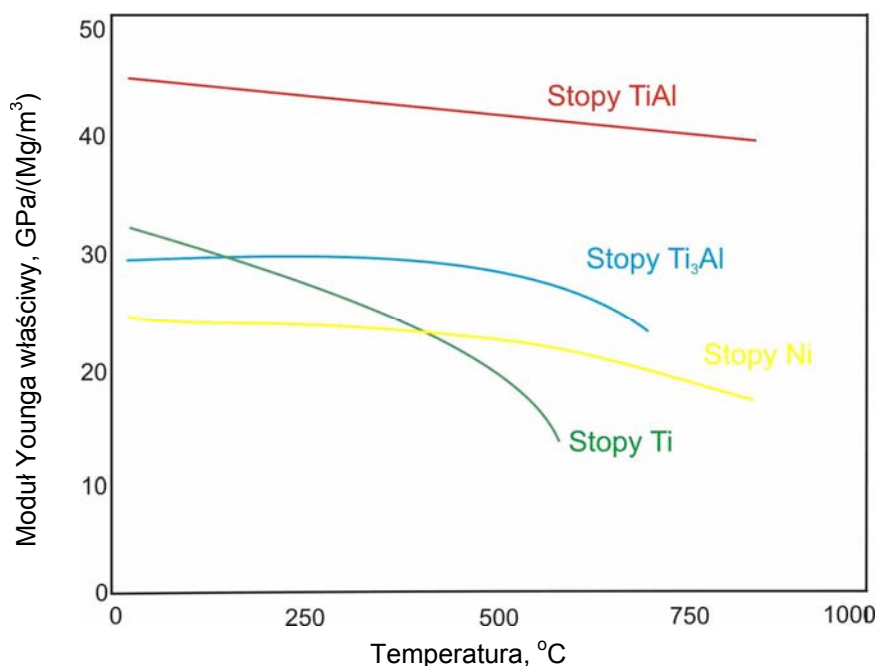
Dla porównania w tabeli 1 zestawiono własności niektórych faz międzymetalicznych z własnościami tradycyjnych stopów tytanu i nadstopów na osnowie niklu. Zainteresowanie stopami na osnowie uporządkowanych faz międzymetalicznych wynika przede wszystkim z ich małej gęstości, mniejszej od gęstości nadstopów, a porównywalnej do gęstości stopów lekkich, oraz stosunkowo wysokiej temperatury topnienia, wyższej od temperatury topnienia nadstopów. Wyższość stopów na osnowie faz międzymetalicznych, szczególnie na osnowie fazy

TiAl, w stosunku do konwencjonalnych stopów tytanu i nadstopów niklu pokazują również zmiany wartości modułu Younga odniesionego do gęstości z temperaturą (rys. 8). W porównaniu do klasycznych stopów i czystych metali wartość modułu Younga stopów na osnowie faz międzymetalicznych jest większa i ze względu na siłę wiązań międzyatomowych zmniejsza się znacznie wolniej wraz ze wzrostem temperatury. Fazy międzymetaliczne, które można rozpatrywać jako roztwory stałe uporządkowane, mają także większe moduły sprężystości niż poszczególne składniki tych faz. Uporządkowanie roztworów stałych zwiększa moduły sprężystości, ze względu na dużą siłę wiązań między atomami różnych pierwiastków [46].

Tabela. 1. Własności wybranych faz międzymetalicznych oraz klasycznych stopów tytanu i nadstopów na osnowie niklu [47-49]

	Struktura Krystaliczna *	Temperatura Topnienia, °C	Gęstość, Mg/m ³	Moduł Younga, GPa
Stopy Ti	<i>hP2</i> (A3), <i>cI2</i> (A2)	1668	4,5	115
TiAl	<i>tP4</i> (L1 ₀)	1460	3,9	175
Ti ₃ Al	<i>hP8</i> (DO ₁₉)	1600	4,2	145
TiAl ₃	<i>tI8</i> (DO ₂₂)	1350	3,4	215
FeAl	<i>cP2</i> (B2)	1250	5,5	260
Fe ₃ Al	<i>cF16</i> (DO ₃), <i>cP2</i> (B2)	1540	6,7	140
Ni ₃ Al	<i>cP4</i> (L1 ₂)	1395	7,5	180
NiAl	<i>cP2</i> (B2)	1638	5,9	290
Nb ₃ Al	<i>cP8</i> (A15)	2060	7,3	135
Nadstopy Ni (PWA 1484)	<i>cF4</i> (A1), <i>cP4</i> (L1 ₂)	1340	8,7	220

* Oznaczenia podano według symboliki Pearsona, a w nawiasach według symboliki Strukturbericht



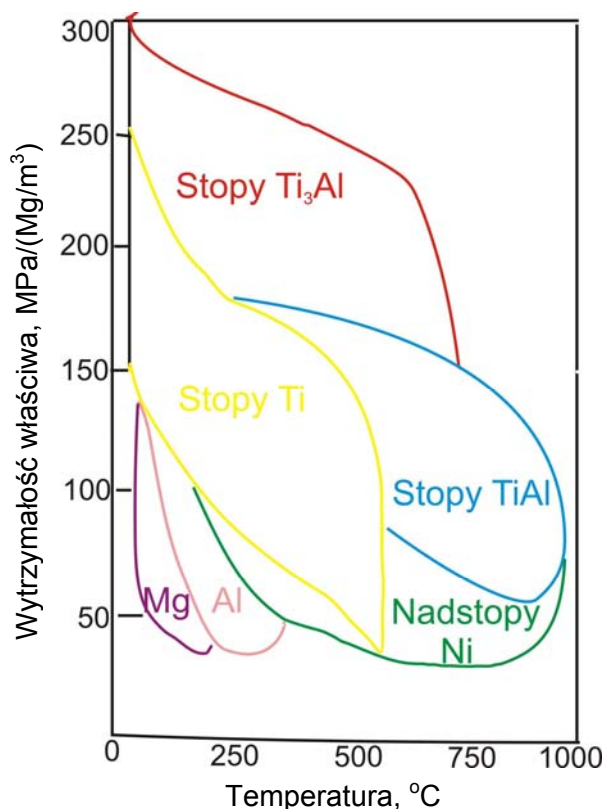
Rys. 8. Zmiana modułu Younga odniesionego do gęstości z temperaturą dla wybranych stopów [50]

W przypadku stopów na osnowie faz międzymetalicznych na uwagę zasługują stosunkowo dobre własności wytrzymałościowe w szerokim zakresie temperatury. W wielu przypadkach granica plastyczności stopów na osnowie uporządkowanych faz międzymetalicznych utrzymuje się na stałym poziomie, a nawet rośnie, wraz z podwyższaniem temperatury, a nie maleje, jak to ma miejsce w stopach konwencjonalnych. Przykładowo granica plastyczności i wytrzymałość na ściskanie intermetali na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl nie maleje do temperatury około 700°C [44]. W temperaturze pokojowej stopy na osnowie faz międzymetalicznych pod względem własności wytrzymałościowych ustępują jednak konwencjonalnym stopom tytanu i nadstopom niklu.

Zaletą stopów na osnowie faz międzymetalicznych jest również duża wytrzymałość właściwa pozwalająca na zmniejszenie masy konstrukcji. Najwyższą wytrzymałość właściwą w zakresie temperatury do około 700°C posiadają stopy na osnowie fazy Ti₃Al, z kolei w wyższej temperaturze zdecydowanie wyższą wytrzymałość właściwą mają stopy na osnowie fazy TiAl (rys. 9) [50].

Większość stopów na osnowie faz międzymetalicznych wykazuje jednak szereg niekorzystnych własności takich jak: mała ciągliwość i odporność na pękanie, które w

drastyczny sposób ograniczają powszechne stosowanie stopów międzymetalicznych jako materiałów konstrukcyjnych.



Rys. 9. Zmiany wytrzymałości właściwej z temperaturą dla wybranych stopów [50]

Mała ciągliwość i skłonność do kruchego pękania uporządkowanych stopów międzymetalicznych może być spowodowana między innymi małą liczbą systemów poślizgu ze względu na strukturę krystaliczną o małej symetrii [51]. W 1928 roku R. Von Misses wykazał, że dowolna zmiana kształtu kryształu jest możliwa tylko przy aktywizacji 5 niezależnych systemów poślizgu. Tymczasem wiele uporządkowanych stopów międzymetalicznych nie posiada dostatecznej liczby niezależnych systemów poślizgu, która pozwoliłaby materiałowi na znaczące odkształcenie plastyczne. Szansę na poprawę ciągliwości dają natomiast fazy o wysokiej symetrii struktury krystalicznej przy względnie małych rozmiarach komórki, ponieważ zwiększeniu symetrii struktury krystalicznej towarzyszy wzrost liczby niezależnych systemów poślizgu. Zwiększenie ciągliwości stopów międzymetalicznych można by więc osiągnąć przez wprowadzenie

do stopu odpowiedniego trzeciego składnika stopowego, powodującego zmianę niskosymetrycznej struktury uporządkowanej (takiej jak np. struktura heksagonalna) na wysokosymetryczną (uporządkowaną strukturę regularną). Dokonano w ten sposób zmiany tetragonalnej struktury Ni_3V oraz heksagonalnej Co_3V na strukturę regularną $cP4$ ($L1_2$) związku wieloskładnikowego $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})_3\text{V}$ [52]. Stopy te wykazały wzrost wydłużenia w temperaturze pokojowej z 1 % nawet do 40 % po zmianie struktury krystalicznej. Metoda ta nie jest jednak uniwersalna i niektóre związki, mimo że posiadają uporządkowaną strukturę regularną $cP4$, są kruche. Varin i współpracownicy [53] wykazali, że np. w stopach na osnowie TiAl_3 zmiana struktury krystalicznej z tetragonalnej $tI8$ na regularną $cP4$ (posiadającą 5 niezależnych systemów poślizgu) poprzez dodanie pierwiastków stopowych może poprawić tylko do pewnego stopnia własności mechaniczne. Wytrzymałość TiAl_3 zawierającego domieszki Cu i Fe zwiększa się ze wzrostem temperatury, co jest charakterystyczne dla wielu intermetali o strukturze $cP4$, jednak zmianie struktury nie towarzyszy wyraźna poprawa ciągliwości.

Kruchość materiału polikrystalicznego o uporządkowanej regularnej strukturze może również być spowodowana naturą budowy granic ziarn w uporządkowanej strukturze krystalicznej, małą siłą kohezji granic ziarn lub też segregacją szkodliwych domieszek do granic ziarn. Monokryształy Ni_3Al są plastyczne, natomiast ten sam, ale polikrystaliczny materiał wykazuje wysoką kruchość w temperaturze otoczenia, chociaż w strukturze krystalicznej jest 5 niezależnych systemów poślizgu. Między ziarnami fazy o nieuporządkowanej strukturze krystalicznej pojedyncze dyslokacje mogą się przemieszczać swobodniej niż między ziarnami fazy o strukturze uporządkowanej, dlatego powierzchnie granic między ziarnami o nieuporządkowanej strukturze krystalicznej wykazują większą zdolność do odkształceń plastycznych, w porównaniu do granic ziarn o uporządkowanej strukturze krystalicznej [54]. W przypadku faz o uporządkowanej strukturze krystalicznej korzystnym okazuje się być modyfikacja składu chemicznego materiału przez dodatek pierwiastka, który segregując do granic ziarn, powoduje zmniejszenie uporządkowania dalekiego zasięgu zapobiegając pękaniu międzykrystalicznemu. Korzystny wpływ boru na umocnienie granic ziarn zaobserwowano dodając niewielkie ilości boru do Ni_3Al ($cP4$). Podobny

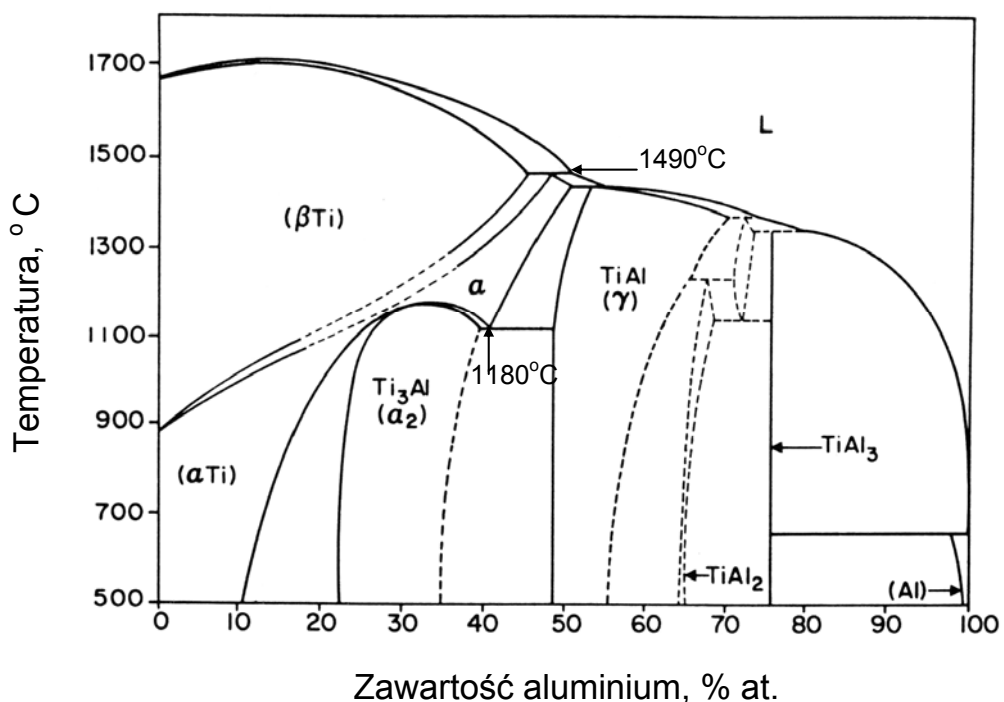
efekt uzyskano w stopach o strukturze $cP2$ ($B2$) (FeAl , NiAl) [55] i $tI8$ ($D0_{22}$) (TiAl_3) [56].

Ciągliwość można zwiększyć powodując rozdrobnienie mikrostruktury. Według klasycznych prac Cottrela i Petcha rozdrobnienie ziarna powinno prowadzić do poprawy odporności materiałów metalicznych na pękanie. Zmniejszając średnią średnicę ziarna poniżej krytycznej długości mikropeknięcia można zatrzymać rozprzestrzeniające się pęknięcia na granicach ziarn i równocześnie umożliwić odkształcenie plastyczne w ziarnach korzystnie zorientowanych dla poślizgu. Obiecujące wyniki otrzymali Schulson i Barker, którzy zwiększyli ciągliwość związku NiAl odkształconego w 400°C poprzez zmniejszenie wielkości ziarna poniżej $20\ \mu\text{m}$ [6]. Wyniki tej pracy dały początek poszukiwaniom technik wytwarzania stopów na podstawie faz międzymetalicznych umożliwiających rozdrobnienie ziarna. Materiały drobnoziarniste nie są jednak odpowiednie do zastosowań na elementy przenoszące obciążenia w wysokiej temperaturze, gdyż z rozdrobnieniem ziarna rośnie szybkość pełzania. Aby zapobiegać pogorszeniu odporności na pełzanie związanej z rozdrobnieniem ziarna można wykorzystać wprowadzanie do osnowy, najczęściej metodami metalurgii proszków, cząstek faz dyspersyjnych (umacnianie cząstkami faz dyspersyjnych). Cząstkami fazy dyspersyjnej są zwykle tlenki charakteryzujące się małą szybkością koagulacji i małą rozpuszczalnością ze wzrostem temperatury, dlatego stopy umocnione cząstkami fazy dyspersyjnej bardzo powoli mięknią ze wzrostem temperatury. Ze względu na dużą stabilność cieplną stopy utwardzane dyspersyjnie zachowują dużą wytrzymałość w wysokiej temperaturze.

Rozwój stopów na podstawie faz międzymetalicznych i ich wdrożenie do praktyki przemysłowej są więc uwarunkowane zwiększeniem ich ciągliwości i odporności na pękanie w temperaturze pokojowej. Stanowi to obecnie główny cel większości ośrodków badawczych zajmujących się stopami na podstawie faz międzymetalicznych.

4. FAZY MIĘDZYMETALICZNE Z UKŁADU Ti-Al

Od ponad 20 lat na całym świecie prowadzi się intensywne badania stopów na podstawie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al (rys. 10) [57-61]. Stopy te są szczególnie interesującym materiałem konstrukcyjnym przede wszystkim ze względu na ich bardzo dużą wytrzymałość właściwą R_m/ρ . Duża wytrzymałość, mała gęstość w połączeniu z dużą odpornością na pełzanie i utlenianie predysponują je do zastosowań na zawory silników spalinowych, wirniki turbosprężarek i łopatki turbin gazowych pracujące w temperaturze $600^\circ\text{C} \div 800^\circ\text{C}$. Obok licznych zalet stopy te charakteryzują się bardzo małą ciągliwością w temperaturze pokojowej oraz podatnością do pękania, co ogranicza ich przetwarzanie i zastosowanie jako materiałów konstrukcyjnych [62-64].



Rys. 10. Wykres równowagi fazowej Ti-Al [57]

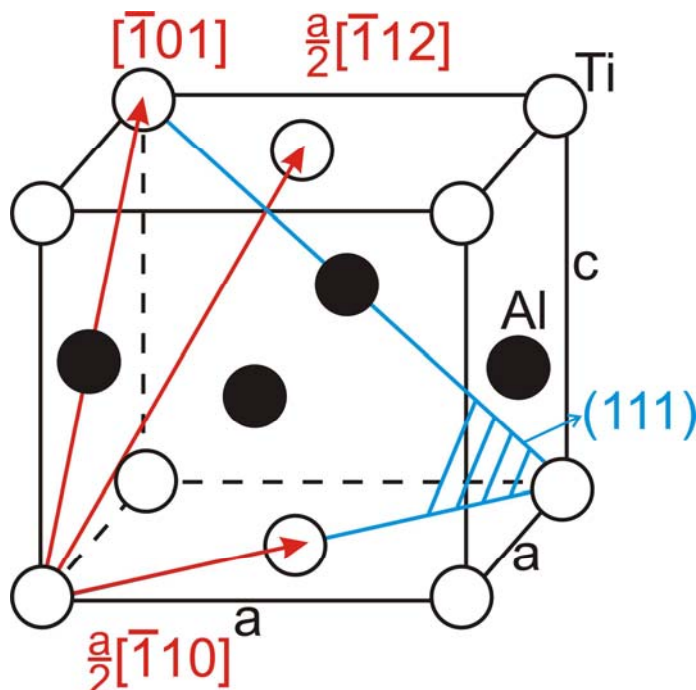
Stopy na podstawie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al zgodnie z wykresem fazowym (rys. 10) można podzielić na trzy grupy [65-66]:

- Stopy na podstawie fazy γ TiAl ($tP4$, $L1_0$),
- Stopy na podstawie fazy α_2 Ti₃Al ($hP8$, $D0_{19}$),
- Stopy na podstawie fazy TiAl₃ ($tI8$, $D0_{22}$).

Wykres fazowy Ti-Al posiada bardzo ważne cechy nie spotykane w innych układach podwójnych metali, jak na przykład występowanie obszaru jednofazowego (α -Ti) rozciągającego się ponad zakresem występowania fazy Ti₃Al aż do temperatury około 1490°C oraz występowanie przemiany eutektoidalnej w temperaturze 1118°C. Sprawia to, że stop o stechiometrycznym składzie Ti₃Al może być nagrzany do temperatury, w której następuje całkowite rozpuszczenie aluminium w tytanie α o heksagonalnej, zwartej strukturze krystalicznej $hP2$ ($A3$). Taki układ równowagi fazowej stwarza potencjalne możliwości stosowania wielu zabiegów obróbki cieplnej (podobnie jak w stalach) umożliwiających uzyskanie różnych morfologii mikrostruktur i tym samym różnorodnych własności mechanicznych i użytkowych.

Faza TiAl ma strukturę tetragonalną $tP4$ ($L1_0$) (rys. 11), o małym stopniu tetragonalności i parametrach: $a = 400,10$ pm i $c = 407,10$ pm [67-68]. Stosunek c/a wynosi zaledwie 1,02 i rośnie do 1,03 wraz ze wzrostem zawartości aluminium. Strukturę tę można traktować jako pochodną od struktury regularnej ściennie centrowanej, w której naroża i środki podstaw zajmowane są przez atomy Ti, a środki pozostałych ścian przez atomy Al [65]. Faza TiAl jest stabilna w zakresie od 49 % do 66 % at. Al i jest uporządkowana trwale, aż do temperatury topnienia 1440°C [69]. Podobnie jak w strukturach krystalicznych regularnych ściennie centrowanych poślizg zachodzi w najgęściej obsadzonych atomami płaszczyznach typu $\{111\}$ w najgęściej obsadzonych kierunkach. Jednak w uporządkowanej strukturze krystalicznej $tP4$ poszczególne wektory translacji typu $\langle 110 \rangle$ nie są równoważne [70]. Dyslokacje o wektorze Burgersa $\frac{1}{2}[110]$ mają najmniejszą energię (łatwy poślizg), natomiast dyslokacje o wektorach Burgersa $[101]$ i $[011]$ są superdyslokacjami o wyższej energii. Inną możliwą superdyslokacją jest dyslokacja o wektorze Burgersa $\frac{1}{2}[112]$. Superdyslokacje mogą dysocjować tworząc granice antyfazowe i błędy ułożenia [71-72]. W temperaturze powyżej 800°C dodatkowo oprócz poślizgu na płaszczyznach

typu $\{111\}$ i w kierunkach typu $\langle 11\bar{2} \rangle$ zachodzi odkształcenie przez bliźniakowanie. Prawdopodobnie bliźniakowanie jest jednym z czynników odpowiedzialnych za zwiększenie ciągliwości tych stopów w temperaturze powyżej 800°C .

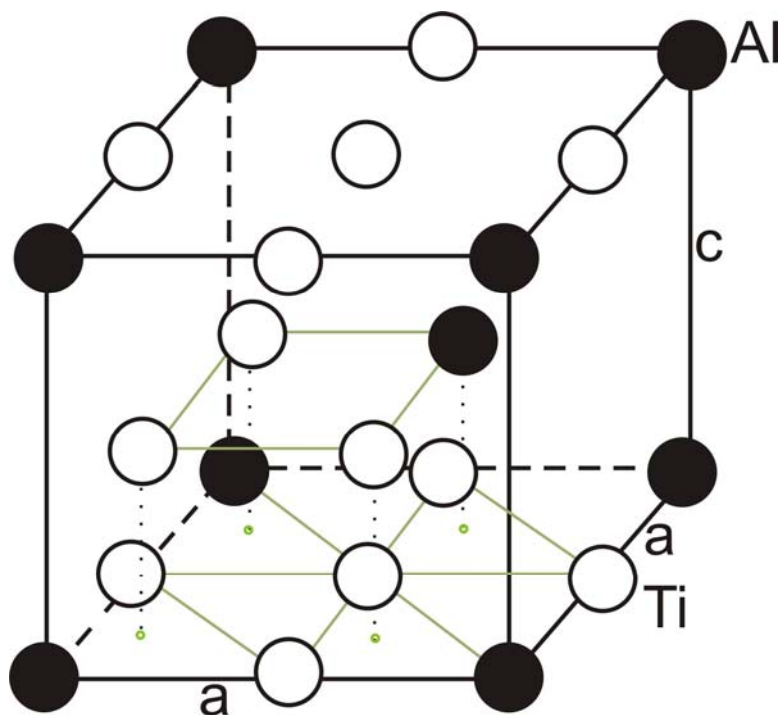


Rys. 11. Komórka elementarna TiAl z zaznaczonymi wektorami poślizgu o najmniejszej energii na płaszczyźnie (111) [65]

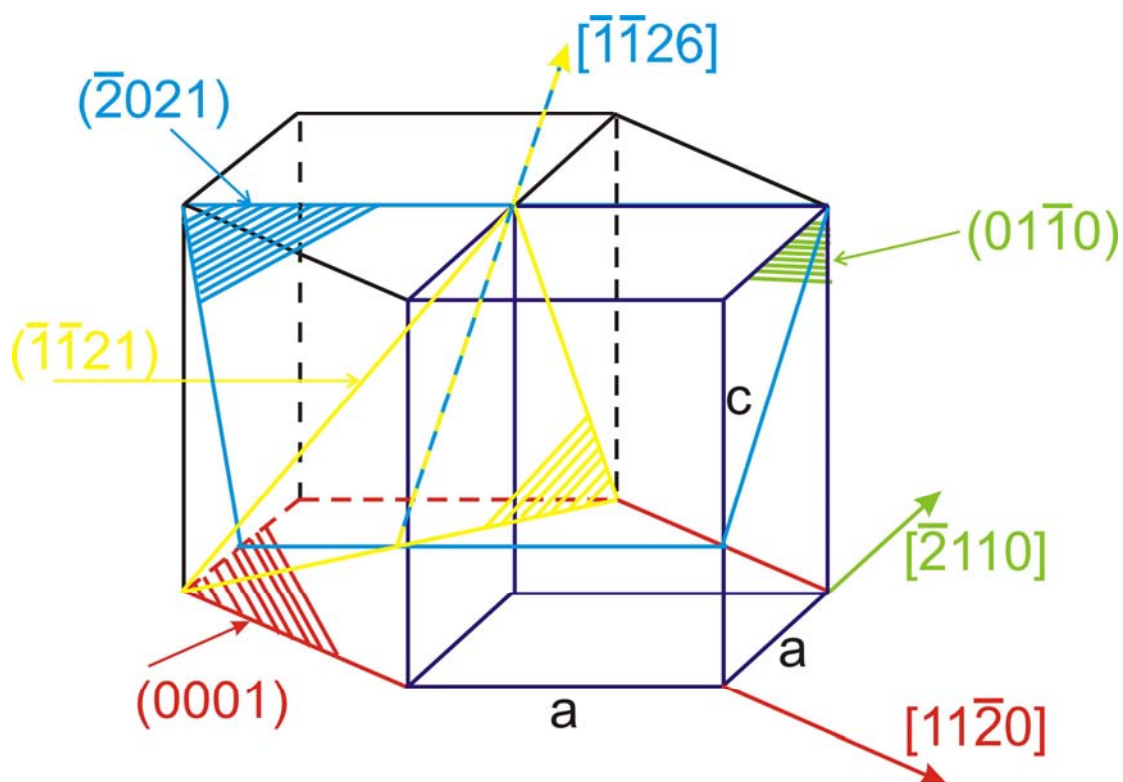
Faza $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ podlega przemianie nieporządek - porządek w zakresie składów $22\div 39\%$ at. Al w temperaturze 1180°C . Uporządkowana faza Ti_3Al (*hP8*) (rys. 12) posiada strukturę heksagonalną o parametrach $a = 578,03\text{ pm}$ i $c = 464,76\text{ pm}$ [68,73].

Poślizg w fazie międzymetalicznej $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ zachodzi w systemach: $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\{01\bar{1}0\} \langle \bar{2}110 \rangle$, $\{2021\} \langle \bar{1}\bar{1}26 \rangle$, $\{1\bar{1}21\} \langle \bar{1}\bar{1}16 \rangle$, przy czym naprężenie krytyczne dla ostatniego systemu poślizgu jest największe [74,75]. Poślizg w systemie $\{2021\} \langle 1\bar{2}16 \rangle$ w temperaturze pokojowej nie jest jednak możliwy bez spowodowania częściowego rozporządkowania struktury. Przypuszcza się, że aktywność tego systemu poślizgu w wysokiej temperaturze wpływa na zwiększenie ciągliwości stopów na osnowie fazy Ti_3Al .

a)



b)



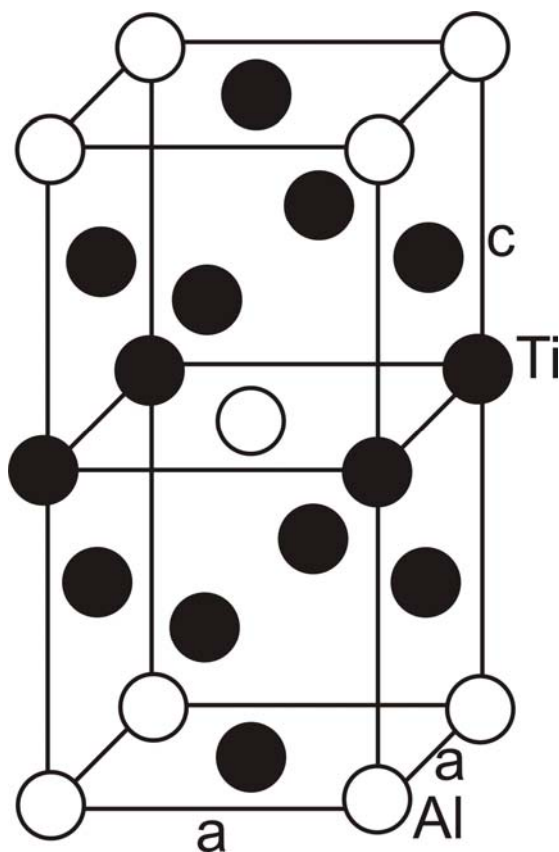
Rys. 12. (a) Komórka elementarna Ti_3Al ; (b) możliwe systemy poślizgu w strukturze Ti_3Al [61]

Powyżej temperatury 1180°C uporządkowana faza o strukturze heksagonalnej $hP8$ ($D0_{19}$) przemienia się w roztwór o nieuporządkowanej regularnej przestrzennie centrowanej strukturze $cI2$ ($A2$) [74].

Faza Ti_3Al (α_2) jest bardzo krucha, dlatego nie nadaje się do zastosowania na elementy konstrukcyjne. Stwierdzono jednak, że domieszkowanie stopów na osnowie faz międzymetalicznych Ti_3Al pierwiastkiem stabilizującym wysokotemperaturową fazę β -Ti (np. niobem), może znacznie poprawić ich ciągliwość. Wykazano, że stopy na osnowie fazy międzymetalicznej Ti_3Al modyfikowane stabilizującym fazę β pierwiastkiem stopowym wykazują prawie dwukrotny wzrost granicy plastyczności i wytrzymałości, a także wyższą ciągliwość i odporność na pękanie w stosunku do czystych stopów Ti_3Al . Pierwiastkiem, który najkorzystniej wpływa na własności tych stopów jest niob.

Stechiometryczna faza $TiAl_3$ posiada tetragonalną strukturę $tI8$ (DO_{22}) (rys. 13) o parametrach: $a = 385,37$ pm i $c = 858,39$ pm [68,76], uporządkowaną do temperatury 1340°C. Przyczyną kruchości fazy $TiAl_3$ jest niska symetria jej struktury krystalicznej $tI8$. Varin i jego współpracownicy [41] wykazali, że zmiana struktury krystalicznej z tetragonalnej $tI8$ na regularną $cP4$ ($L1_2$) (posiadającą 5 niezależnych systemów poślizgu) poprzez domieszkowanie: Cu, Ni, Fe, Zn, Pd, Cr i Mn może poprawić do pewnego stopnia własności mechaniczne stopów na osnowie fazy $TiAl_3$, jednak przemianie struktury nie towarzyszy wyraźna poprawa ciągliwości.

Najmniejszą uwagę poświęcono dotychczas związkowi $TiAl_2$, być może z tego powodu, że w starszych opracowaniach układu Ti-Al faza ta nie występowała. Ostatnio jednak, również ten związek o strukturze $tI24$ i parametrach: $a = 397,10$ pm i $c = 2431,30$ pm wymieniany jest jako kandydat na konstrukcyjne zastosowania w podwyższonej temperaturze [77,78].



Rys. 13. Komórka elementarna TiAl_3 [41]

Własności wybranych faz międzymetalicznych z układu Ti-Al oraz własności tradycyjnych stopów tytanu i nadstopów na osnowie niklu zestawiono w tabeli 2. Zamieszczone dane wskazują, że najlepsze własności ze względu na swoją najniższą gęstość i stosunkowo wysokie temperatury odporności na pełzanie i utlenianie, posiada faza TiAl . Stopy jednofazowe na osnowie fazy TiAl są jednak bardzo kruche w temperaturze pokojowej i ich ciągliwość wynosi $0,5 \div 1,0$ %. Dlatego przedmiotem szczególnego zainteresowania ze względu na potencjalne zastosowania są nie jednofazowe, a dwufazowe stopy, na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl , posiadające do 20 % fazy Ti_3Al ($\gamma + \alpha_2$). Stopy dwufazowe o mikrostrukturze $\gamma + \alpha_2$ wykazują ciągliwość $1,0 \div 3,0$ % w temperaturze pokojowej [49].

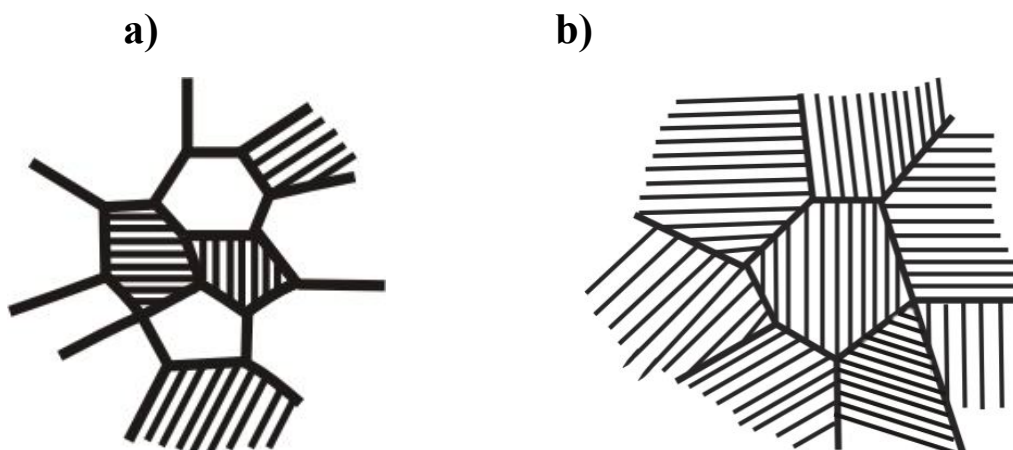
Tabela 2. Własności wybranych intermetali na osnowie Ti_3Al i $TiAl$ oraz klasycznych stopów tytanu i nadstopów na osnowie niklu [14,46]

Własności	Stopy Ti	Intermetale Ti_3Al	Intermetale $TiAl$	Nadstopy Ni
Struktura krystaliczna	$hP2/cI2$	$hP8$	$tP4$	$cF4/cP4$
Gęstość, Mg/m^3	4,5	4,1 ÷ 4,7	3,7 ÷ 3,9	8,3
Moduł Younga, GPa	95 ÷ 115	100 ÷ 145	160 ÷ 180	195 ÷ 220
Granica plastyczności, MPa	380 ÷ 1150	700 ÷ 990	400 ÷ 650	250 ÷ 1310
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	480 ÷ 1200	800 ÷ 1140	450 ÷ 800	620 ÷ 1620
Maksymalna temperatura pracy, kryterium odporność na pełzanie, °C	600	750	$750^1 \div 950^2$	800 ÷ 1090
Wydłużenie, % w temperaturze pokojowej	10 ÷ 25	2 ÷ 10	14	5 ÷ 40
Wydłużenie, % w temperaturze podwyższonej	12 ÷ 50	10 ÷ 20 (660) ³	10 ÷ 60 (870) ³	10 ÷ 40 (870) ³

¹ mikrostruktura „dupleks”² mikrostruktura płytkowa³ temperatura badania

W zależności od zawartości aluminium oraz warunków obróbki plastycznej i obróbki cieplnej w dwufazowych stopach $\alpha_2 + \gamma$ można wyróżnić dwa typy mikrostruktury (rys. 14):

- „dupleks”: drobnoziarnista mikrostruktura zbudowana z równoosiowych ziarn fazy γ i ziarn zbudowanych z płytek fazy α_2 i γ naprzemianlegle ułożonych,
- płytkową: grube ziarna składające się z kolonii naprzemianlegle ułożonych płytek faz α_2 i γ [79].



Rys. 14. Schemat typowej mikrostruktury w stopach dwufazowych TiAl: (a) mikrostruktura dupleks, (b) mikrostruktura płytkowa [14]

Obie fazy tworzące mikrostrukturę płytkową pozostają w ścisłych zależnościach krystalograficznych [75-77]:

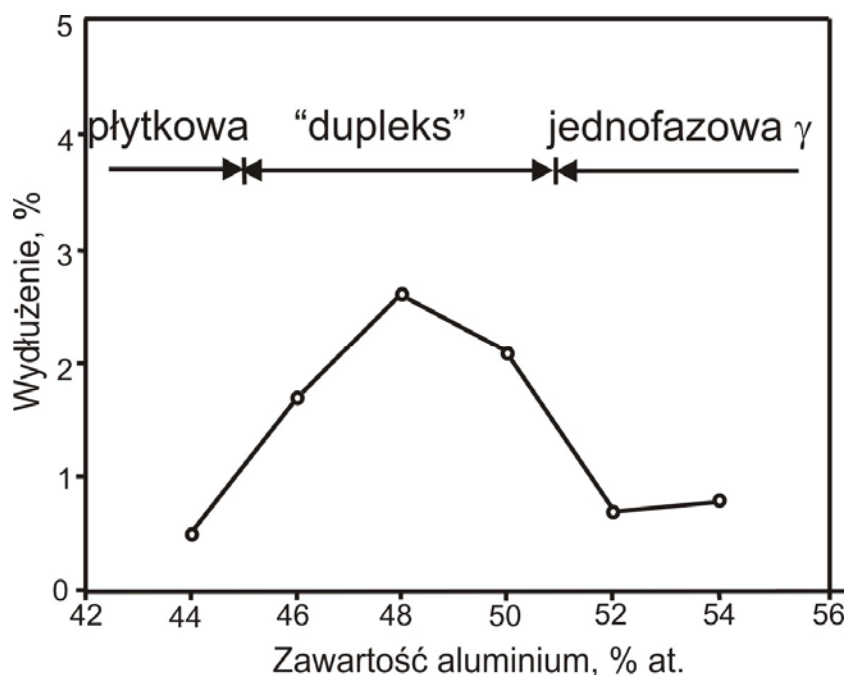
$$\begin{aligned} (111)_{TiAl} &\parallel (0001)_{Ti_3Al} \\ <110>_{TiAl} &\parallel <11\bar{2}0>_{Ti_3Al} \end{aligned}$$

Morfologia mikrostruktury wpływa decydująco na własności stopów na podstawie faz międzymetalicznych TiAl. Każdy rodzaj mikrostruktury może być korzystny dla pewnej szczególnej własności, a szkodliwy dla innych. Wpływ

mikrostruktury na własności mechaniczne dwufazowych stopów $\alpha_2 + \gamma$ można przedstawić następująco: stopy z gruboziarnistą, płytkową mikrostrukturą charakteryzują się małą ciągliwością i wytrzymałością, szczególnie w temperaturze pokojowej, ale stosunkowo dużą wytrzymałością zmęczeniową i odpornością na pękanie oraz pełzanie. Z kolei stopy z mikrostrukturą „dupleks” wykazują umiarkowaną ciągliwość i wytrzymałość w temperaturze pokojowej i podwyższonej, ale małą wytrzymałość zmęczeniową oraz małą odporność na pękanie i pełzanie. Optymalną równowagę pomiędzy odpornością na pękanie oraz pełzanie, a plastycznością i wytrzymałością uzyskuje się dla stopów z mikrostrukturą drobnoziarnistą płytkową [49].

Nieco lepszą ciągliwość (do $2 \div 3$ % wydłużenia) w stopach dwufazowych niż w stopach jednofazowych tłumaczy się „wyciąganiem” z roztworu TiAl atomów międzywęzłowych, których rozpuszczalność jest większa w fazie Ti_3Al oraz uaktywnieniem bliźniakowania jako dodatkowego mechanizmu odkształcenia. Faza γ TiAl w obecności fazy Ti_3Al (α_2) odkształca się na płaszczyznach $\{111\}$ zarówno przez poślizg w kierunkach $\langle 110 \rangle$, jak również przez bliźniakowanie w kierunkach $\langle 211 \rangle$. Wymienione mechanizmy odkształcenia odnoszą się do fazy γ tylko w obecności fazy α_2 . Bliźniakowanie prawie nie występuje jeżeli w mikrostrukturze stopu nie ma fazy α_2 .

Systematyczne badania wpływu zawartości aluminium na rodzaj tworzącej się mikrostruktury i związane z tym własności mechaniczne stopów doprowadziły do wniosku, że mikrostrukturę „dupleks” można otrzymać tylko w stosunkowo wąskim zakresie składu (w praktyce $45 \div 51$ % Al) (rys. 15). Dla zawartości powyżej 51 % Al uzyskuje się strukturę jednofazową γ , a przy składzie poniżej 45 % Al, i po uprzednim wyżarzaniu w zakresie jednofazowym α uzyskuje się tylko strukturę płytkową. Ustalono także, że największą ciągliwość oraz wytrzymałość wykazuje stop o zawartości 47,2 % Al, odpowiada to około 20 % objętości względnej fazy Ti_3Al [79]. Największe znaczenie praktyczne jako stopy konstrukcyjne posiadają stopy zawierające $45 \div 48$ % at. Al [63].



Rys. 15. Zależność wydłużenia stopów Ti-Al od zawartości Al oraz typu mikrostruktury [14]

Wprowadzenie do stopów Ti-Al innych oprócz Al dodatków stopowych prowadzi przede wszystkim do poprawy ich własności mechanicznych i użytkowych. W stopach dwufazowych Mo, Ta, Nb i Zr, a także w mniejszym stopniu V, Cr i Mn powodują wzrost wytrzymałości w temperaturze pokojowej na skutek wystąpienia efektu umocnienia roztworowego. Z kolei pierwiastki wysokotopliwe: Mo, Ta, Nb, W i pierwiastki międzywęzłowe (C, N) zwiększają wyraźnie żarowytrzymałość. Węgiel i azot tworzą w stopach iglaste wydzielienia węgliko-azotków $Ti_3Al(C,N)$. Wydzielienia te rozdrobnione i równomiernie rozmieszczone w osnowie na skutek zabiegów utwardzania wydzieleniowego powodują zwiększenie odporności na pełzanie oraz wytrzymałości w wysokiej temperaturze. Efekt utwardzania wydzieleniowego zwiększa się również w obecności tlenków, które tworzą się na skutek małej rozpuszczalności tlenu w fazie γ (ok. 250 ppm). W charakterze modyfikatorów omawianych stopów mogą być stosowane B, Si, C oraz lantanowce, na przykład Gd. Możliwa jest również modyfikacja przy użyciu związków chemicznych, na przykład TiB_2 [63, 84].

Dodatki stopowe wpływają również na stabilność poszczególnych faz występujących w tych stopach (Tabela 3). Zwiększenie zawartości pierwiastków

wysokotopliwych typu Mo, W, Nb i Ta może doprowadzić do wystąpienia w strukturze fazy β -Ti oraz jej uporządkowanej odmiany $cP2$ ($B2$), których obecność może powodować zwiększenie ciągliwości omawianych stopów [63,85,86].

Tabela 3. Wpływ dodatków stopowych na stabilność poszczególnych faz w stopach na osnwie fazy międzymetalicznej TiAl [63]

Rodzaj fazy	Pierwiastki stopowe
α_2	Nb, Ta
γ	Cr, Mn, Mo, Zr, W, Fe, V
β	Mo, W, Nb, Ta

W tabeli 4. zestawiono składy chemiczne i charakterystyczne własności najczęściej badanych i częściowo już stosowanych dwufazowych stopów na osnwie faz międzymetalicznych z układu TiAl o strukturze $\alpha_2 + \gamma$. Stop 4822 oraz dwa stopy typu - XD są z powodzeniem stosowane w przemyśle lotniczym. Stop 4822 to najczęściej badany stop dwufazowy o najlepszych własnościach plastycznych, dobrej odporności na pękanie i umiarkowanej wytrzymałości. Wszędzie tam, gdzie wymaga się wyższej wytrzymałości zarówno na rozciąganie jak i na pełzanie alternatywą dla tego stopu są stopy 47XD i 45XD, do poprawy własności wytrzymałościowych których wykorzystano modyfikację cząstkami związku chemicznego TiB_2 oraz obniżenie zawartości aluminium. Stopy typu WMS i ABB-2 należą do grupy stopów zawierających W i Si, których obecność znacznie poprawia odporność na pełzanie i utlenianie. Szczególnie wysoką odporność na utlenianie wykazuje bogaty w W stop ABB-2, co przy wytworzeniu w tym stopie, korzystnej z punktu widzenia odporności na pełzanie, płytkowej struktury stwarza szerokie możliwości jego wykorzystania na elementy silników odrzutowych. Szczególną uwagę w ostatnich latach zwrócono także na stopy typu TAB, upatrując w nich materiałów służących do produkcji łopatek turbin pracujących w temperaturze do 700°C. W stopach tych poprzez dodatki B i Si możliwe jest kontrolowanie wielkości ziarna oraz uzyskanie optymalnego zespołu własności wytrzymałościowych i plastycznych. Stopy typu IRC są przykładem stopów, w przypadku których wykorzystano podwyższoną zawartość pierwiastków poprawiających odporność na pełzanie i utlenianie, obecność modyfikatorów (B, Si)

oraz obniżoną zawartość aluminium dla uzyskania wysokowytrzymałego materiału przeznaczonego do pracy w wysokich temperaturach.

Tabela 4. Składy chemiczne i charakterystyczne własności stopów z układu Ti-Al [63]

Nazwa stopu	Skład chemiczny	Własności
4822	Ti-47Al-2Nb-2Cr	Ciągliwość, odporność na pękanie
45XD	Ti-45Al-2Nb-2Mn -0,8% obj. TiB ₂	Wytrzymałość na rozciąganie oraz zmęczenie, lejność
47XD	Ti-47Al-2Nb-2Mn -0,8% obj. TiB ₂	Wytrzymałość w podwyższonych temperaturach, lejność
WMS	Ti-47Al-2Nb-2Mn -0,5W-0,5Mo-0,2Si	Odporność na pełzanie
ABB-2	Ti-47Al-2W-0,5Si	Odporność na pełzanie oraz utlenianie
TAB	Ti-47Al-1,5Nb-1Mn -1Cr-0,2Si-0,5B	Lejność, dobra wytrzymałość i ciągliwość
IRC	Ti-44Al-4Nb-4Zr -1B-0,2Si	Wytrzymałość
Daido	Ti-48Al-2Nb-0,7Cr -0,3Si	Ciągliwość
3-95	Ti-47Al-2Nb-0,7Cr -1Mo-0,2B	Odporność na pełzanie, do przeróbki plastycznej
K5	Ti-46,2Al-3Nb-2Cr -0,2W-0,2B-0,2C	Do przeróbki plastycznej, odporność na utlenianie, dobra wytrzymałość i ciągliwość

Spośród wszystkich omawianych stopów stop typu Daido z Nb oraz podwyższoną zawartością Al i obniżoną zawartość Cr posiada bardzo dobrą plastyczność lecz i niską wytrzymałość. Pomimo tego odlewnicza odmiana tego stopu, zawierająca podwyższoną zawartość Nb, została wykorzystana do produkcji turbosprężarek w silnikach samochodów sportowych. Stop typu 3-95 to zmodyfikowana wersja stopu 4822 zawierająca Mo i B. Obecność Mo sprawia, że w stopie tym pojawia się faza β -Ti. Z kolei stop typu K5 o bardzo złożonym składzie chemicznym jest przykładem efektywnego wykorzystania, znanych dla tej grupy stopów, relacji pomiędzy składem chemicznym, technologią wytwarzania, mikrostrukturą i własnościami. Dzięki temu stop ten posiada optymalny zespół własności predysponujący go do zastosowania jako wysokowytrzymały materiał konstrukcyjny do pracy w wysokiej temperaturze [63]

5. FAZY MIĘDZYMETALICZNE Z UKŁADU Nb-Al

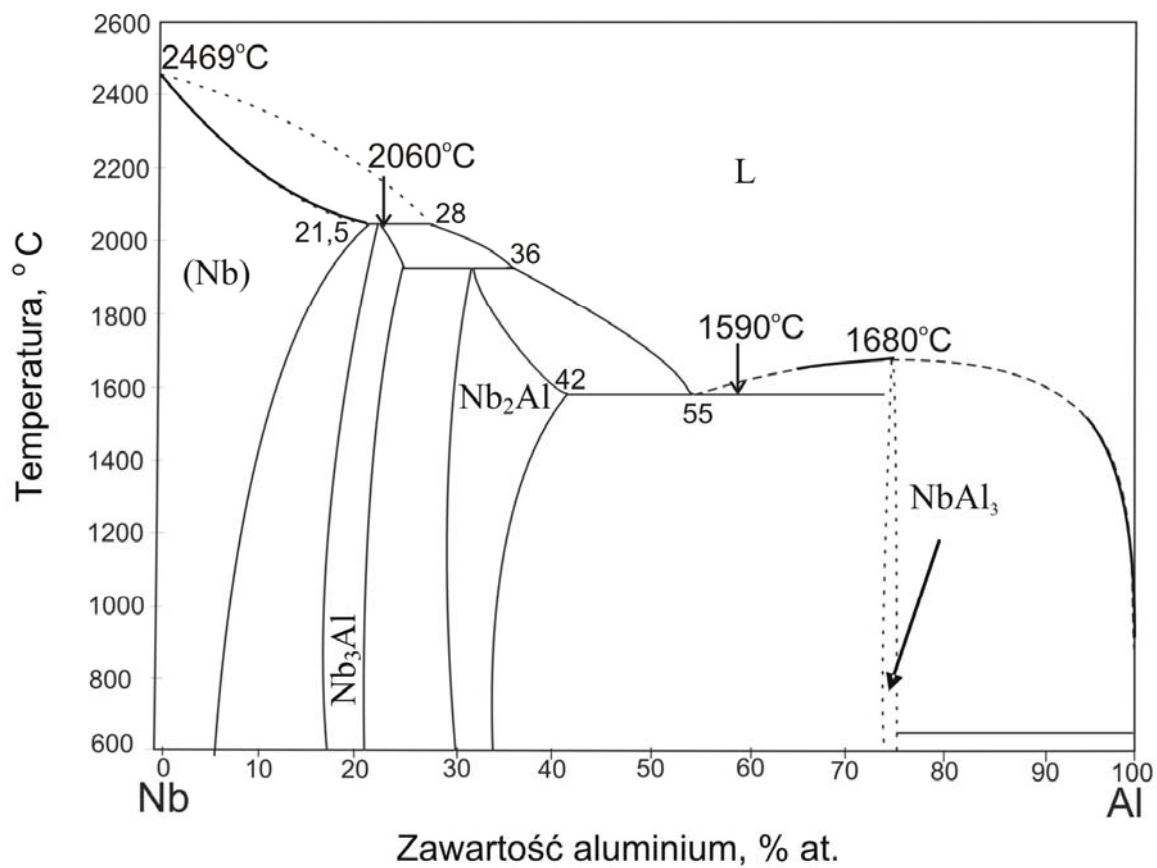
Stopy na podstawie faz międzymetalicznych z układu Nb-Al są obecnie obiektem zainteresowania wielu światowych ośrodków naukowo-badawczych ze względu na ich bardzo wysoką temperaturę topnienia (najwyższą temperaturą topnienia spośród faz międzymetalicznych „aluminium - metal przejściowy” charakteryzuje się faza międzymetaliczna Nb₃Al (2060°C)) oraz umiarkowaną gęstość (7,26 Mg/m³) [83-85]. Oczekuje się, że stopy na podstawie tej fazy będą w przyszłości stosowane nawet w temperaturach przekraczających temperatury zastosowań współczesnych nadstopów.

Zgodnie z wykresem fazowym (rys. 16) [90] stopy z układu Nb-Al można ogólnie podzielić na trzy główne grupy [91-99]:

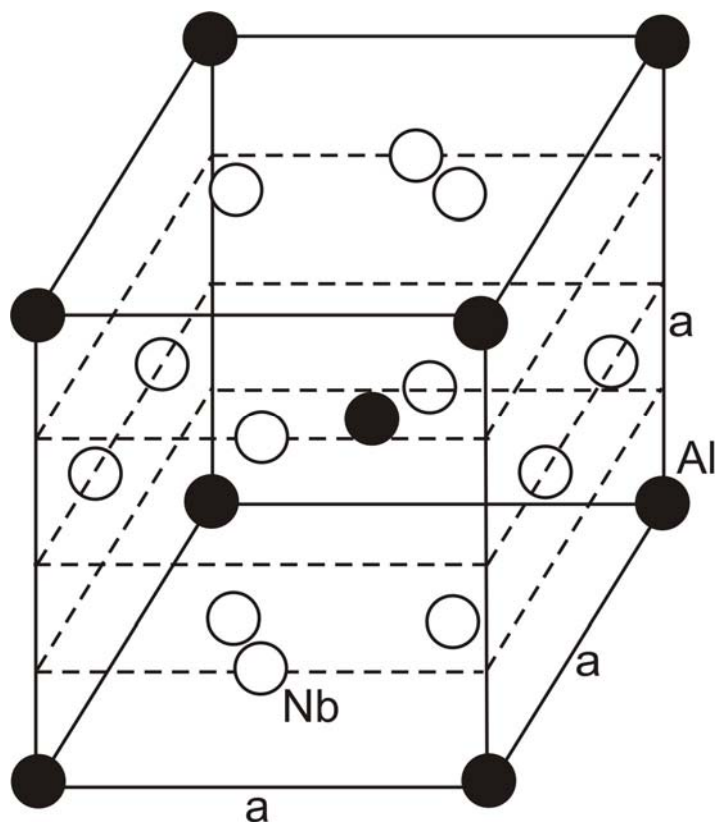
- Stopy na podstawie fazy Nb₃Al - *cP8* (*A15*),
- Stopy na podstawie fazy Nb₂Al - *tP30* (*D8₆*),
- Stopy na podstawie fazy NbAl₃ - *tI8* (*DO₂₂*).

Faza międzymetaliczna Nb₃Al została odkryta w 1958 r. przez Woda [100]. Już rok później Corenzwit [101] wykazał, że związek ten jest nadprzewodnikiem i na całym świecie rozpoczęto intensywne badania nad zastosowaniem tego związku jako materiału nadprzewodzącego [102-106]. Obecnie faza międzymetaliczna Nb₃Al rozważana jest jako potencjalny materiał konstrukcyjny do pracy w wysokiej temperaturze.

Faza międzymetaliczna Nb₃Al ma strukturę krystaliczną *cP8* (*A15*) typu A₃B (rys. 17) o parametrze $a = 518,00$ pm [107], o stosunkowo wysokiej symetrii, w której poślizg zachodzi w systemach {100} <001> [55]. Poślizg w innych systemach jest utrudniony w niskiej temperaturze ze względu na silne wiązania między atomami Nb i Al. Powoduje to kruchość Nb₃Al w temperaturze poniżej 1000°C.



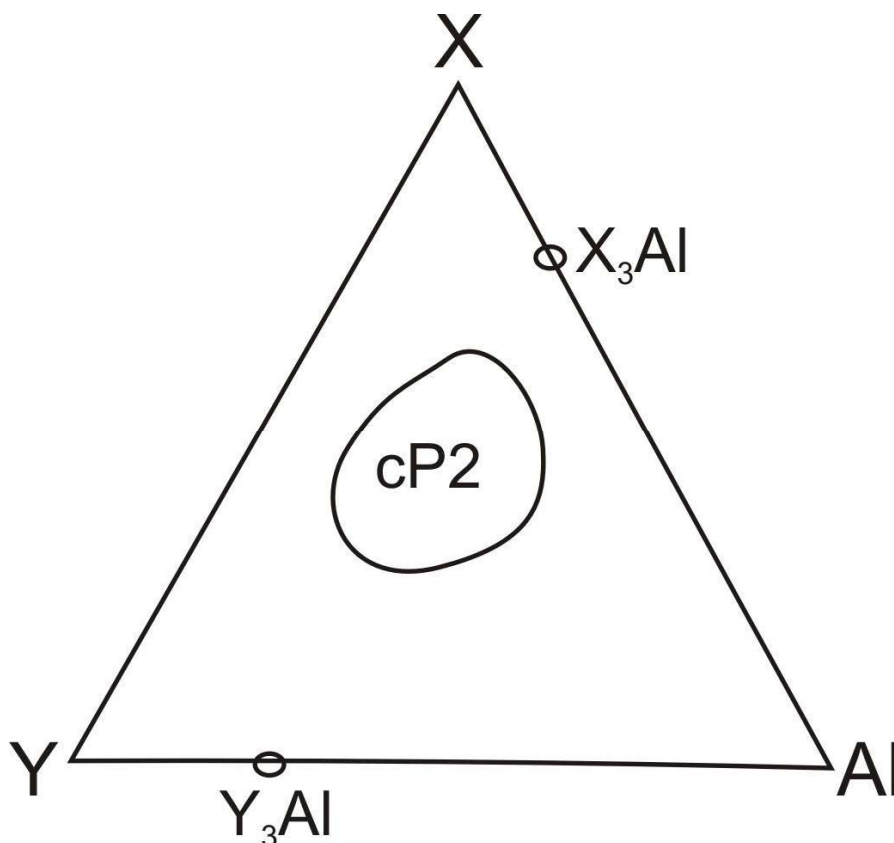
Rys.16. Wykres równowagi fazowej Nb-Al [88]



Rys. 17. Komórka elementarna struktury krystalicznej *cP8* [87]

Granica plastyczności fazy Nb_3Al jest stosunkowo wysoka. Z badan Hanady [88] wynika, że w temperaturze $1200^{\circ}C$ granica plastyczności fazy Nb_3Al wynosi 800 MPa, natomiast w temperaturze $1500^{\circ}C$ około 500 MPa, zmienia się więc nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury w porównaniu do tradycyjnych stopów. Faza Nb_3Al ma bardzo małą odporność na pękanie. Wartość współczynnika K_{Ic} dla tej fazy w temperaturze otoczenia wynosi $1,1 \text{ MPa} \times \sqrt{m}$ [97], podczas gdy wartość współczynnika K_{Ic} dla kompozytu Nb/Nb_3Al wynosi $6 \text{ MPa} \times \sqrt{m}$ [98]. Badania Dymka [14] wykazały natomiast, że twardość i wytrzymałość na pełzanie fazy Nb_3Al jest znacznie wyższa niż fazy Nb_2Al . Faza Nb_2Al jest ekstremalnie krucha w temperaturze poniżej $1150^{\circ}C$ [92].

W celu poprawy własności tego związku badania zmierzają w kierunku modyfikacji składu chemicznego jak również w kierunku stosowania niekonwencjonalnych metod wytwarzania [108-111]. Dąży się do wytwarzania materiału dwufazowego z plastyczną osnową, którą może być faza o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej $cI2$ (A2), lub jej odpowiednik o uporządkowanej strukturze typu $cP2$ (B2) i związkiem Nb_3Al jako twardą fazą [89,109]. Doprowadziło to do wyodrębnienia nowej klasy stopów (o strukturze krystalicznej $cP2$), które można schematycznie zapisać jako X-Al-Y, gdzie X oznacza: Ti, Zr, Hf (jeden lub ich kombinacje), czyli pierwiastki o strukturze krystalicznej heksagonalnej zwartej $hP2$ (A3) w niskiej temperaturze oraz regularnej przestrzennie centrowanej $cI2$ (A2) w wysokiej temperaturze, a Y pierwiastki: Nb, V, Ta, Cr, Mo, W, które mają w całym zakresie temperatury w stanie stałym strukturę krystaliczną regularną przestrzennie centrowaną $cI2$ (A2) [112]. Do tej klasy stopów należą właśnie stopy z układu Nb-Ti-Al [113-117]. Dodatek tytanu do fazy Nb_3Al powoduje pojawienie się fazy o strukturze krystalicznej $cP2$. Zakres składów chemicznych, w których powinna występować uporządkowana faza o strukturze krystalicznej $cP2$ w stopach potrójnych z aluminium przedstawiono na rys. 18.

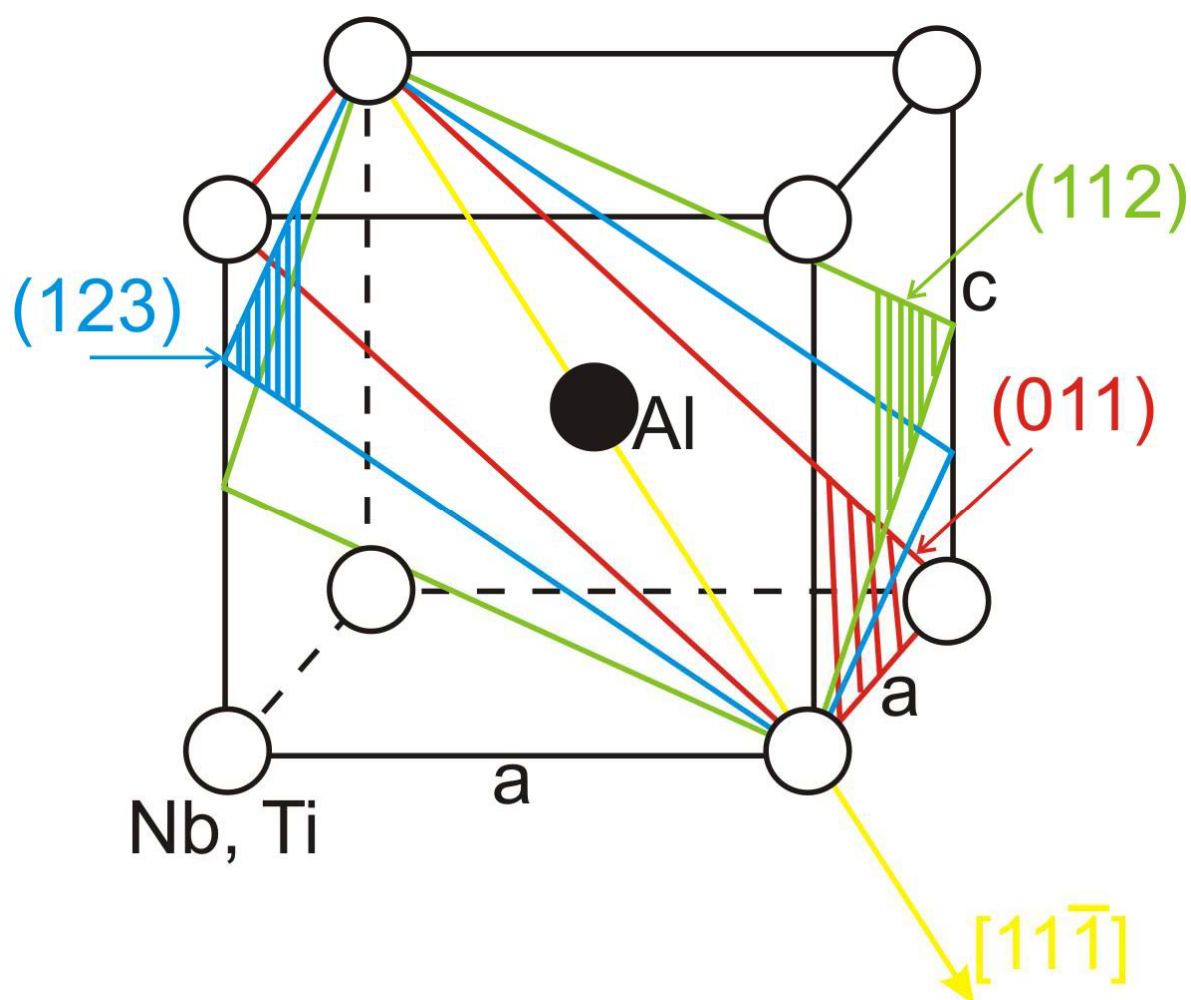


Rys. 18. Zakres występowania fazy o strukturze *cP2* w potrójnych stopach Al z Nb i Ti [112]

W strukturze krystalicznej *cP2* (rys. 19) atomy aluminium znajdują się w środku komórki, natomiast atomy niobu i tytanu znajdują się w narożach komórki (lub na odwrót). Niob i tytan są pierwiastkami, które w tej fazie podstawiają się wzajemnie [86,87]. Odkształcenie w strukturze krystalicznej *cP2* w stopach z układu zachodzi przez poślizg w następujących systemach: $\{110\}\langle 111\rangle$, $\{112\}\langle 111\rangle$ oraz $\{123\}\langle 111\rangle$ [118].

Własności stopów z układu Nb-Ti-Al nie są jeszcze dokładnie poznane. Shyue i jego współpracownicy badali mechanizm odkształcania oraz własności mechaniczne dwóch stopów z układu Nb-Ti-Al o składzie Nb₁₅Al₁₀Ti oraz Nb₁₅Al₄₀Ti. Temperatury topnienia obu stopów wynoszą odpowiednio 2181°C oraz 1795°C. Mikrostruktura stopu Nb₁₅Al₁₀Ti po wyżarzaniu przez 50 h w temperaturze 1100°C składała się z wydzieleń fazy o strukturze *cP8* (Nb₃Al) w osnowie fazy o strukturze *cP2*. Wyżarzanie w temperaturze 1600°C lub wyższej powodowało rozpuszczanie wydzieleń fazy o strukturze *cP8*, natomiast wyżarzanie fazy *cP2* w temperaturze 900°C przez 10 minut wprowadziło do struktury bardzo drobne wydzielienia ($\approx 0,02$

μm) zidentyfikowane jako faza ω ($\text{Ti}_4\text{Al}_3\text{Nb}$), a w wyniku wyżarzania w temperaturze 700°C przez 500 h drobne wydzielania fazy O (ortorombowej Ti_2AlNb). Mikrostruktura stopu $\text{Nb}_{15}\text{Al}_{40}\text{Ti}$ po wyżarzaniu przez 20 h w temperaturze 800°C składała się natomiast z wydzieleni fazy O ($20\ \mu\text{m}$) w osnowie fazy o strukturze $cP2$. Wydzielania nieznacznie wzrosły podczas wyżarzania w temperaturze 900°C i zanikały powyżej temperatury 1000°C . Stop $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_{15}\text{Al}$ po zastosowaniu zabiegów cieplnych prowadzących do wydzielania fazy Nb_3Al w osnowie fazy $cP2$, wykazywał wydłużenie nawet do 20 % w temperaturze pokojowej, natomiast stop $\text{Nb}_{15}\text{Al}_{40}\text{Ti}$ do 12% [113-118].



Rys. 19. Komórka elementarna struktury krystalicznej $cP2$ z zaznaczonymi systemami poślizgu [14]

Ustalono, że pomiędzy fazami o strukturze $cP8$ i $cP2$ występuje ścisła zależność krystalograficzna [97]:

$$[100]_{cP8} \parallel [\bar{1}\bar{2}1]_{cP2}$$

$$(0\bar{2}1)_{cP8} \parallel (10\bar{1})_{cP2}$$

6. CEL I TEZA PRACY

Praca dotyczy wytwarzania i charakterystyki stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Nb-Ti-Al. Stopy te charakteryzują się przede wszystkim stosunkowo małą gęstością (ρ) i dużą wytrzymałością właściwą R_m/ρ (R_m – wytrzymałość na rozciąganie). Wadą tych stopów, podobnie jak wielu innych faz międzymetalicznych, jest kruchość w temperaturze pokojowej oraz niedostateczna odporność na pełzanie i utlenianie. Analiza literatury wskazuje, że poprawy tych niekorzystnych własności stopów należy szukać w modyfikacji składu chemicznego oraz w niekonwencjonalnych metodach wytwarzania.

Celem badań jest:

- zaadaptowanie metody mechanicznej syntezy (MS) do wytwarzania stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Nb-Ti-Al,
- zbadanie przebiegu mechanicznej syntezy podczas mielenia proszków,
- określenie wpływu stanu wyjściowego proszku na przebieg mechanicznej syntezy,
- określenie wpływu wyżarzania na przemiany fazowe w wytwarzanych stopach,
- konsolidacja otrzymanych proszków,
- określenie wpływu składu chemicznego na skład fazowy badanych stopów,
- określenie wpływu parametrów spiekania na mikrostrukturę i własności stopów.

Ideą pracy jest otrzymanie materiału litego charakteryzującego się dobrymi własnościami wytrzymałościowymi oraz wystarczającą ciągliwością w stosunku do przewidywanych zastosowań.

W świetle powyższych rozważań tezę pracy sformułowano następująco:

Modyfikacja składu chemicznego stopów na osnowie faz międzymetalicznych oraz zastosowanie mechanicznej syntezy do ich wytwarzania umożliwi poprawę własności mechanicznych tych stopów dlatego, że:

- Odpowiednio dobrany skład chemiczny stopów zapewni w ich mikrostrukturze obecność fazy plastycznej;
- Metoda MS i właściwie dobrane parametry spiekania znacznie ujednodzi skład chemiczny i silnie rozdrobni ziarno;
- Drobne ziarno oraz obecność fazy plastycznej sprzyjać będą poprawie ciągliwości i odporności na pękanie wytwarzanych stopów;
- Dyspersoid tlenkowy zahamuje rozrost ziarn i zwiększy wytrzymałość badanych stopów.

7. WYTWARZANIE STOPÓW

7.1. MATERIAŁ DO BADAŃ

Przedmiotem badań są stopy na podstawie faz międzymetalicznych z układu Nb-Ti-Al. Wybór składów chemicznych badanych stopów dokonany został w oparciu o wykres fazowy Nb-Ti-Al [119] oraz o dane literaturowe dotyczące własności tych stopów. Składy chemiczne zostały dobrane tak, aby w gotowym, końcowym produkcie otrzymać materiał dwufazowy (oprócz dyspersyjnej fazy tlenkowej): plastyczny roztwór stały niobu (Nb_{ss}) oraz międzymetaliczną fazę Nb_3Al , ponieważ własności mechaniczne wielofazowych stopów, a szczególnie odporność na pełzanie, są wyższe niż stopów jednofazowych. Obecność fazy plastycznej powinna w założeniu przyczynić się do zahamowania rozprzestrzeniania się pęknięć w kruchej fazie międzymetalicznej. Składy chemiczne dobrano również tak, aby w mikrostrukturze stopu nie występowała krucha faza Nb_2Al .

Oznaczenia badanych stopów i ich skład chemiczny zestawiono w Tabeli 5, oraz zaznaczono na przekroju wykresu fazowego w temperaturze 1200°C (rys. 20). Zgodnie z wykresem fazowym (rys. 20) stopy znajdują się w dwufazowym zakresie Nb_3Al i Nb_{ss} .

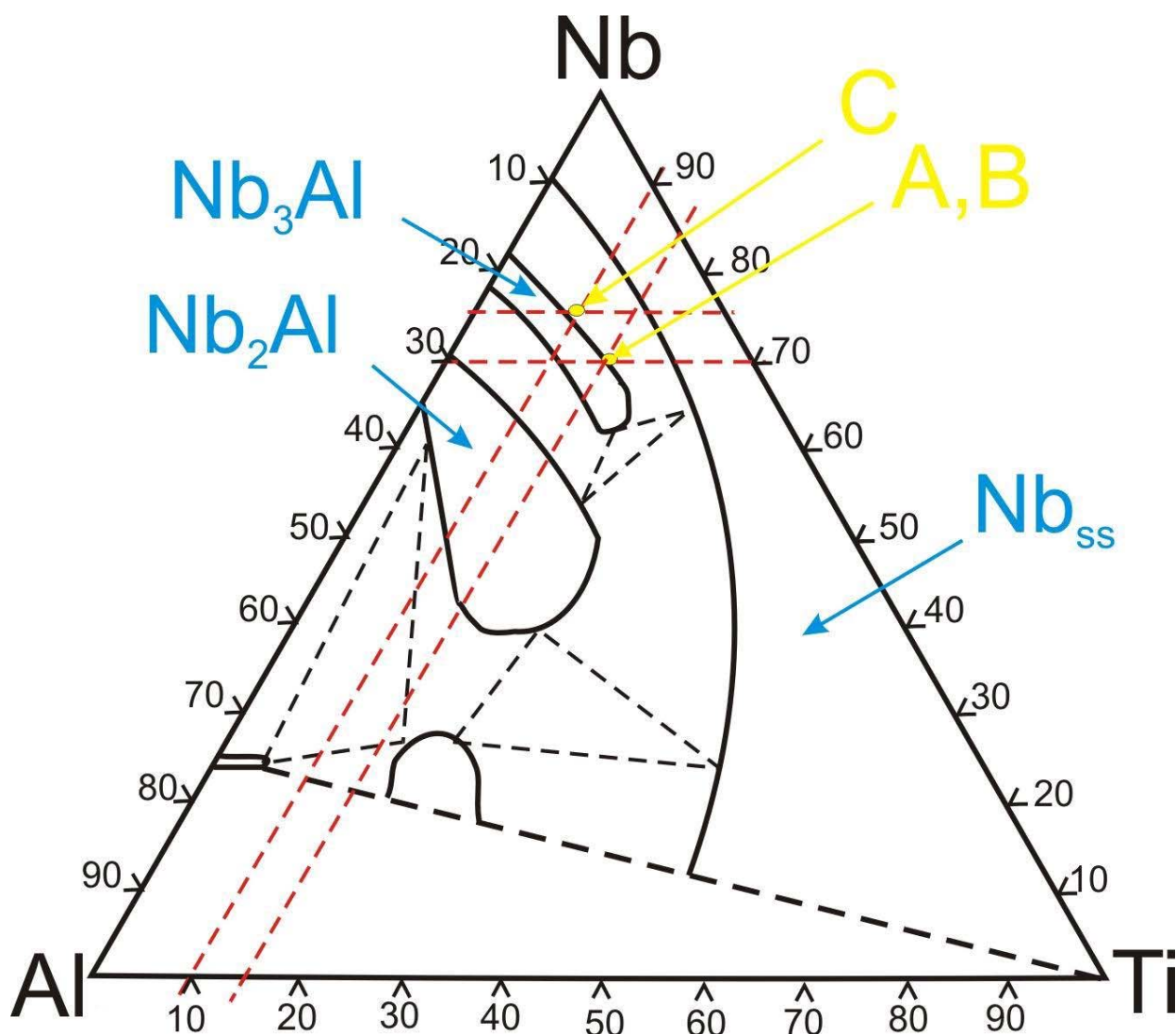
Tabela 5. Oznaczenia oraz skład chemiczny badanych stopów

Stop	Oznaczenie	% at.		
		Nb	Ti	Al
$Nb_{15}Ti_{15}Al^{1)}$	A	70	15	15
$Nb_{15}Ti_{15}Al^{2)}$	B	70	15	15
$Nb_{10}Ti_{15}Al^{3)}$	C	75	10	15

¹⁾ stop otrzymany z proszków niobu, tytanu i aluminium

²⁾ stop otrzymany z proszków niobu i fazy międzymetalicznej TiAl

³⁾ stop otrzymany z proszków niobu, aluminium i fazy międzymetalicznej TiAl



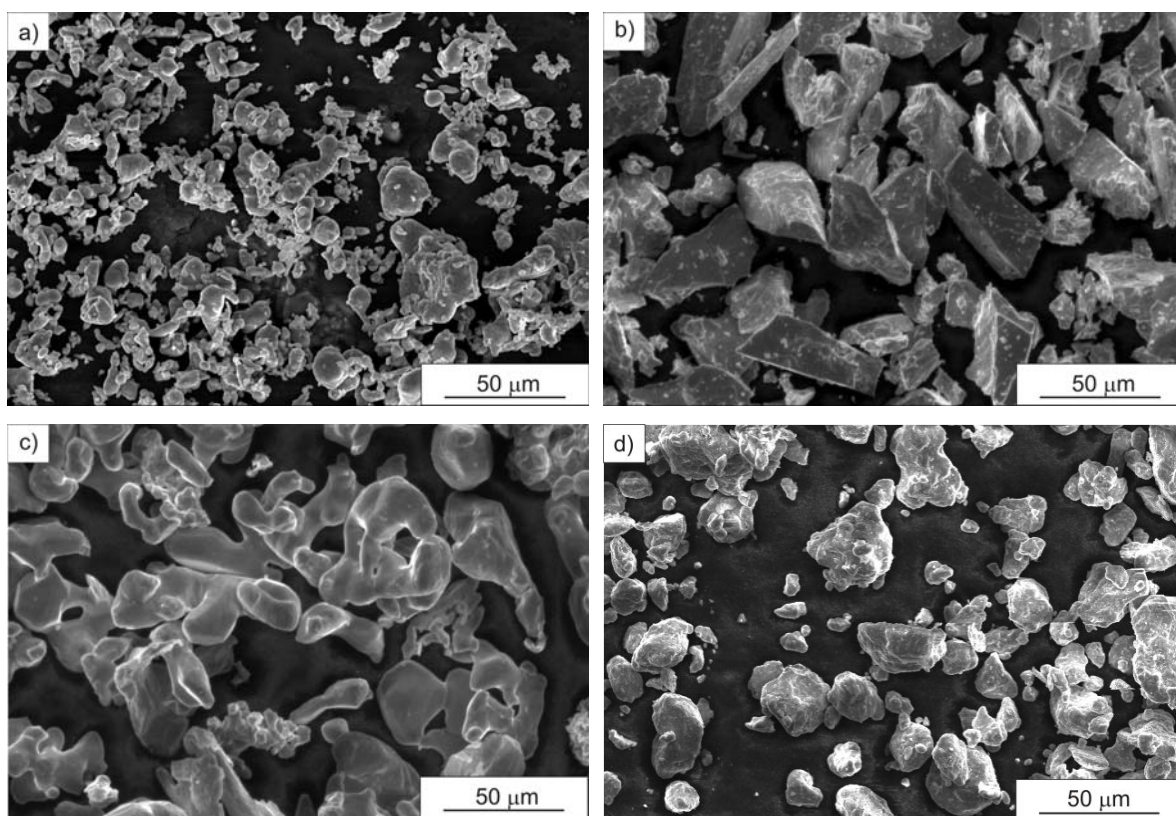
Rys. 20. Przekrój układu potrójnego Nb-Ti-Al w temperaturze 1200°C z zaznaczonymi położeniami badanych stopów A, B, C [119]

Do badań użyto czyste proszki niobu, tytanu, aluminium oraz proszek fazy międzymetalicznej TiAl, zakupione w firmie Alfa Cesar, o następujących parametrach:

- Proszek niobu - 99,8 % czystości,
- Proszek tytanu - 99 % czystości,
- Proszek aluminium - 99,5 % czystości,
- Proszek TiAl - (Ti:Al - 64:36 % wag.).

Cząstki poszczególnych proszków były mniejsze od 44 μm .

Kształt cząstek proszków wyjściowych przedstawiono na mikrofotografiach wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego w kontraście elektronów wtórnych (SEM SE) (rys. 21). Proszek aluminium jest mieszaniną cząstek o nieregularnych, płaskich kształtach z zaokrąglonymi krawędziami, przypominających płatki. Cząstki niobu są duże (wielkość dochodzi do około $44\text{ }\mu\text{m}$), kształtem przypominają wielościany o licznych i ostrych krawędziach, podczas gdy ich powierzchnie są dosyć płaskie, co zdecydowanie odróżnia je od pozostałych, zaokrąglonych proszków tytanu i aluminium. Cząstki tytanu podobnie jak aluminium są nieregularne i zaokrąglone, tworzą jednak bardziej złożone i wypukłe figury geometryczne. Cząstki są wydłużone ale jednocześnie cylindryczne, skręcone, zaokrąglone, przypominające wypukłe spirale. Cząstki tytanu są znacznie większe od cząstek aluminium. Proszek fazy międzymetalicznej TiAl ma regularne, wypukłe, owalne kształty. Cząstki tego proszku są wyraźnie posklejane.



Rys. 21. Proszki wyjściowe a) Al, b) Nb, c) Ti, d) TiAl. SEM SE

7.2. METODA WYTWARZANIA STOPÓW

Jako metodę wytwarzania badanych stopów przyjęto mechaniczną syntezę, zachodzącą podczas mielenia proszków metali w wysokoenergetycznym młynie kulowym. Metoda ta z jednej strony prowadzi do silnego ujednorodnienia składu chemicznego i rozdrobnienia mikrostruktury, co powinno sprzyjać poprawie ciągliwości i odporności na pękanie, a z drugiej strony wprowadza do mikrostruktury dyspersoid tlenkowy, który powinien hamować rozrost ziarn, zwiększyć wytrzymałość oraz poprawić odporność na pełzanie. Dodatkową korzyścią mechanicznej syntezy jest możliwość wytwarzania faz międzymetalicznych w stanie stałym. W przypadku stopów, w których różnice temperatur topnienia składników wynoszą ponad 1800°C (Al - 660°C, Nb - 2470°C) synteza w stanie stałym jest najodpowiedniejszą metodą łączenia pierwiastków, prowadzącą do uzyskania jednorodnego produktu.

7.3. PRZEBIEG PROCESU MS

Proszki zostały odważone do żądanego składu (Tabela 5) i poddane mechanicznemu stopowaniu w laboratoryjnym młynie attritor typu Szegvari (rys. 22) o pojemności komory roboczej 1400 cm³. Do procesu użyto kul ze stali austenitycznej o średnicy 4,76 mm. Masa kul wynosiła 3,63 kg. Współczynnik wypełnienia (stosunek masy kul do masy proszku) wynosił dla wszystkich stopów około 11:1. Komora została załadowana proszkiem i kulami mielącymi, po czym zamknięta. Stopowanie prowadzono w atmosferze argonu o kontrolowanym ciśnieniu parcjale tlenu poniżej 10 ppm. W komorze roboczej utrzymywano nadciśnienie argonu (ok. 20 kPa) w stosunku do ciśnienia atmosferycznego, co zapobiegało zasysaniu powietrza z zewnątrz. Proces mielenia rozpoczęto, gdy zawartość tlenu w gazie wypełniającym komorę spadła poniżej 10 ppm. Pomiar ilości tlenu był dokonywany na analizatorze tlenu typu Illinois Instruments, model 2550. Zmniejszona zawartość tlenu w komorze zapobiegała utlenianiu proszku w miejscach pęknięć. Przy doborze parametrów mechanicznego stopowania (ciśnienie tlenu, masa kul, masa proszku, szybkość obrotowa wałka) wzorowano się badaniami Dymka [15], który podczas swoich wieloletnich badań nad stopami międzymetalicznymi, wytwarzał różne stopy metodą mechanicznej syntezy.

Proces mielenia odbywał się w dwóch etapach różniących się czynnikiem chłodzącym komorę. Pierwszy etap mielenia dla każdego stopu prowadzono w temperaturze kriogenicznej, przy intensywnym chłodzeniu komory roboczej ciekłym azotem, co zapobiegało nadmiernemu przyklejaniu się plastycznych proszków do ścian komory oraz ramion wałka. W drugim etapie procesu komora w trakcie mielenia chłodzona była wodą. Prędkość obrotowa wałka w każdym przypadku wynosiła 450 obr/min. Po upływie określonych czasów mielenia prace młyna przerywano, temperatura wewnątrz komory wyrównywała się z temperaturą otoczenia, zawartość komory przesiewano przez sito oddzielając proszek od kul, a z wydzielonego w ten sposób proszku, każdorazowo pobierano próbki proszku do badań postępu procesu mechanicznego stopowania, morfologii i analizy fazowej proszków. Po całkowitym czasie mielenia proszek przesiewano przez sito o rozmiarze oczek 45 μm . Dalsze badania realizowano na proszku o średnicy mniejszej od 45 μm . Niewielką część proszku po mieleniu pobierano do wyżarzania, natomiast pozostałą część poddawano konsolidacji. W tabeli 6 zestawiono czasy, po których próbki proszków w trakcie mielenia były pobierane do analizy.



Rys. 22. Attritor podczas mechanicznej syntezy z chłodzeniem ciekłym azotem

Tabela 6. Czasy mielenia, po których pobierano próbki do analizy

Stop	Czas, h					
A	0	4 ¹⁾	10 ²⁾	20 ²⁾	50 ²⁾	100 ²⁾
B	0	4 ¹⁾	10 ²⁾	20 ²⁾	50 ²⁾	-
C	0	4 ¹⁾	10 ²⁾	20 ²⁾	50 ²⁾	100 ²⁾

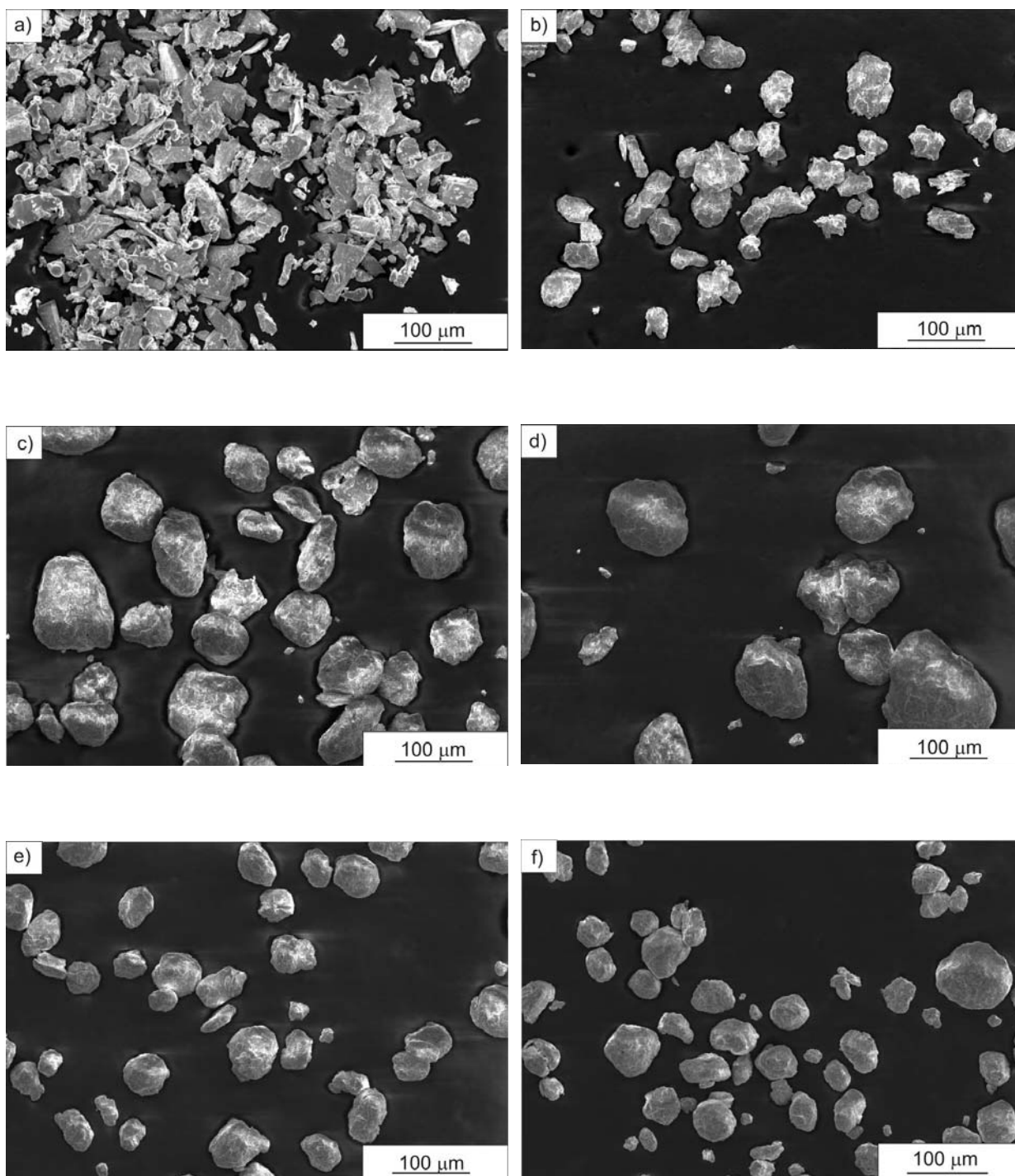
¹⁾ Czas mielenia przy chłodzeniu ciekłym azotem

¹⁾ Czas mielenia przy chłodzeniu wodą

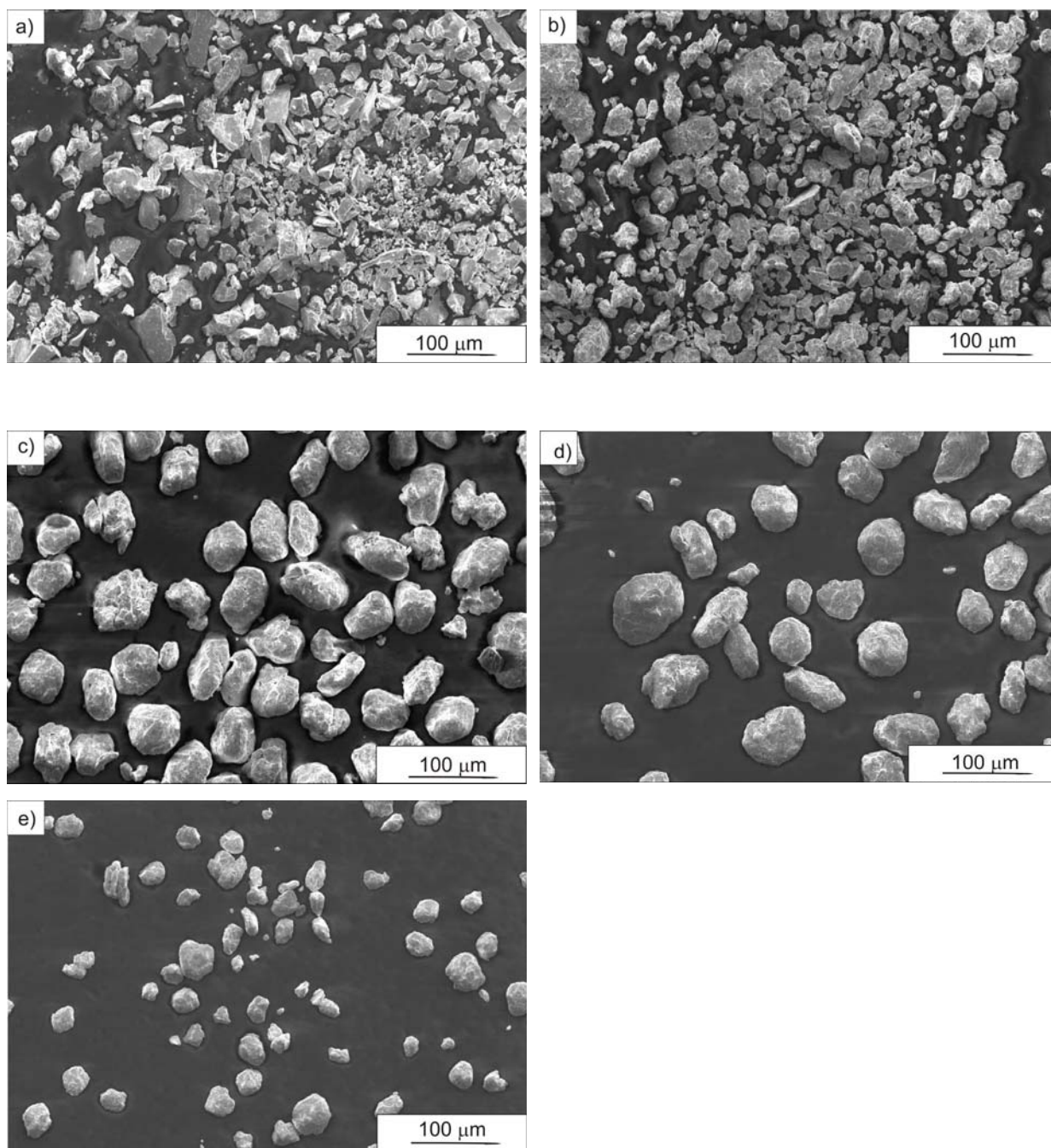
8. WYNIKI BADAŃ PROSZKÓW

8.1. BADANIA SKANINGOWE PROSZKÓW W KONTRAŚCIE ELEKTRONÓW WTÓRNYCH (SEM SE)

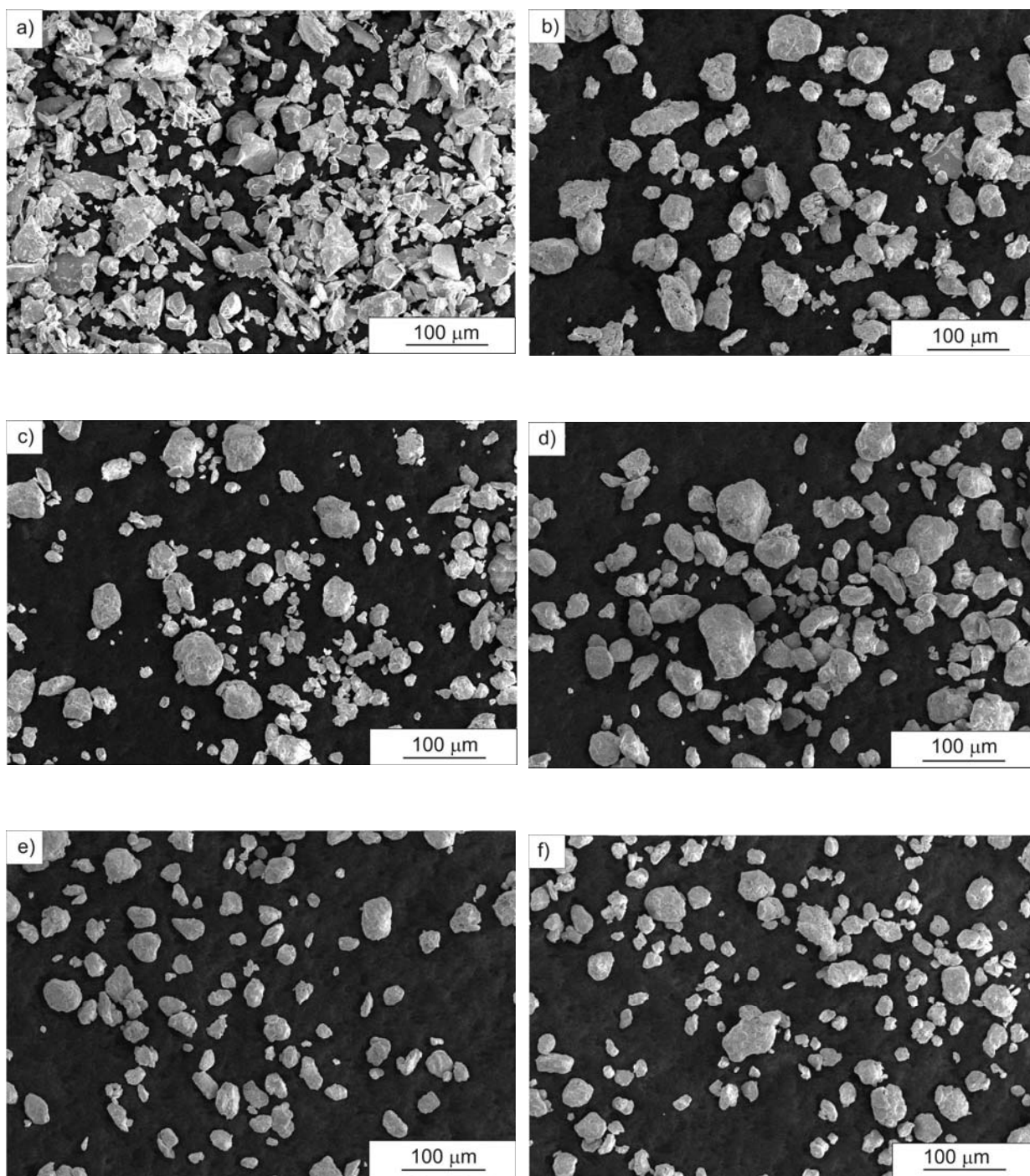
Zmiany kształtu i wielkości cząstek proszku zachodzące w wyniku mielenia analizowano za pomocą mikroskopu skaningowego w kontraście elektronów wtórnych (SEM SE). Mikrostruktury skaningowe proszków stopu A, B i C po różnych czasach mielenia zestawiono na rys. 23 ÷ 25. Mielenie proszków przez pierwszych 4 h, pomimo chłodzenia ciekłym azotem, spowodowało nieznaczne zwiększenie rozmiarów cząstek proszku każdego stopu w wyniku przewagi spajania nad kruszeniem cząstek (na powierzchniach proszku przy większym powiększeniu widać wyraźnie posklejane cząstki (rys. 26)). Po 10 h mielenia, przy chłodzeniu komory roboczej wodą, w wyniku znacznej przewagi spajania cząstek nad ich kruszeniem, nastąpiło wyraźne zwiększenie średnicy cząstek proszków każdego stopu, na skutek tworzenia się konglomeratów o wielkości większej niż cząstki wyjściowe. Spowodowane jest to łączeniem się mniejszych, plastycznych cząstek zgodnie z teorią zaproponowaną przez Benjamina. Cząstki wszystkich proszków ulegając podczas mielenia spłaszczeniu i nakładając się na siebie przybrały kształt spłaszczonych brył geometrycznych. Zauważono, że proces mechanicznej syntezy znacznie wolniej przebiegał w przypadku stopu C o większej zawartości Nb, gdzie cząstki przybrały kształt spłaszczonych figur dopiero po 20 h mielenia. Przewaga spajania nad pękaniem cząstek proszków widoczna była aż do 20 h mielenia. Po takim czasie mielenia, w każdym stopie zaobserwowano, że kształt cząstek uległ znacznemu zaokrągleniu i uwypukleniu. Cząstki stały się bardziej gładkie niż były przed mieleniem, nadal jednak posiadały dużą liczbę pęknięć i nierówności powierzchniowych.



Rys. 23. Morfologia proszku A po czasie mielenia (a) 0 h, (b) 4 h, (c) 10 h, (d) 20 h, (e) 50 h i (f) 100 h. SEM SE



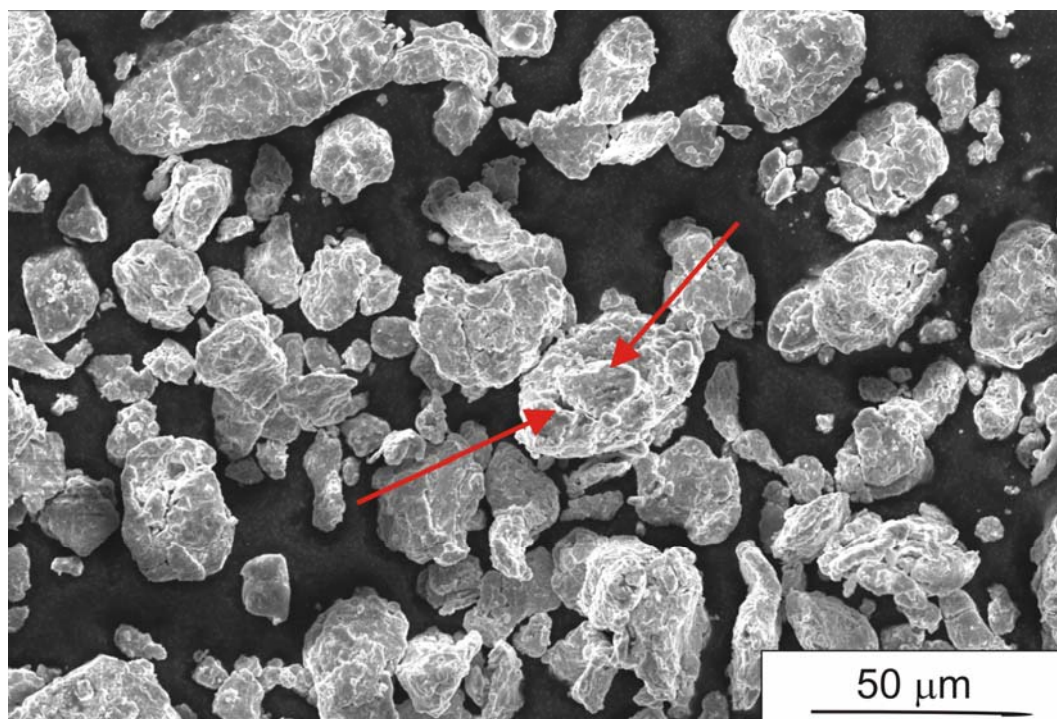
Rys. 24. Morfologia proszku B po czasie mielenia (a) 0 h, (b) 4 h, (c) 10 h, (d) 20 h, (e) 50 h. SEM SE



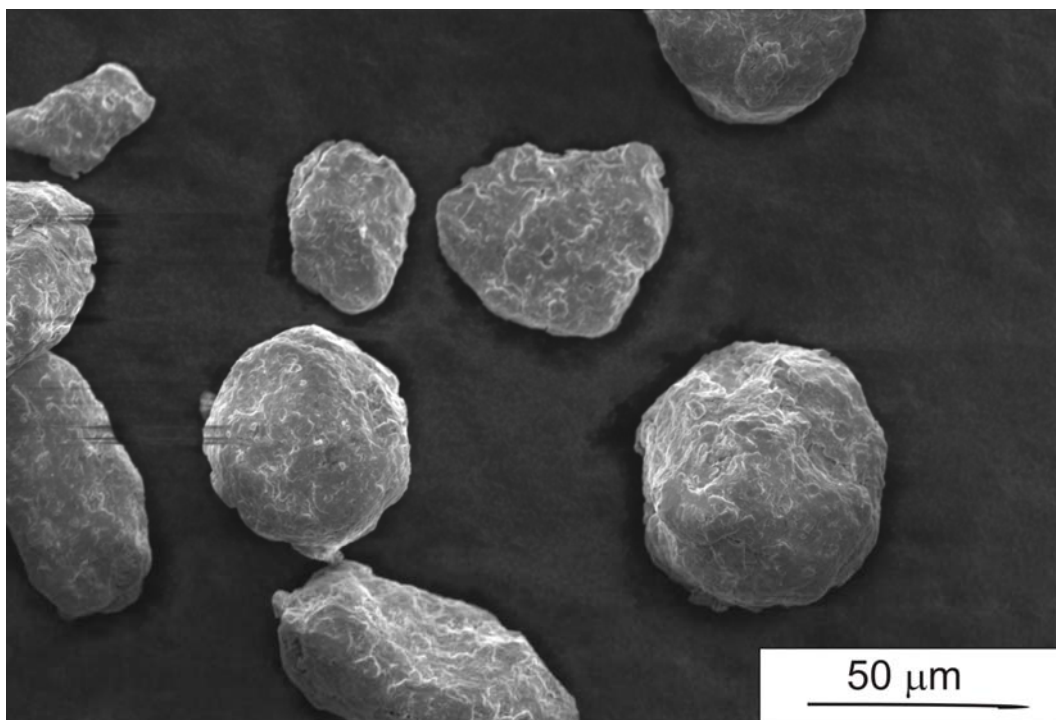
Rys. 25. Morfologia proszku C po czasie mielenia (a) 0 h, (b) 4 h, (c) 10 h, (d) 20 h, (e) 50 h i (f) 100 h. SEM SE

Porównując cząstki proszków wszystkich stopów, najbardziej regularny kształt, bez widocznych większych pęknięć, po 20 h mielenia posiadały cząstki stopu B (rys. 27), czyli stopu o mniejszej zawartości niobu i powstałego ze zmieszania czystego niobu i fazy TiAl. Najwolniej proces stopowania przebiegał w przypadku stopu C (rys. 28).

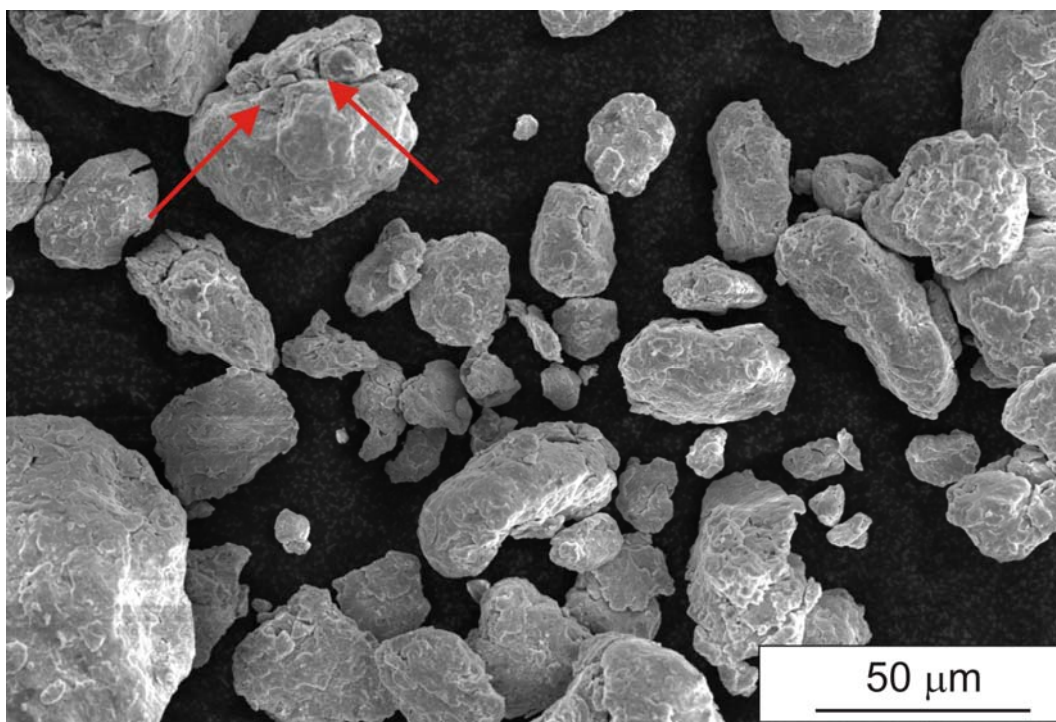
Po 50 h mielenia w przypadku każdego stopu nastąpiła znaczna zmiana w morfologii cząstek. Cząstki przybrały kształt brył zbliżony do kulistego, o powierzchniach gładkich, pozbawionych zadziorów i pęknięć. W każdym przypadku średnia wielkość cząstek uległa znacznemu zmniejszeniu. Rozdrabnianie cząstek proszków było wynikiem przewagi pęknięcia i kruszenia nad spajaniem. W przypadku stopu B, w którym zamiast czystych składników Ti i Al użyto fazy międzymetalicznej, mielenie przez 50 h spowodowało porównywalne ujednorodnienie i rozdrobnienie ziarna jak mielenie pozostałych proszków przez 100 h (rys. 29 ÷ 30).



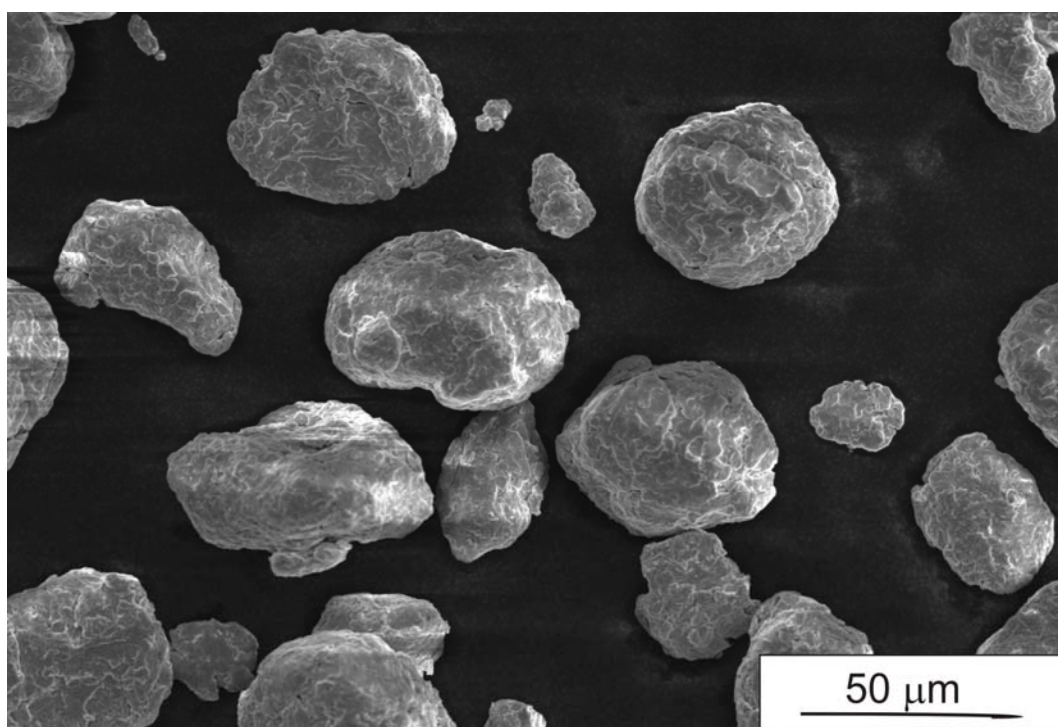
Rys. 26. Morfologia proszku stopu B po 4 h mielenia. Strzałki wskazują widoczne ponaklejane cząstki proszków. SEM SE



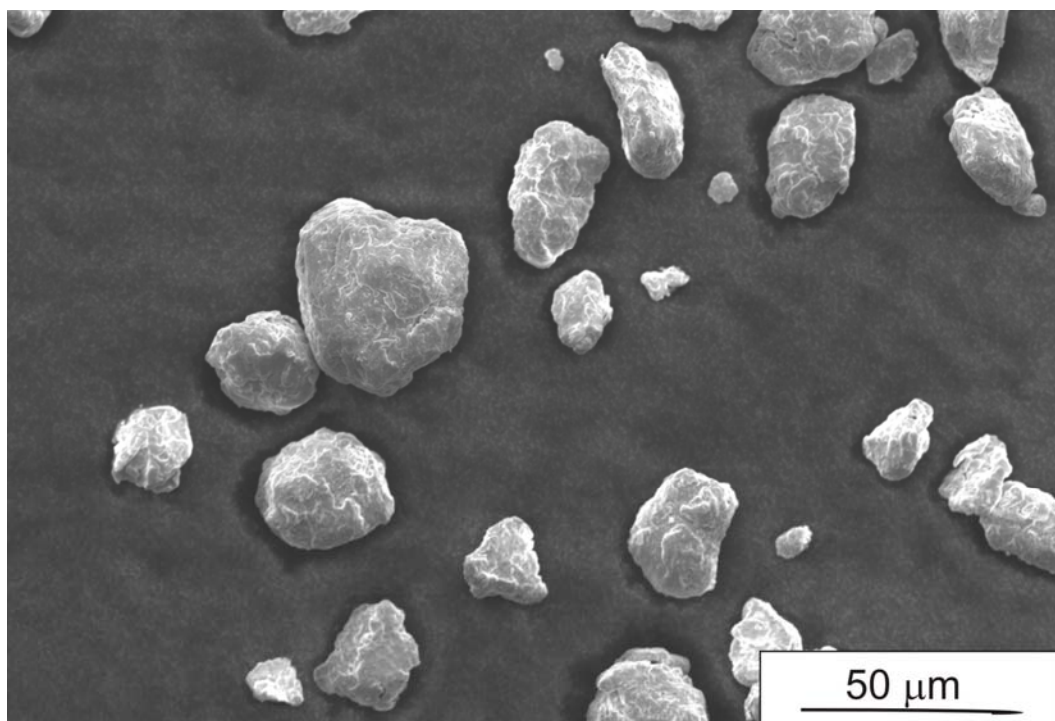
Rys. 27. Morfologia proszku stopu B po 20 h mielenia. SEM SE



Rys. 28. Morfologia proszku stopu C po 20 h mielenia. Strzałki wskazują widoczne sklejenia i pęknięcia. SEM SE



Rys. 29. Morfologia proszku stopu A po 100 h mielenia. SEM SE



Rys. 30. Morfologia proszku stopu B po 50 h mielenia. SEM SE

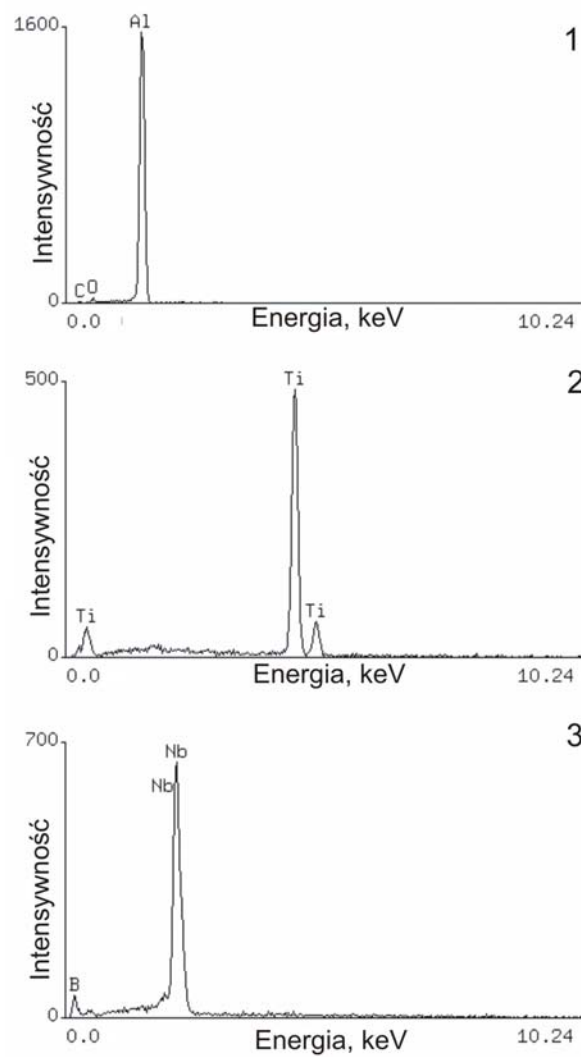
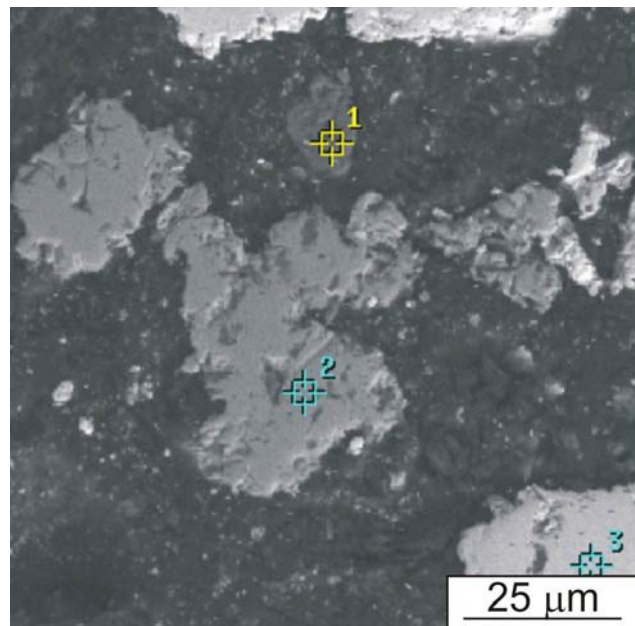
8.2. BADANIA SKANINGOWE PROSZKÓW W KONTRAŚCIE ELEKTRONÓW ODBITYCH (SEM BSE)

Zmiany mikrostruktury i składu chemicznego proszków badano również na zglądach metalograficznych przygotowanych z proszków po poszczególnych etapach mielenia. Zgłady badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z wykorzystaniem kontrastu Z (technika elektronów odbitych). Technika elektronów odbitych (ang. backscattered electrons - SEM BSE) polega na tym, że część elektronów pierwotnych ulega sprężystemu rozproszeniu w kierunku wstecznym względem padającej wiązki i tworzy sygnał tzw. elektronów odbitych. Zdolność do odbijania elektronów przez atomy pierwiastków zależy w dużym stopniu od liczby atomowej Z i rośnie wraz z jej wzrostem, dlatego stanowi to źródło informacji o chemicznym zróżnicowaniu próbki.

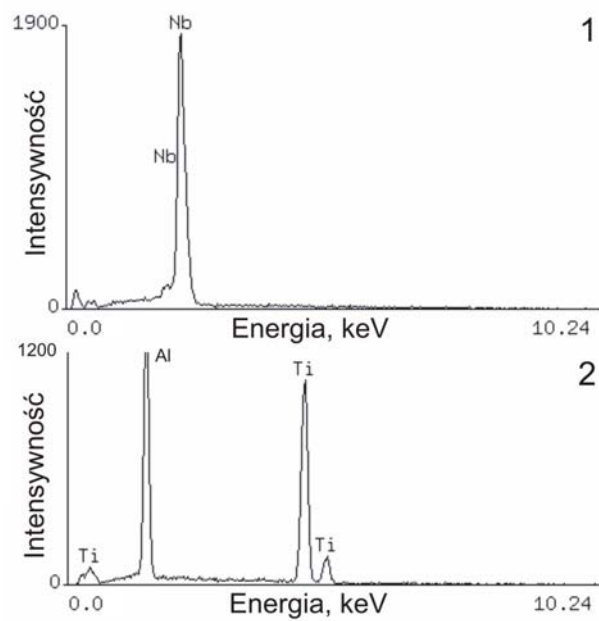
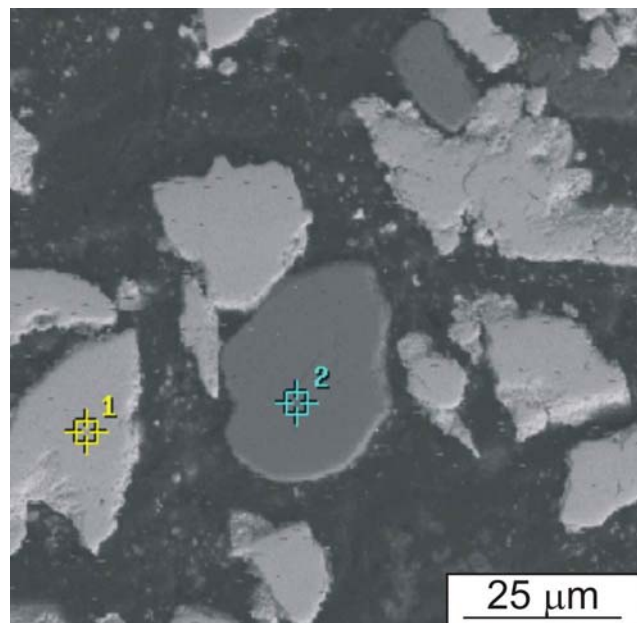
Na zglądach metalograficznych proszków przeprowadzono również punktową jakościową i ilościową analizę składu chemicznego za pomocą spektroskopii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS). Za pomocą jakościowej analizy EDS można ustalić jakie pierwiastki występują w poszczególnych obszarach próbki w oparciu o występowanie lub brak ich charakterystycznych pików w widmie. Celem ilościowej analizy EDS jest ustalenie stosunków zawartości pierwiastków na podstawie porównania intensywności pików tych pierwiastków z wzorcami. W ilościowej analizie zawartość wszystkich pierwiastków normalizowana jest do 100 %.

Wyniki badań proszków w kontraście Z wskazują, że na mikrofotografiach proszków jedynie zmieszanych (przed mieleniem) ziarna ciemniejsze są ziarnami zbudowanymi z pierwiastków lżejszych, czyli aluminium lub tytanu w przypadku stopu A, oraz fazy międzymetalicznej $TiAl$ w przypadku stopu B i C, natomiast ziarna najjaśniejsze zbudowane są z pierwiastka o większej liczbie atomowej Z , czyli niobu, co potwierdziła punktowa analiza EDS (rys. 31 ÷ 32).

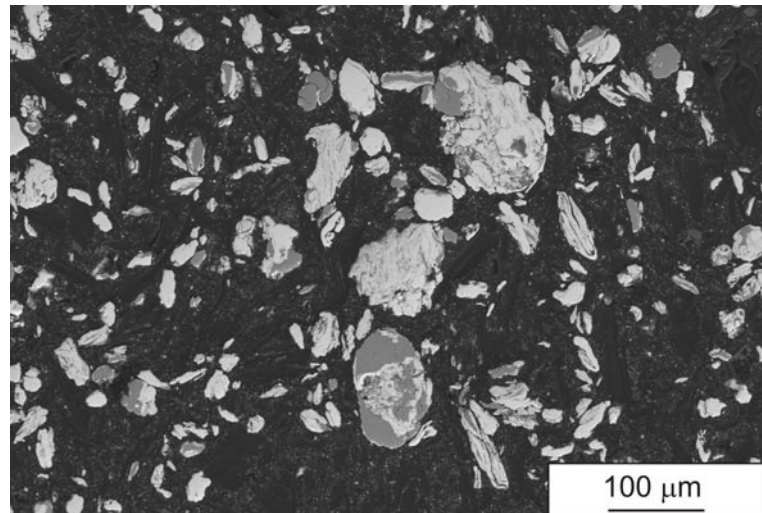
Na rysunkach 33 ÷ 42 zestawiono mikrofotografie pokazujące mikrostruktury proszków stopów po kolejnych etapach mielenia.



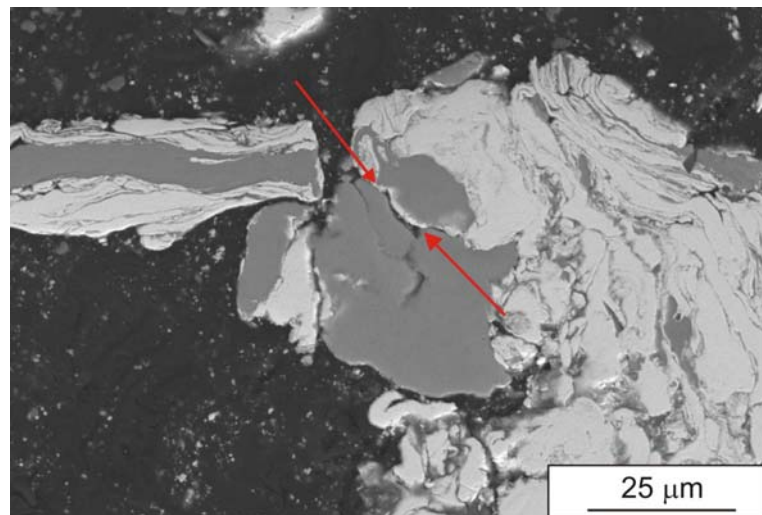
Rys. 31. Mikrofotografia proszku stopu A po zmieszaniu, z zaznaczonymi miejscami analizy składu chemicznego (1, 2, 3) oraz ze spektrogramami odpowiednio dla punktów 1, 2, 3. SEM BSE, EDS



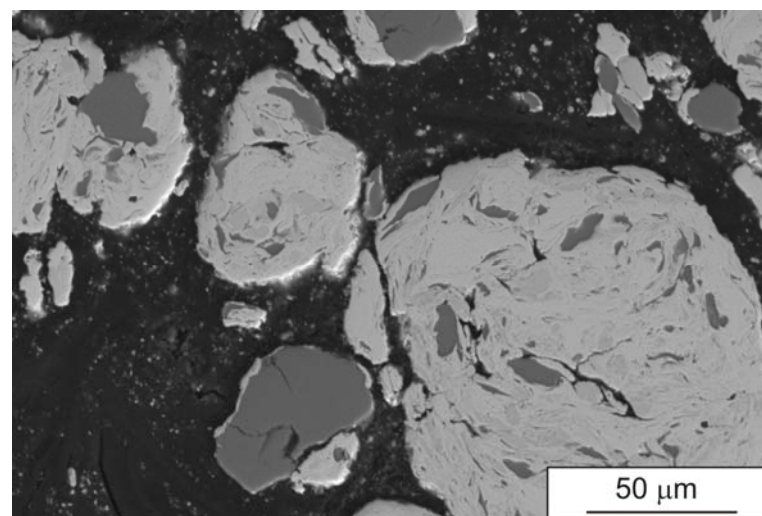
Rys. 32. Mikrofotografia proszku stopu C po zmieszaniu, z zaznaczonymi miejscami analizy składu chemicznego (1, 2) wraz ze spektrogramami odpowiednio dla punktów 1, 2. SEM BSE, EDS



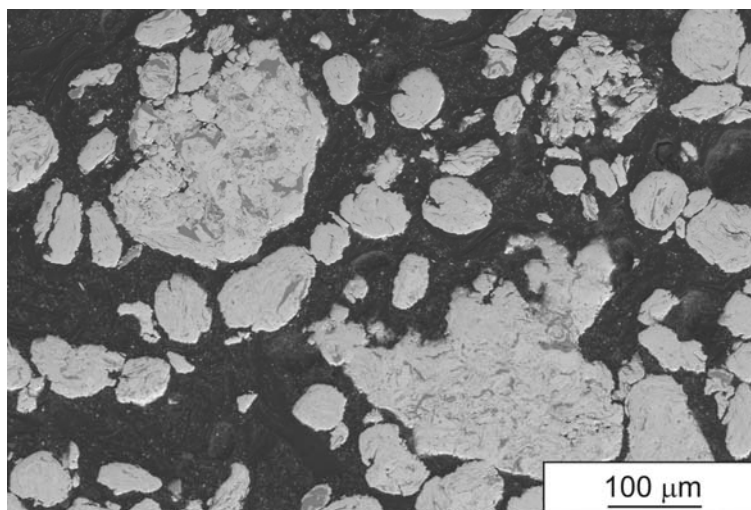
Rys. 33. Mikrofotografia proszku stopu A po 4 h mielenia. SEM BSE



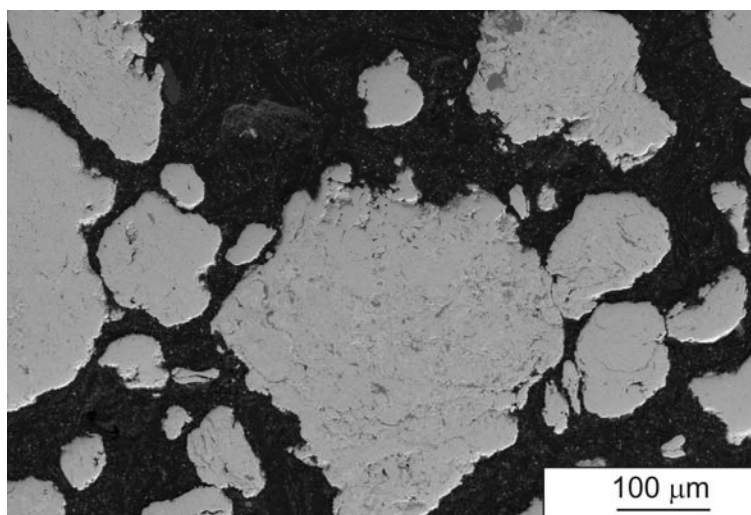
Rys. 34. Mikrofotografia ilustrująca mechanizm łączenia się i pękania cząstek proszków. Strzałki wskazują na widoczne pęknięcia. Stop A, 4 h mielenia. SEM BSE



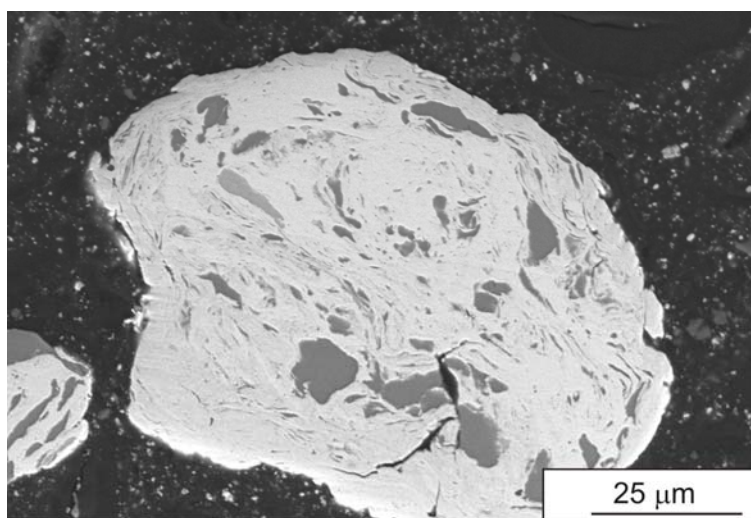
Rys. 35. Mikrofotografia proszku stopu C po 4 h mielenia. SEM BSE



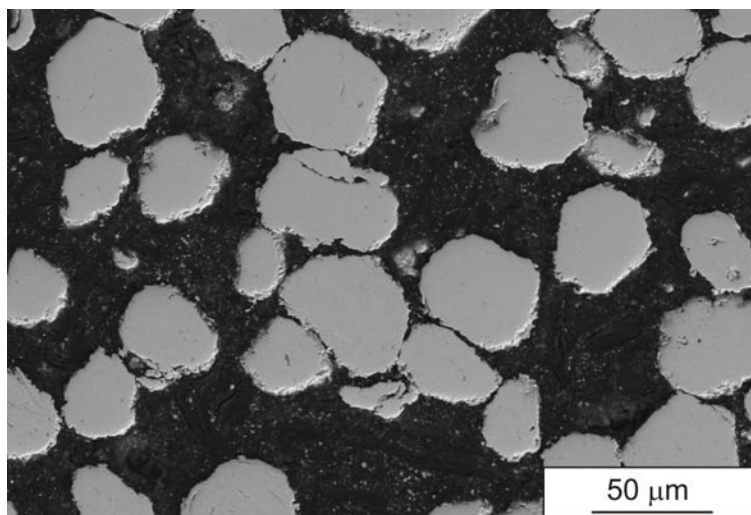
Rys. 36. Mikrofotografia proszku stopu A po 10 h mielenia. SEM BSE



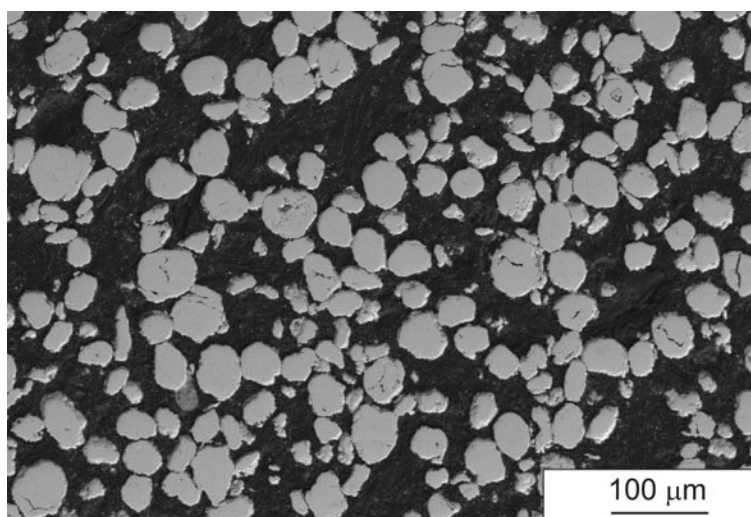
Rys. 37. Mikrofotografia proszku stopu A po 20 h mielenia. SEM BSE



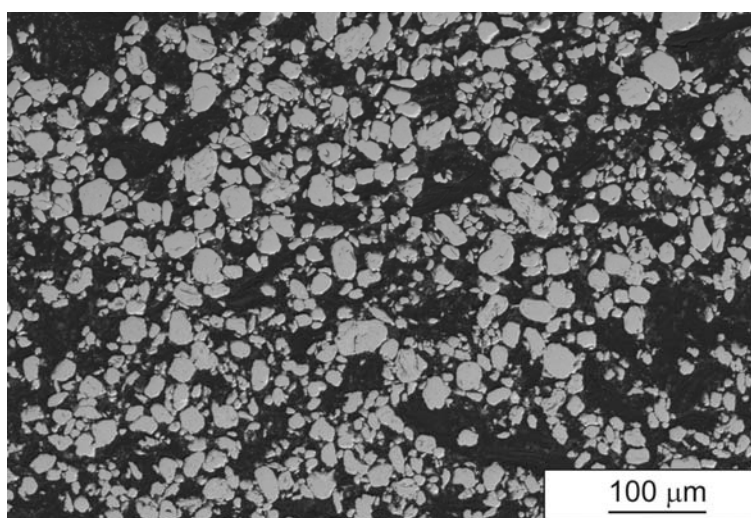
Rys. 38. Mikrofotografia proszku stopu B po 20 h mielenia. SEM BSE



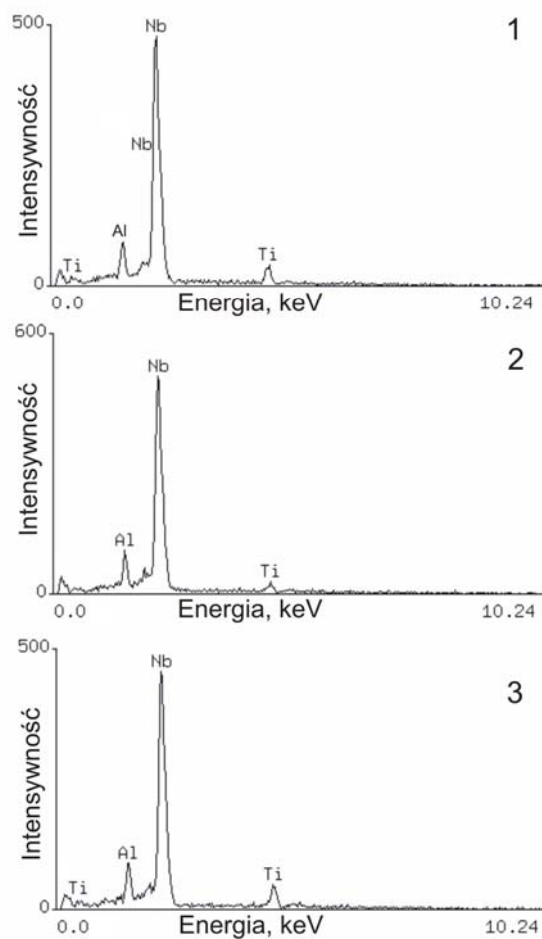
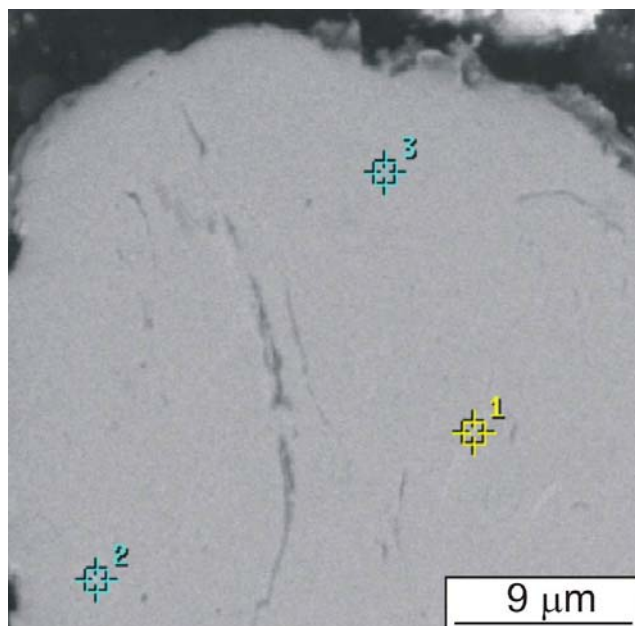
Rys. 39. Mikrofotografia proszku stopu A po 50 h mielenia. SEM BSE



Rys. 40. Mikrofotografia proszku stopu A po 100 h mielenia. SEM BSE



Rys. 41. Mikrofotografia proszku stopu C po 100 h mielenia. SEM BSE



Rys. 42. Mikrofotografia proszku stopu A po 100 h mielenia, z zaznaczonymi miejscami analizy składu chemicznego (1, 2, 3) wraz ze spektrogramami odpowiednio dla punktów 1, 2, 3. SEM BSE, EDS

Widać, że już po 4 h (rys. 33 ÷ 35) mielenia nastąpiło pierwsze łączenie się cząstek proszków, cząstki tytanu, aluminium lub fazy międzymetalicznej TiAl zostały otoczone cząstkami niobu, większość cząstek niobu uległa jednak spajaniu. Po 10 h mielenia rozpoczynają się procesy dyfuzyjne, a analiza mikrostruktury (rys. 36) wyraźnie wskazuje, że na tym etapie mielenia proces spajania przeważa nad kruszeniem. W zakresie od 20 h już do końca mielenia następuje wyraźne stopniowe rozdrabnianie cząstek proszków, aż do uzyskania jednorodnych cząstek o wielkości około 10 ÷ 20 μm (rys. 37 ÷ 42). Sporadycznie znajdowano cząstki większe od 20 μm .

Ilościowa analiza chemiczna EDS wykazała, że skład chemiczny poszczególnych ziarn proszków po końcowych etapach mielenia był zbliżony do składu wyjściowego mieszaniny proszków. W tabeli 7 zestawiono wyniki analizy chemicznej EDS cząstek stopu A po 100 h mielenia.

Tabela 7. Wyniki ilościowej analizy chemicznej cząstek stopu A po 100 h mielenia

Punkt analizy	Skład chemiczny, % at.		
	Nb	Ti	Al
1	75	13	12
2	80	7	14
3	70	16	14

Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że w przypadku każdego stopu, w wyniku bardzo długiego czasu mielenia i zmian zachodzących w cząstkach proszku podczas mechanicznego stopowania, uzyskano znaczne rozdrobnienie mikrostruktury i ujednolnienie składu chemicznego proszków. Analiza chemiczna EDS wykazała, że skład chemiczny proszków po końcowych etapach mielenia jest zbliżony do składu wyjściowego mieszaniny proszków.

8.3. DYFRAKCYJNA RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA

Próbki proszków po kolejnych etapach mielenia poddano dyfrakcyjnej, rentgenowskiej analizie fazowej z wykorzystaniem promieniowania CoK_{α} (długość fali 178,896 pm). Poszerzenia pików obecne na dyfraktogramach rentgenowskich wykorzystano do wyznaczenia rentgenowskiej wielkości kryształitów oraz do oceny stopnia zniekształcenia struktury krystalicznej w funkcji czasu mielenia.

Wielkość kryształitów określono ze wzoru Scherrera:

$$d = \frac{k\lambda}{B_d \cos \theta}$$

gdzie:

d - średnia średnica kryształitów,

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego,

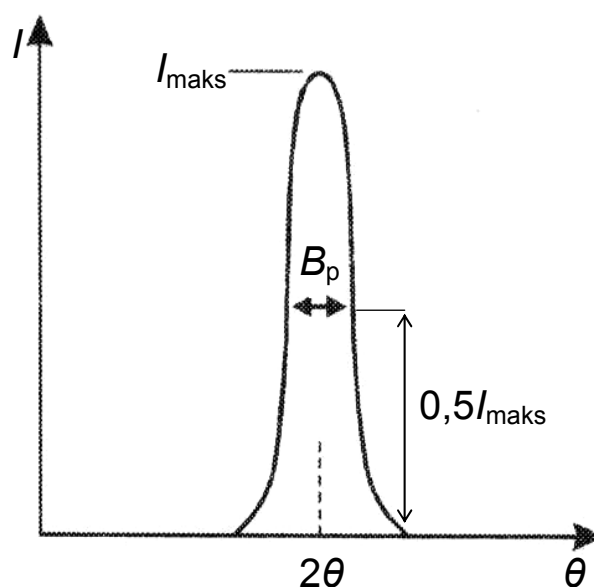
k - stała ($k = 0,9$),

θ - kąt Bragga,

B_d - poszerzenie pików wywołane zmniejszeniem wielkości kryształitów.

Poszerzenie B_d jest różnicą rzeczywistej szerokości pików B_p w połowie maksymalnego natężenia (w radianach) (rys. 43) i poszerzenia instrumentalnego B_w zmierzonego na próbce wzorcowej, (w tym przypadku próbką wzorcową był czysty proszek niobu wyżarzony w 1000°C przez 5 godzin):

$$B_d = B_p - B_w$$



Rys. 43. Zasada określenia rzeczywistej szerokości pików B_p

Zniekształcenie sieci ε wyliczono z następującej zależności:

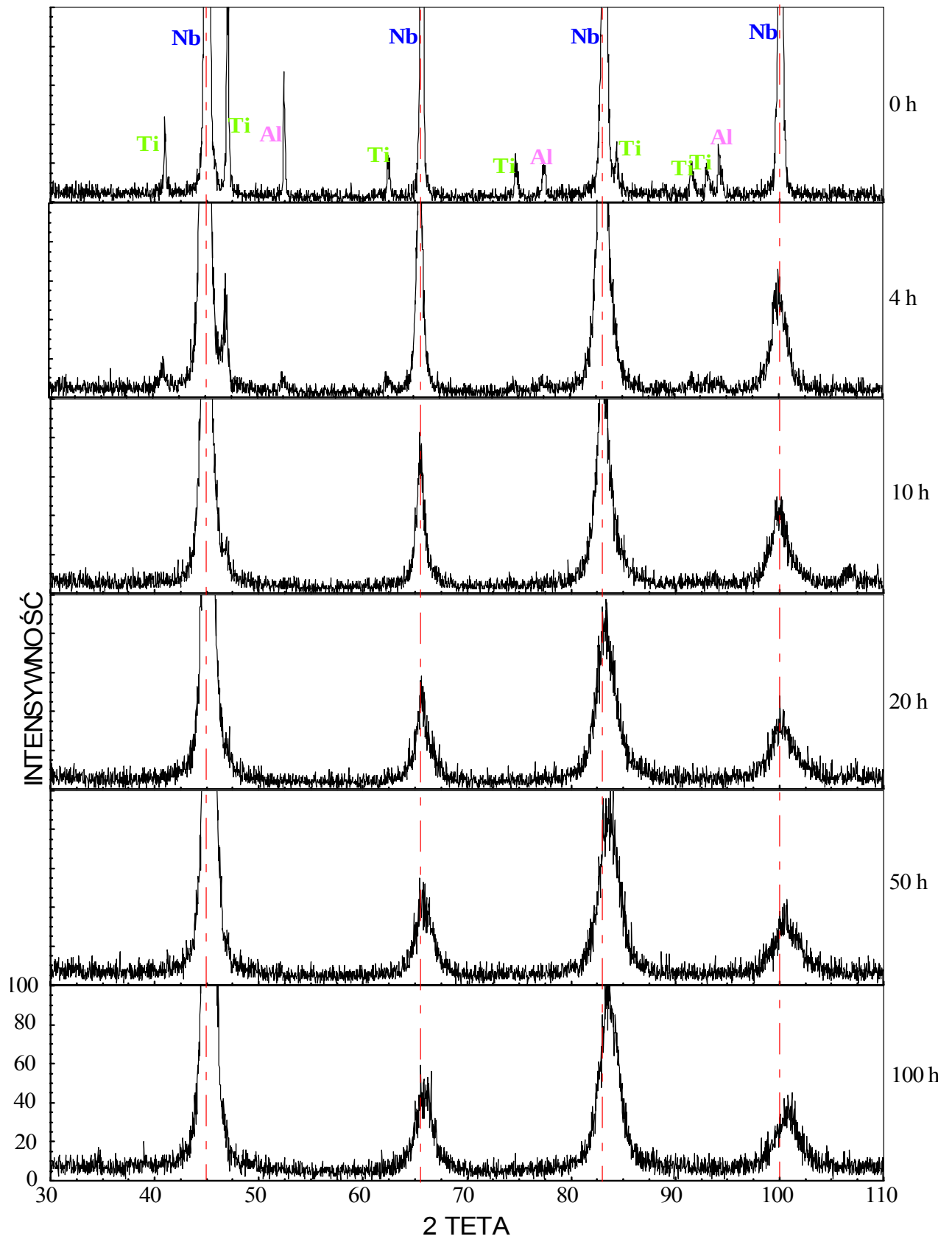
$$\varepsilon = \frac{B_{od}}{4 \tan \theta}$$

gdzie

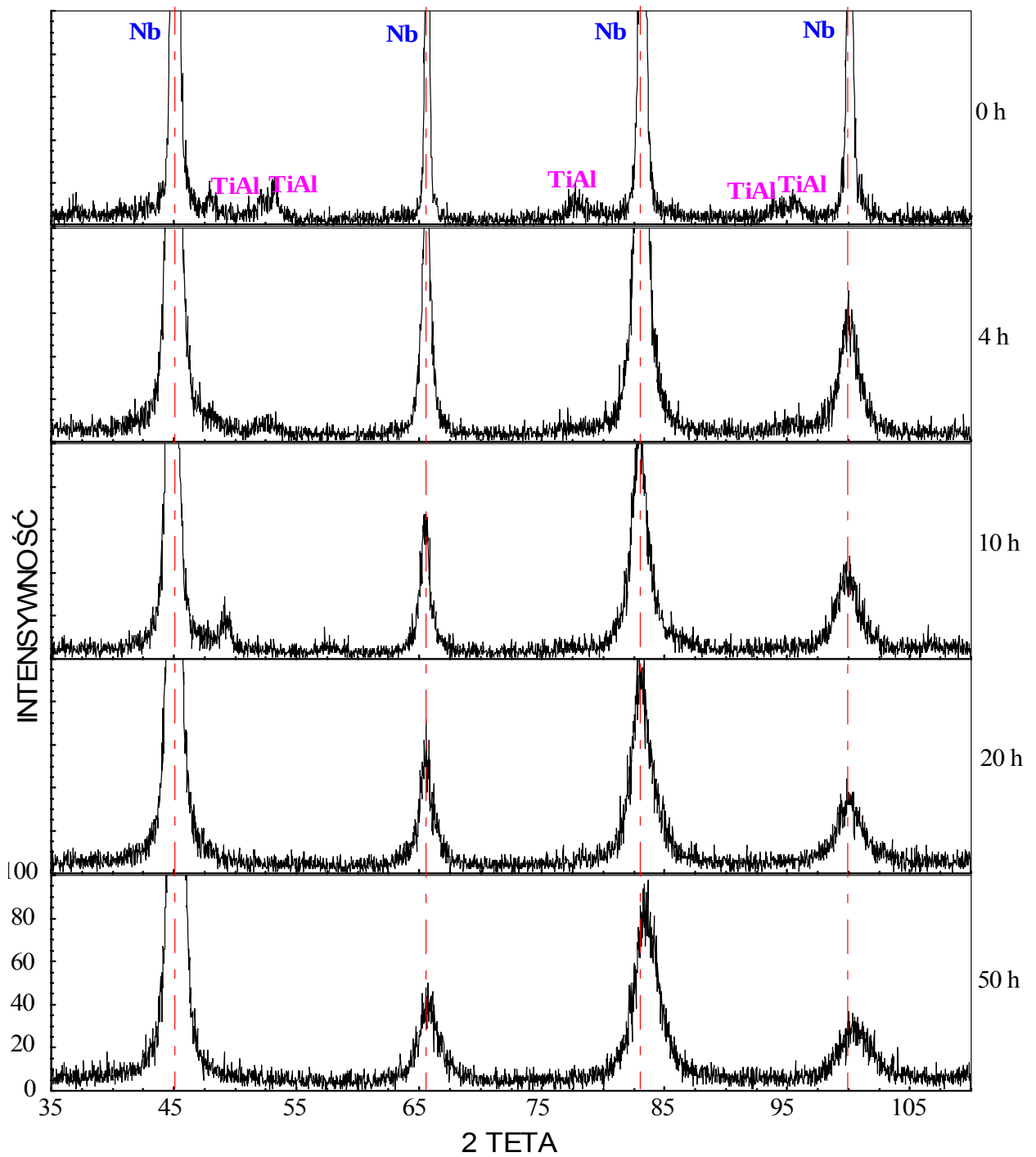
B_{od} - poszerzenie wywołane odkształceniem sieci

$$B_{od} = \sqrt{B_p^2 - B_w^2}$$

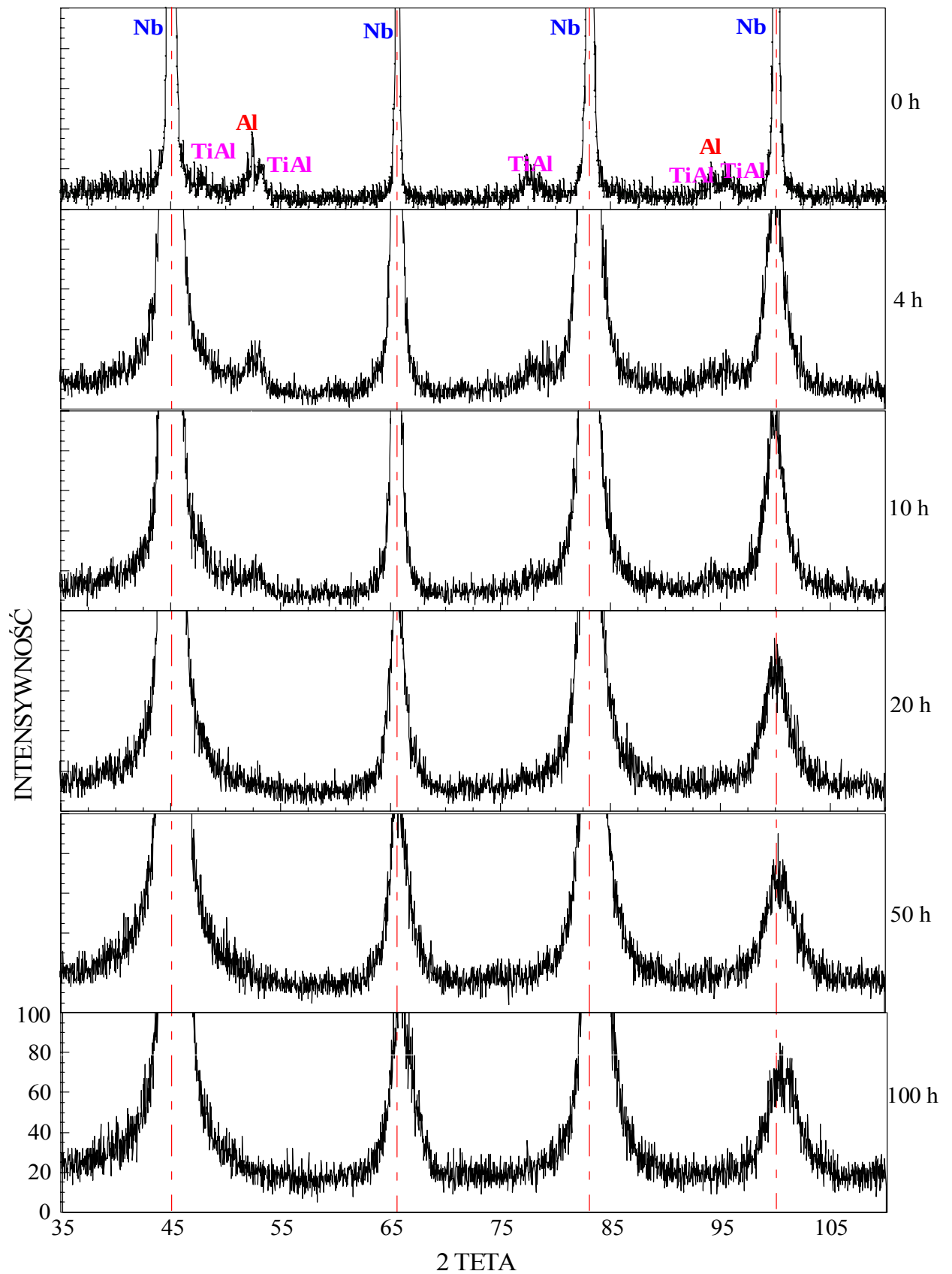
Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej wykonanej za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego wykazują, że czas mielenia istotnie wpływa na charakter dyfraktogramów rentgenowskich otrzymywanych z mielonych proszków. Na dyfraktogramie dla proszku wyjściowego (0 h) otrzymanego z czystych składników niobu, tytanu i aluminium (stop A) (rys. 44) obecne są wyraźne piki pochodzące od niobu, tytanu i aluminium. Na dyfraktogramie dla proszków wyjściowych stopu B (rys. 45) zidentyfikowano czysty niob oraz fazę międzymetaliczną TiAl, natomiast dyfraktogram dla proszku wyjściowego stopu C wskazuje na obecność niobu, fazy międzymetalicznej TiAl oraz aluminium (rys. 46). W miarę wzrostu czasu mielenia na wszystkich dyfraktogramach (stopy A, B, C) piki pochodzące od czystego Al, Ti oraz fazy międzymetalicznej TiAl stają się coraz słabsze, aż w końcu po 10 h mielenia całkowicie zanikają, co wskazuje na to, że pierwiastki te rozpuszczają się w Nb tworząc na jego podstawie roztwór. Z upływem czasu mielenia piki od Nb stają się szersze. Poszerzenie pików spowodowane jest rozdrabnianiem się cząstek proszków i zniekształceniem ich struktury krystalicznej wywołanych odkształceniem plastycznym proszków podczas syntezy. Do określenia zmian wielkości kryształitów wybrano piki od płaszczyzny {200}. Z danych zestawionych w tabeli 8 wynika, że wraz ze wzrostem czasu mielenia wielkość kryształitów Nb maleje. Ze wzrostem czasu stopowania zmienia się również parametr struktury krystalicznej, co powoduje przesuwanie się pików w stronę większych wartości kąta 2θ .



Rys. 44. Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane po kolejnych czasach mielenia (stop A). Czasy mielenia podano z prawej strony



Rys. 45. Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane po kolejnych czasach mielenia (stop B).
Czasy mielenia podano z prawej strony



Rys. 46. Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane po kolejnych czasach mielenia (stop C).
Czasy mielenia podano z prawej strony

Tabela 8. Zmiany wielkości krystalitów i zniekształcenia sieci stopów (a) A, (b) B, (c) C wraz ze wzrostem czasu mielenia

a)

Czas mielenia, h	B_p , rad	B_w , rad	B_d , rad	B_{od} , rad	Położenie piku, rad	Wielkość krystalitów, nm	Zniekształcenie sieci, %
0	0,173	0,094	0,079	0,145	65,590	138,9	0,098
4	0,689	0,094	0,595	0,683	65,540	18,4	0,463
10	0,984	0,094	0,890	0,979	65,490	12,3	0,665
20	1,631	0,094	1,537	1,628	65,690	7,1	1,101
50	1,900	0,094	1,806	1,898	65,870	6,1	1,278
100	2,057	0,094	1,963	2,055	65,990	5,6	1,381

b)

Czas mielenia, h	B_p , rad	B_w , rad	B_d , rad	B_{od} , rad	Położenie piku, rad	Wielkość krystalitów, nm	Zniekształcenie sieci, %
0	0,183	0,094	0,089	0,157	65,610	123,3	0,106
4	0,802	0,094	0,708	0,796	65,540	15,5	0,540
10	0,991	0,094	0,897	0,987	65,440	12,2	0,670
20	1,347	0,094	1,253	1,344	65,540	8,8	0,911
50	2,203	0,094	2,109	2,201	65,860	5,2	1,483

c)

Czas mielenia, h	B_p , rad	B_w , rad	B_d , rad	B_{od} , rad	Położenie piku, rad	Wielkość krystalitów, nm	Zniekształcenie sieci, %
0	0,259	0,094	0,165	0,241	65,558	66,5	0,164
4	0,922	0,094	0,828	0,917	65,515	13,2	0,622
10	0,958	0,094	0,864	0,953	65,506	12,7	0,647
20	1,485	0,094	1,391	1,482	65,570	7,9	1,004
50	1,892	0,094	1,798	1,890	65,702	6,1	1,277
100	2,292	0,094	2,198	2,290	65,819	5,0	1,544

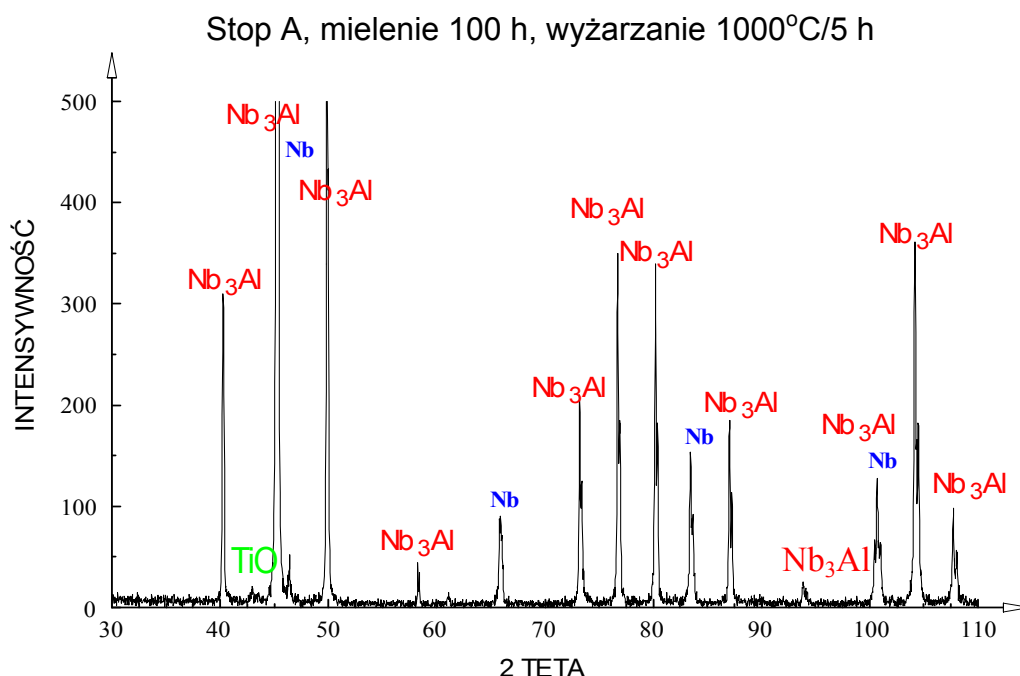
8.4. WYŻARZANIE PROSZKU STOPOWEGO

Niewielką ilość każdego stopu w postaci proszku uzyskanego metodą mechanicznego stopowania zatopiono w rurce kwarcowej w próżni rzędu $1,3 \times 10^{-3}$ Pa, a następnie poddano wyżarzaniu w temperaturze 1000°C przez 5 h. Wyżarzony proszek poddano badaniom dyfrakcji rentgenowskiej celem określenia składu fazowego materiału. Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej proszku po mieleniu i wyżarzaniu wykazują, że w każdym stopie podczas wyżarzania nastąpiło wydzielanie się fazy międzymetalicznej, którą zidentyfikowano jako Nb_3Al (rys. 47 ÷ 49).

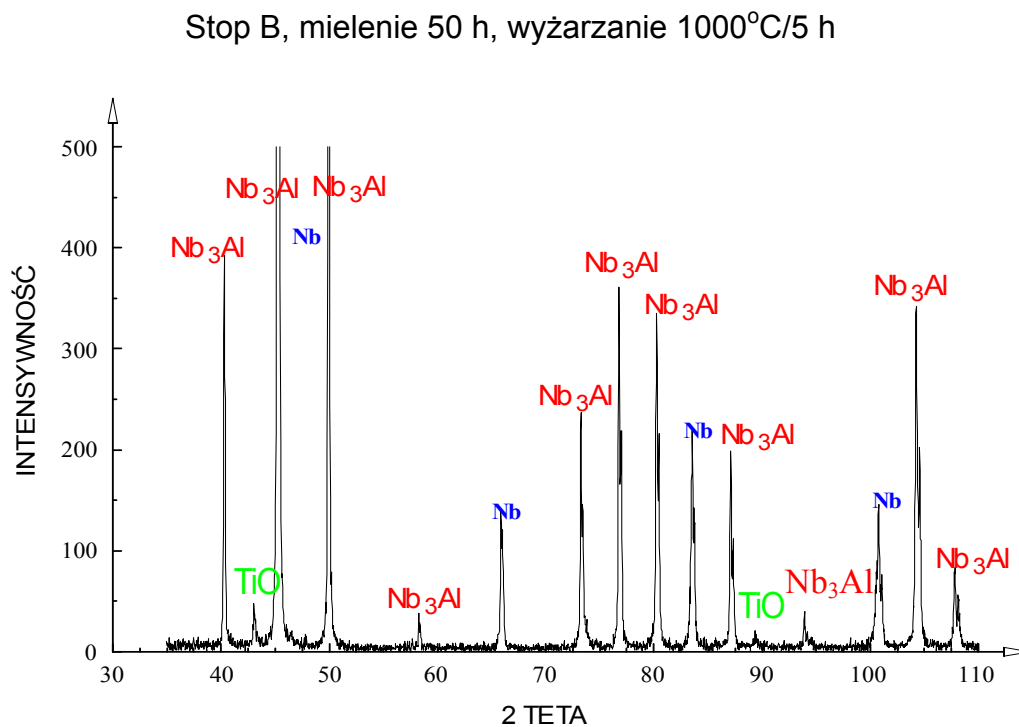
Proszek wyżarzony składał się z trzech faz:

- Roztworu stałego na osnowie Nb,
- Fazy Nb_3Al ,
- Tlenku tytanu TiO .

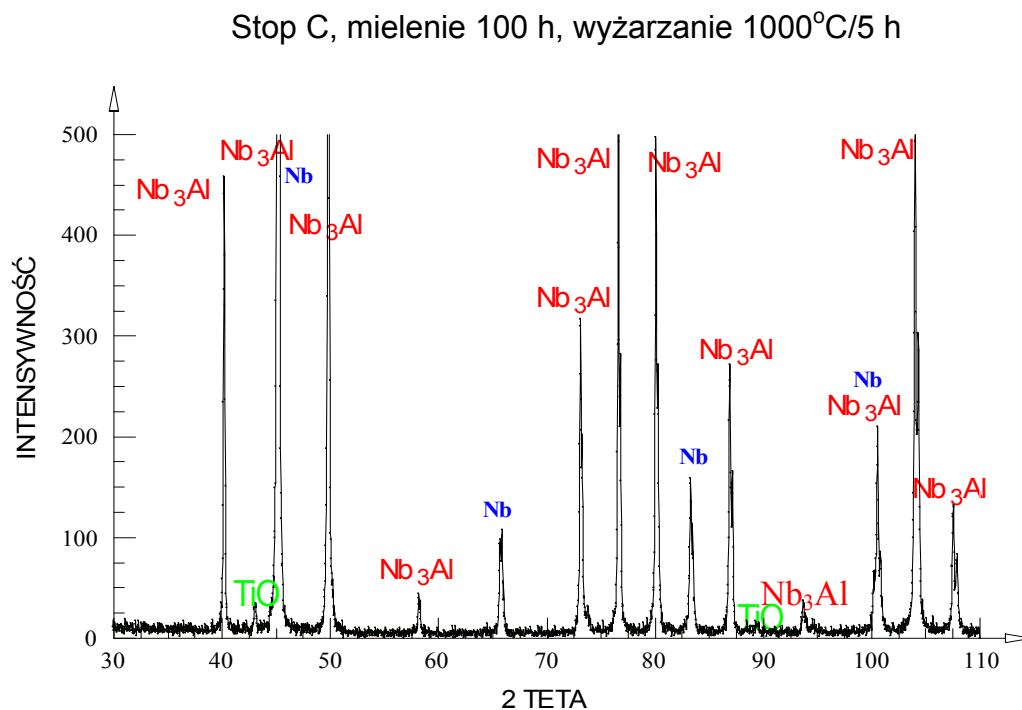
Otrzymane wyniki wykazują jednoznacznie, że podczas mechanicznego stopowania tworzył się jedynie roztwór stały Al i Ti w niobie, natomiast faza międzymetaliczna Nb_3Al wydzielala się dopiero podczas wyżarzania.



Rys. 47. Dyfraktogram rentgenowski proszku stopu A po mieleniu przez 100 h i wyżarzaniu w temperaturze 1000°C przez 5 h



Rys. 48. Dyfraktogram rentgenowski proszku stopu B po mieleniu przez 50 h i wyżarzaniu w temperaturze 1000°C przez 5 h



Rys. 49. Dyfraktogram rentgenowski proszku stopu C po mieleniu przez 100 h i wyżarzaniu w temperaturze 1000°C przez 5 h

9. KONSOLIDACJA PROSZKÓW I WYNIKI BADAŃ MATERIAŁÓW LITYCH

9.1. KONSOLIDOWANIE PROSZKÓW

Proszek konsolidowano metodą prasowania jednostronnego na gorąco w matrycy grafitowej w kształcie walca o średnicy wewnętrznej 25 mm w temperaturze 1300°C, pod ciśnieniem 25 MPa. Proces odbywał się w atmosferze argonu przez 3 h. W celu ochrony przed utlenianiem na wszystkie elementy grafitowe nanoszono warstwę węgla krzemu. W celu zmniejszenia tarcia, grafitowe stemple pokrywano dodatkowo smarem zawierającym bor. Wsad stanowiła porcja proszku o masie ok. 75 g. Po konsolidacji spiek był chłodzony razem z piecem. Z otrzymanego spieku (rys. 50) wolnego od porów i pęknięć, wycięto elektroiskrowo próbki do badań metalograficznych i mechanicznych.



Rys. 50. Materiał po konsolidacji

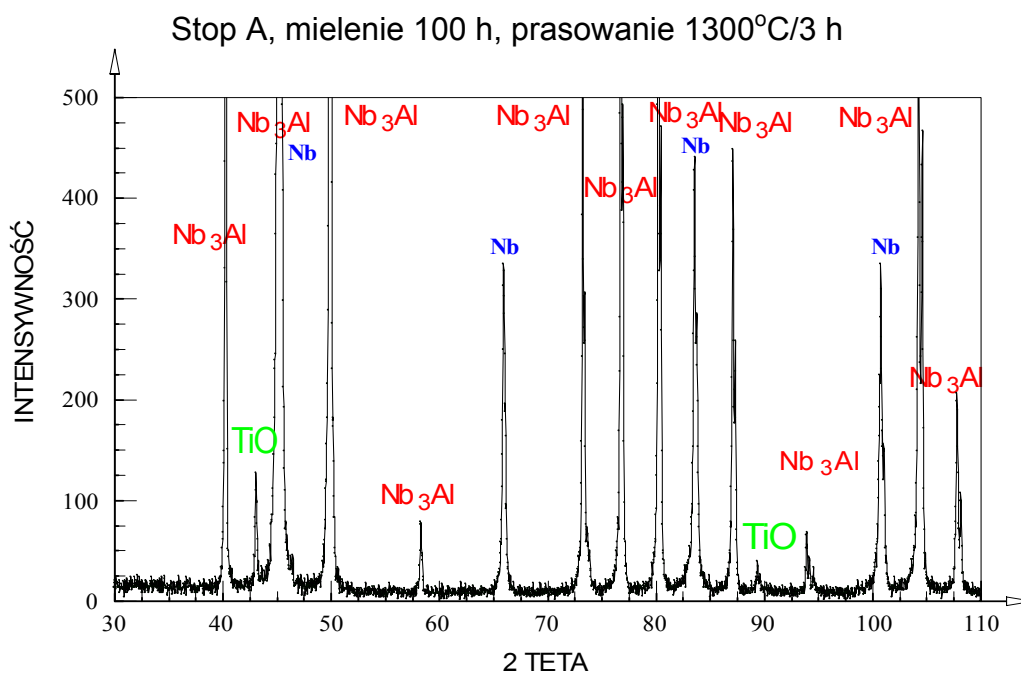
W celach porównawczych część proszku stopu A i C uzyskanego po końcowym etapie mielenia konsolidowano metodą prasowania izostatycznego na gorąco. W tym celu proszki stopów A i C odgazowywano w próżni i następnie, również w próżni, umieszczano w cylindrycznych pojemnikach ze stali nierdzewnej metodą spawania elektronowego. Pojemniki te wraz ze znajdującym się w ich wnętrzu proszkiem umieszczono w komorze ciśnieniowej i poddawano prasowaniu izostatycznemu na gorąco w temperaturze 1200°C przez 3 h pod ciśnieniem 1 GPa. Po zakończeniu prasowania nastąpiło wyjęcie z komory ciśnieniowej pojemnika z wypraską i usunięcie zewnętrznej warstwy stali nierdzewnej.

Proces prasowania izostatycznego z definicji zapewnia jednakowy ze wszystkich stron nacisk na formę. Efektem tego powinno być znacznie równomierniejsze niż w prasowaniu tradycyjnym zagęszczenie wyrobów.

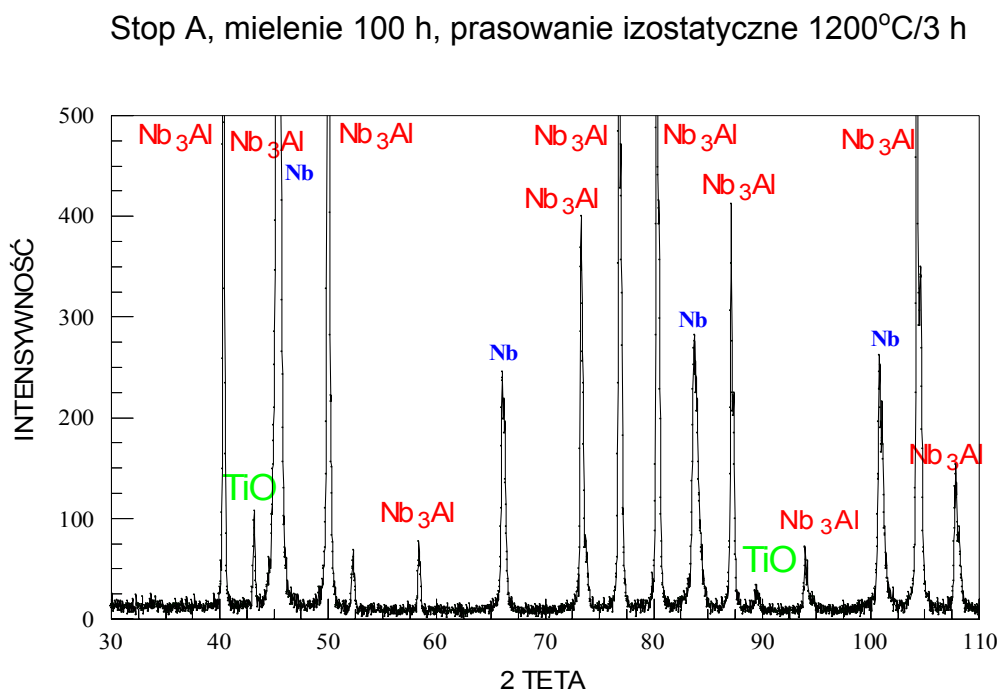
9.2. DYFRAKCYJNA ANALIZA RENTGENOWSKA

Materiał po konsolidacji badano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej z wykorzystaniem promieniowania CoK_α . Analiza dyfraktogramów rentgenowskich wykazała, że zarówno w stopach prasowanych tradycyjnie w temperaturze 1300°C, jak również w stopach prasowanych izostatycznie w temperaturze 1200°C zidentyfikowano trzy fazy:

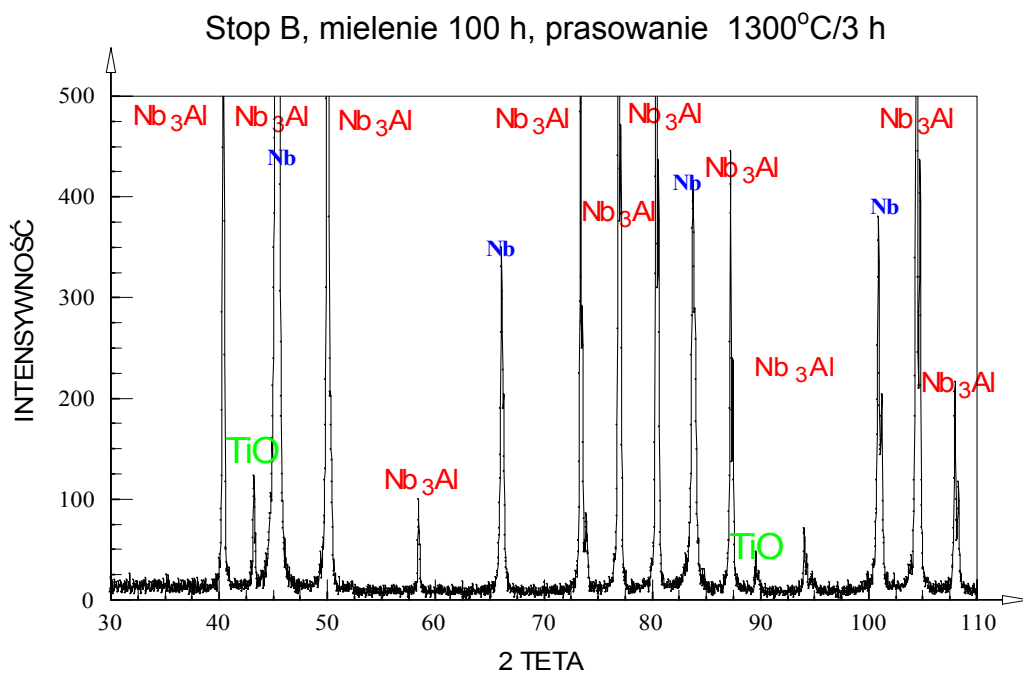
- Roztwór stały na osnowie Nb,
- Fazę międzymetaliczną Nb_3Al ,
- Tlenek tytanu TiO .



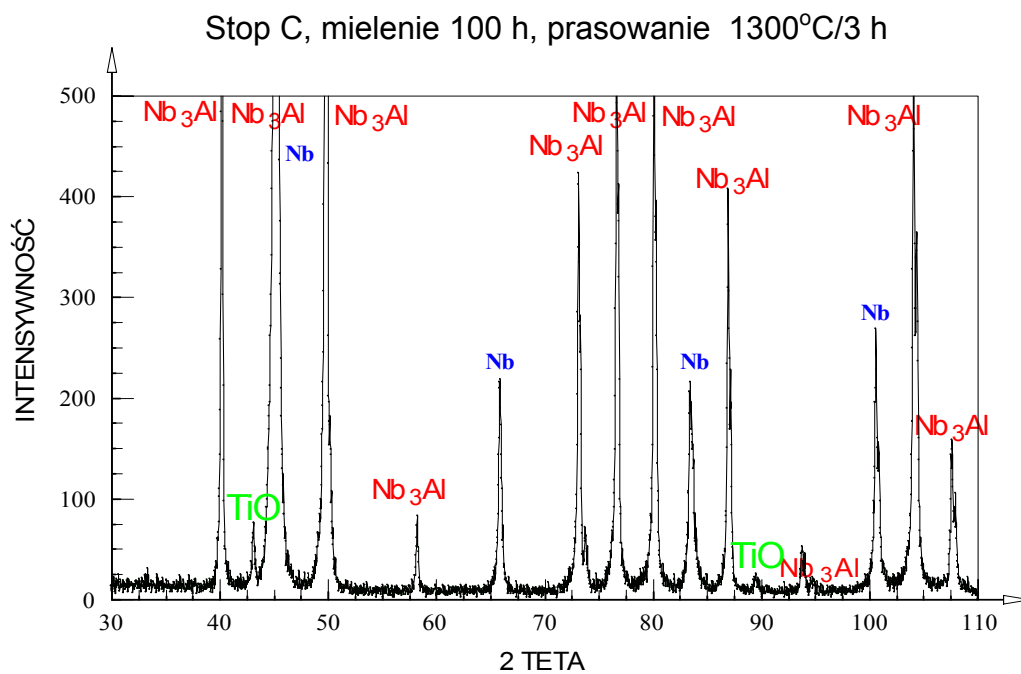
Rys. 51. Dyfraktogram rentgenowski stopu A po mieleniu przez 100 h i tradycyjnym prasowaniu na gorąco w temperaturze 1300°C przez 3 h



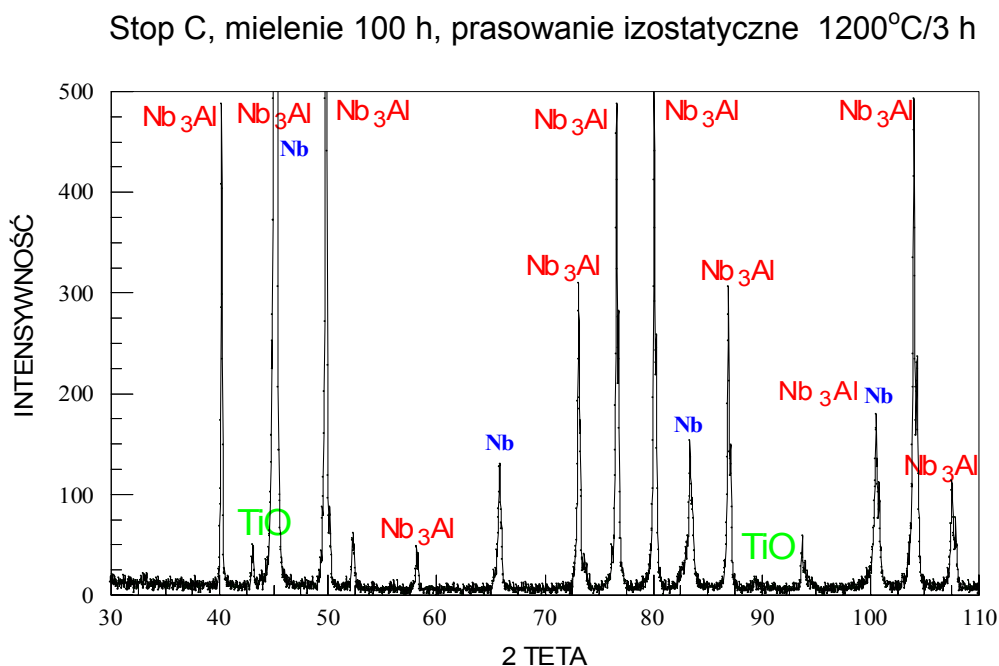
Rys. 52. Dyfraktogram rentgenowski stopu A po mieleniu przez 100 h i prasowaniu izostatycznym w temperaturze 1200°C przez 3 h



Rys. 53. Dyfraktogram rentgenowski stopu B po mieleniu przez 50 h i tradycyjnym prasowaniu na gorąco w temperaturze 1300°C przez 3 h



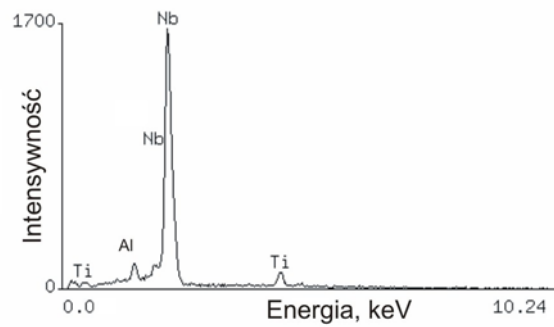
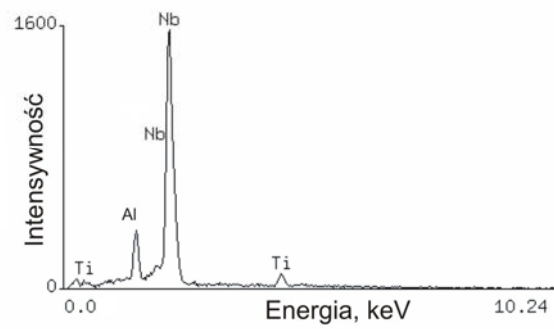
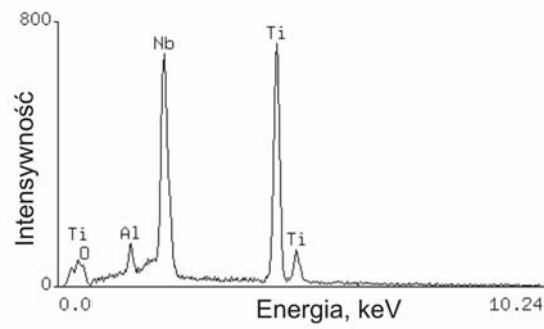
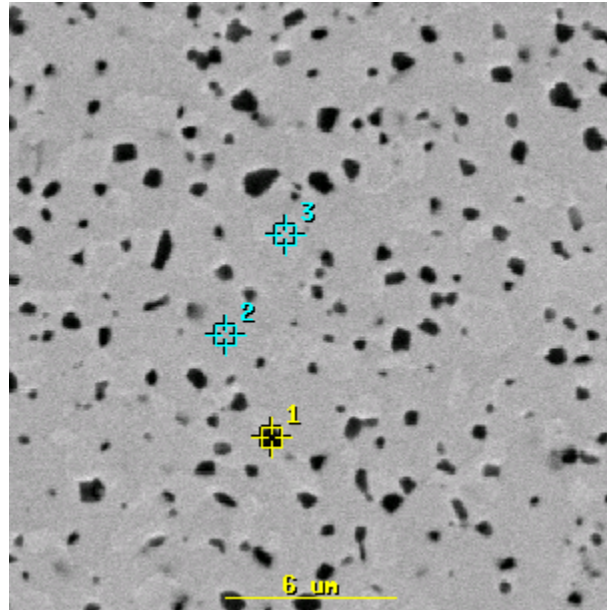
Rys. 54. Dyfraktogram rentgenowski stopu C po mieleniu przez 100 h i tradycyjnym prasowaniu na gorąco w temperaturze 1300°C przez 3 h



Rys. 55. Dyfraktogram rentgenowski stopu C po mieleniu przez 100 h i prasowaniu izostatycznym w temperaturze 1200°C przez 3 h

9.3. BADANIA SKANINGOWE MATERIAŁÓW LITYCH W KONTRASIE ELEKTRONÓW ODBITYCH (SEM BSE)

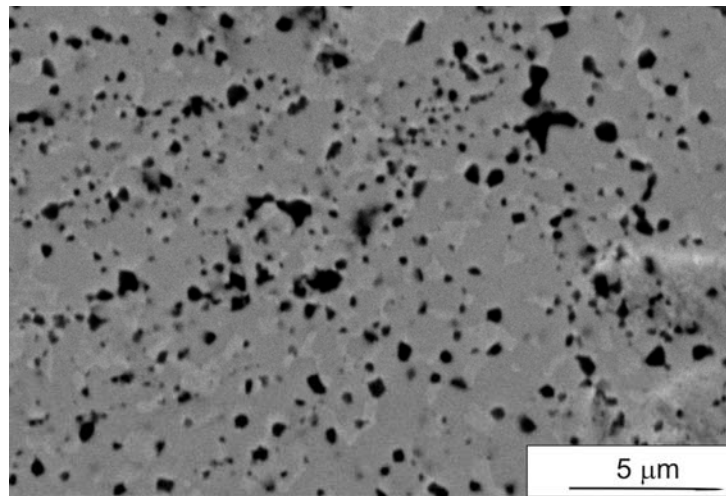
Mikrostrukturę spieków po prasowaniu zwykłym lub prasowaniu izostatycznym na gorąco badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z wykorzystaniem kontrastu Z (SEM BSE) (rys. 56 ÷ 60). Wykorzystując właściwość silnego wpływu liczby atomowej pierwiastka na intensywność elektronów wstecznie rozproszonych stwierdzono, że na mikrofotografiach (rys. 56 ÷ 60) najjaśniejsze ziarna odpowiadają roztworowi stałemu na osnowie Nb, nieco ciemniejsze fazy Nb₃Al, a czarne cząstki to dyspersoid tlenkowy, co potwierdziła punktowa analiza składu chemicznego EDS (rys. 56, Tabela 9). Badania skaningowe umożliwiły również ocenę rozmiaru i rozkładu dyspersoidu tlenkowego w badanych materiałach. Stwierdzono, że wszystkie stopy wykazują podobne cechy mikrostruktury jednak najbardziej równomiernie rozłożony dyspersoid uzyskano w stopie C, konsolidowanym metodą prasowania na gorąco. W każdym stopie wielkość cząstek dyspersoidu tlenkowego oszacowano na około 100 ÷ 500 nm, ale można też było znaleźć większe cząstki rzędu około 1 µm.



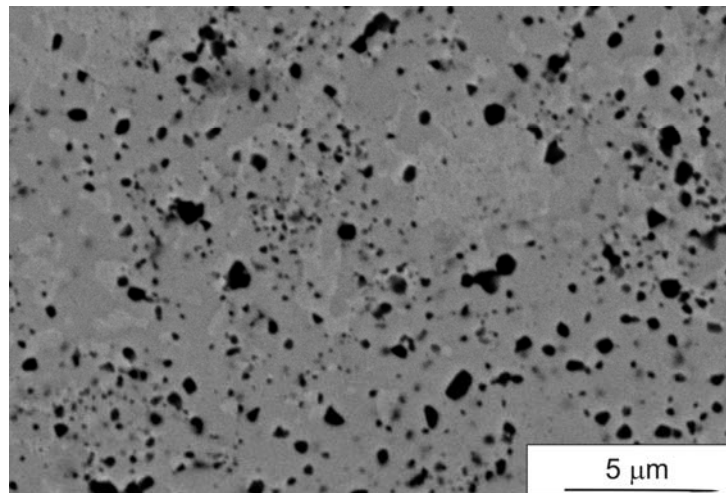
Rys. 56. Mikrofotografia stopu A prasowanego izostatycznie w temperaturze 1200°C z zaznaczonymi miejscami analizy składu chemicznego (1,2,3) wraz ze spektrogramami odpowiednio dla punktów 1,2,3. SEM BSE, EDS

Tabela 9. Wyniki ilościowej analizy chemicznej stopu A po prasowaniu izostatycznym w temperaturze 1200°C

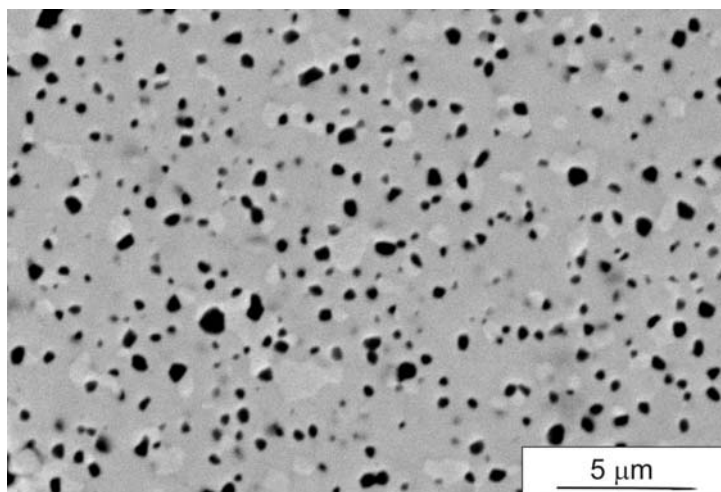
Punkt analizy	Skład chemiczny, % at.		
	Nb	Ti	Al
1	28	68	4
2	73	8	19
3	82	11	7



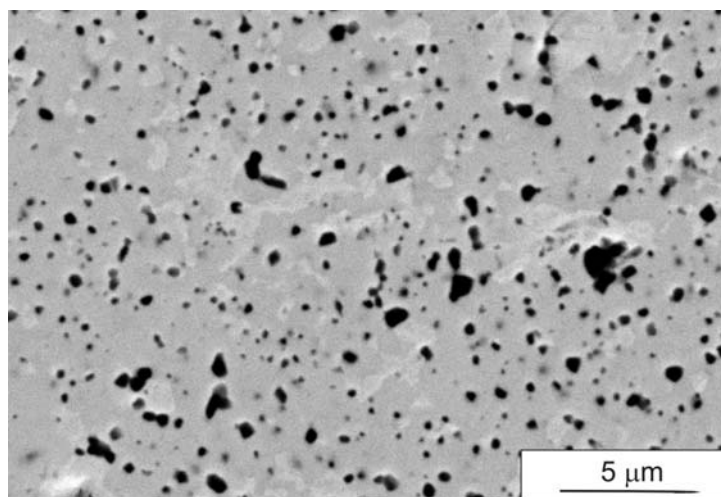
Rys. 57. Mikrostruktura stopu A prasowanego tradycyjnie w temperaturze 1300°C. SEM BSE



Rys.58. Mikrostruktura stopu B prasowanego tradycyjnie w temperaturze 1300°C. SEM BSE



Rys. 59. Mikrostruktura stopu C prasowanego tradycyjnie w temperaturze 1300°C. SEM BSE



Rys. 60. Mikrostruktura stopu C prasowanego izostatycznie w temperaturze 1200°C. SEM BSE

9.4. WŁASNOŚCI MECHANICZNE

9.4.1. WYZNACZENIE STAŁYCH SPRĘŻYSTOŚCI

Stałe sprężystości badanych materiałów wyznaczono z prędkości propagacji przez badane materiały ultradźwiękowej fali podłużnej C_L i poprzecznej C_T przy częstotliwości 10 MHz.

Liczbę Poissona ν wyliczono z zależności:

$$\nu = (C_L^2 - 2C_T^2) / 2(C_L^2 - C_T^2)$$

W celu wyznaczenia modułów Younga E oraz modułów sprężystości postaciowej G badanych materiałów wykonano pomiary gęstości pozornej ρ metodą hydrostatyczną (metodą ważenia w wodzie). Gęstość pozorna ρ materiału jest stosunkiem masy próbki do całkowitej jej objętości, łącznie z porami. Żeby wyznaczyć gęstość pozorną badanych materiałów próbkę do badań po wysuszeniu i oczyszczeniu z pyłu strumieniem powietrza, zważono na wadze analitycznej. Następnie zważono próbkę zanurzoną w wodzie. Kolejne ważenie przeprowadzono po wyjęciu próbki z wody i po usunięciu nadmiaru wody z powierzchni próbki.

Gęstość pozorną ρ obliczono ze wzoru:

$$\rho = \frac{m_s}{m_n - m_w} \rho_0$$

gdzie:

m_s – masa próbki w powietrzu, g,

m_w – masa próbki w wodzie, g,

m_n – masa próbki nasyconej wodą, zmierzona w powietrzu, g,

ρ_0 – gęstość wody w temperaturze pomiaru, Mg/m³.

Wyniki pomiarów gęstości pozornej zestawiono w tabeli 10.

Tabela. 10. Wyniki pomiarów gęstości pozornej stopów

Nazwa stopu	Gęstość pozorna, Mg/m ³
A ¹⁾	7,07
A ²⁾	7,18
B ¹⁾	7,09
C ¹⁾	7,24
C ²⁾	7,33

¹⁾ stop prasowany tradycyjnie na gorąco

²⁾ stop prasowany izostatycznie na gorąco

Moduł Younga E obliczono ze wzoru:

$$E = \rho C_L^2 \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)}$$

gdzie:

ρ - gęstość pozorna materiału, Mg/m³,

C_L - prędkość ultradźwiękowych fal podłużnych, m/s,

ν - liczba Poissona.

Znając wartości modułów Younga E oraz liczby Poissona ν wyznaczono moduły sprężystości postaciowej G z zależności :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

Tabela. 11 Wyznaczone własności sprężyste badanych materiałów

Nazwa stopu	Liczba Poissona μ	Moduł sprężystości wzdłużnej E , GPa	Moduł sprężystości postaciowej G , GPa
A ¹⁾	0,327	150	57,0
A ²⁾	0,333	154	57,8
B ¹⁾	0,328	152	57,3
C ¹⁾	0,320	156	58,9
C ²⁾	————	156	————

¹⁾ stop prasowany tradycyjnie na gorąco

²⁾ stop prasowany izostatycznie na gorąco

9.4.2. BADANIE TWARDOŚCI

Twardość badanych materiałów mierzono metodą Vickersa przy obciążeniach $P = 49,05$ N (stop C prasowany izostatycznie), $P = 98,1$ N (stopy A i B prasowane tradycyjnie, stop A prasowany izostatycznie) oraz $P = 196,2$ N (stop C prasowany tradycyjnie). Przy obciążeniach wyższych od podanych wokół odcisków powstawały wylupania uniemożliwiające wyznaczenie odporności na pękanie K_{Ic} z pomiaru długości pęknięć tworzących się od naroży odcisku. Przy obciążeniach mniejszych od podanych nie obserwowano pęknięć propagujących od naroży.

Twardość Vickersa HV wyznaczono z zależności :

$$HV = \frac{1,8544P}{(2a)^2}$$

gdzie

$2a$ - przekątna odcisku, m.

Wyniki pomiarów twardości zestawiono w tabeli 12.

9.4.3. WYZNACZENIE ODPORNOŚCI NA PĘKANIE K_{Ic}

Powstające podczas pomiarów twardości mikropęknięcia wzdłuż przekątnych odcisków wykorzystano do oszacowania odporności na pękanie K_{Ic} badanych stopów. Podstawą tej metody jest obserwacja Palmqvista, że długość spękań wychodzących z naroży wgłębień Vickersa ma związek z odpornością badanego materiału na kruche pękanie. W przypadku wszystkich badanych materiałów obserwowane spękania spełniały warunek Palmqvista ($0,25 < l/a < 1,5$), dlatego wartości K_{Ic} wyliczono dla modelu pękania Palmqvista korzystając z formalizmu matematycznego zaproponowanego przez Niiharę [120].

$$K_{Ic} = 0,018 \times HV^{0,6} \times E^{0,4} \times a \times l^{0,5}$$

gdzie:

E - moduł Younga, GPa,

$2a$ - przekątna odcisku, m,

l - długość pęknięcia, m.

Tabela. 12. Wyniki pomiarów twardości HV oraz odporności na pękanie K_{Ic}

Nazwa stopu	Twardość HV	Odporność na pękanie K_{Ic} , MPa $\times$ m ^{0,5}
A ⁽¹⁾	667	3,5
A ⁽²⁾	600	4,7
B ⁽¹⁾	659	3,3
C ⁽¹⁾	706	3,73
C ⁽²⁾	716	2,77

⁽¹⁾ prasowany na gorąco

⁽²⁾ prasowany izostatycznie

9.4.4. PRÓBA ŚCISKANIA

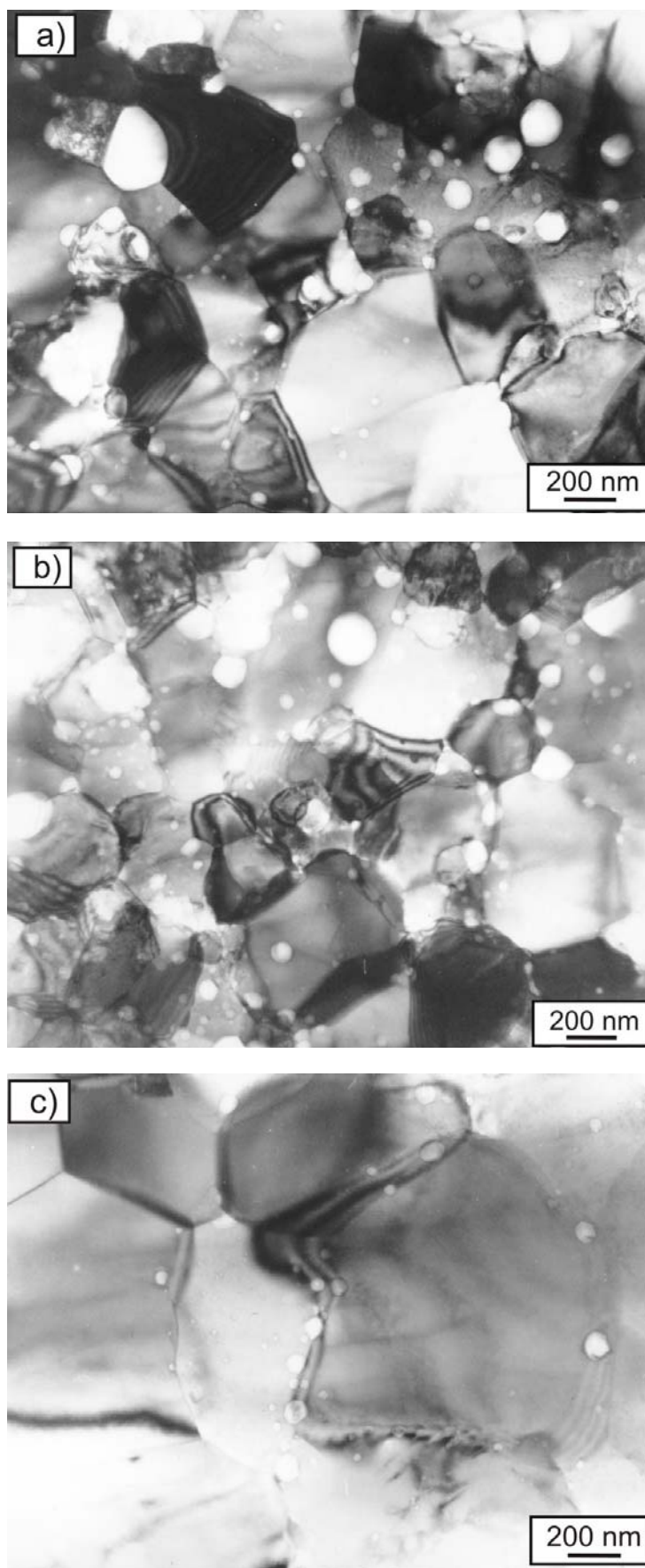
Dla stopu A i C prasowanego izostatycznie w temperaturze 1200°C przeprowadzono również próbę ściskania. Próbki o wymiarach 2×2×4 mm ściskano w maszynie wytrzymałościowej z napędem hydraulicznym. Próba ta wykazała, że oba materiały pękały bez widocznej plastyczności pod naprężeniem 2450 MPa (stop A) i 2480 MPa (stop C).

9.5. WYNIKI BADAŃ PROWADZONYCH ZA POMOCĄ

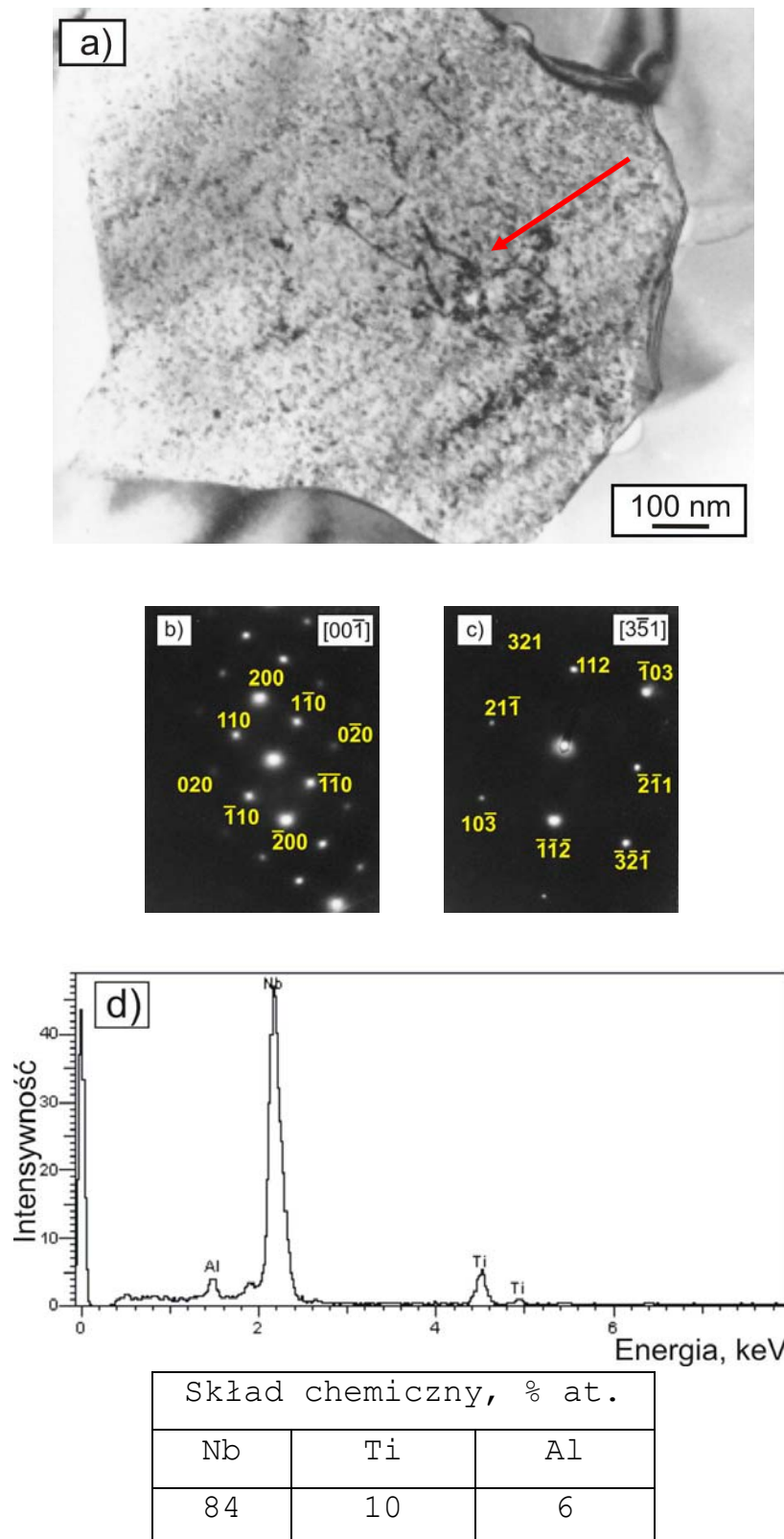
TRANSMISYJNEGO MIKROSKOPU ELEKTRONOWEGO (TEM)

Badania dyfrakcyjne mikrostruktury stopów przeprowadzono na cienkich foliach za pomocą mikroskopu JEOL 200 ARP przy napięciu przyspieszającym 200 kV, wyposażonym w detektor rentgenowski EDS typu Oxford-Link. W wyciętych elektroiskrowo i zeszlifowanych krążkach o średnicy 3 mm wykonano sferyczne zagłębienia za pomocą dimplera, a następnie przygotowane w ten sposób próbki ścieniano jonowo w ścieniarce Gatana przy energii strumienia jonów 4 kV, aż do uzyskania perforacji. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (rys. 62 ÷ 79) wykazała, że w mikrostrukturze wszystkich badanych stopów występują następujące fazy: roztwór stały na osnowie niobu Nb_{ss} (*cI2*), faza międzymetaliczna Nb₃Al (*cP8*) oraz tlenek tytanu TiO (*cF8*). Obecność tych faz w mikrostrukturze stopów zidentyfikowano za pomocą dyfrakcji elektronowych, jak również potwierdzono

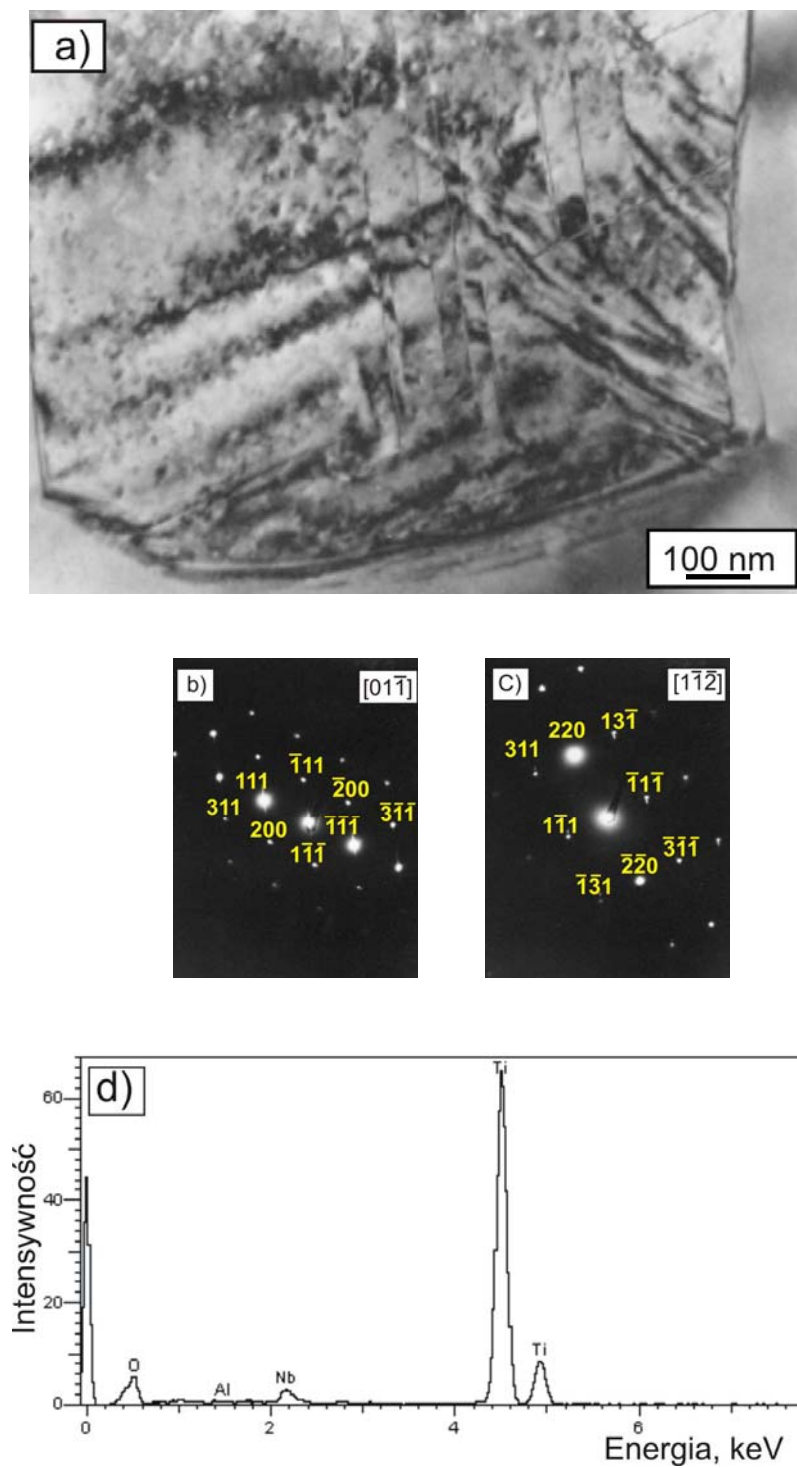
analizą chemiczną wykonaną techniką EDS. Małe cząstki tlenków znajdowały się zarówno we wnętrzach ziarn, jak i na ich granicach. Największą ilość dyspersoidu zaobserwowano w stopie A, natomiast najmniej cząstek tlenku znajdowało się w stopie C. Średnia średnica ziarna oszacowana na podstawie mikrofotografii elektronowych była mniejsza od 1 μm .



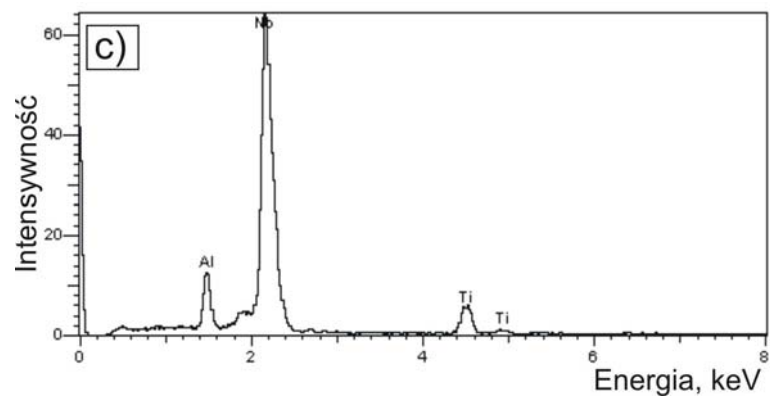
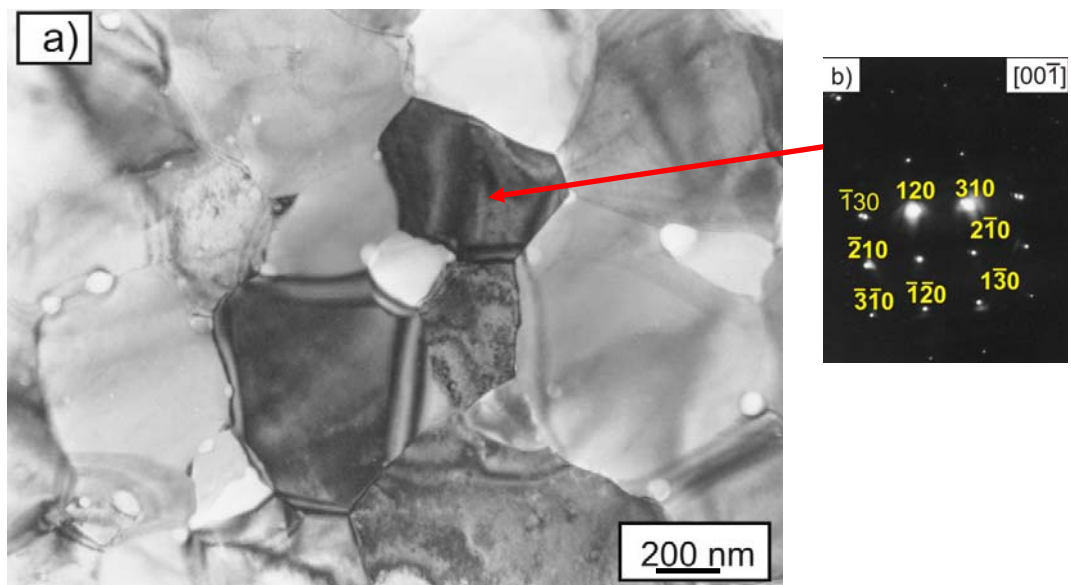
Rys. 62. a, b, c) Mikrostruktura stopu A po tradycyjnym prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole



Rys. 63. a) Ziarno fazy Nb_{ss}. Stop A po tradycyjnym prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole. b i c) dyfrakcje elektronowe z ziarna fazy Nb_{ss} (zaznaczone strzałką: b) orientacja osi pasa [001], c) orientacja osi pasa [351], d) analiza EDS

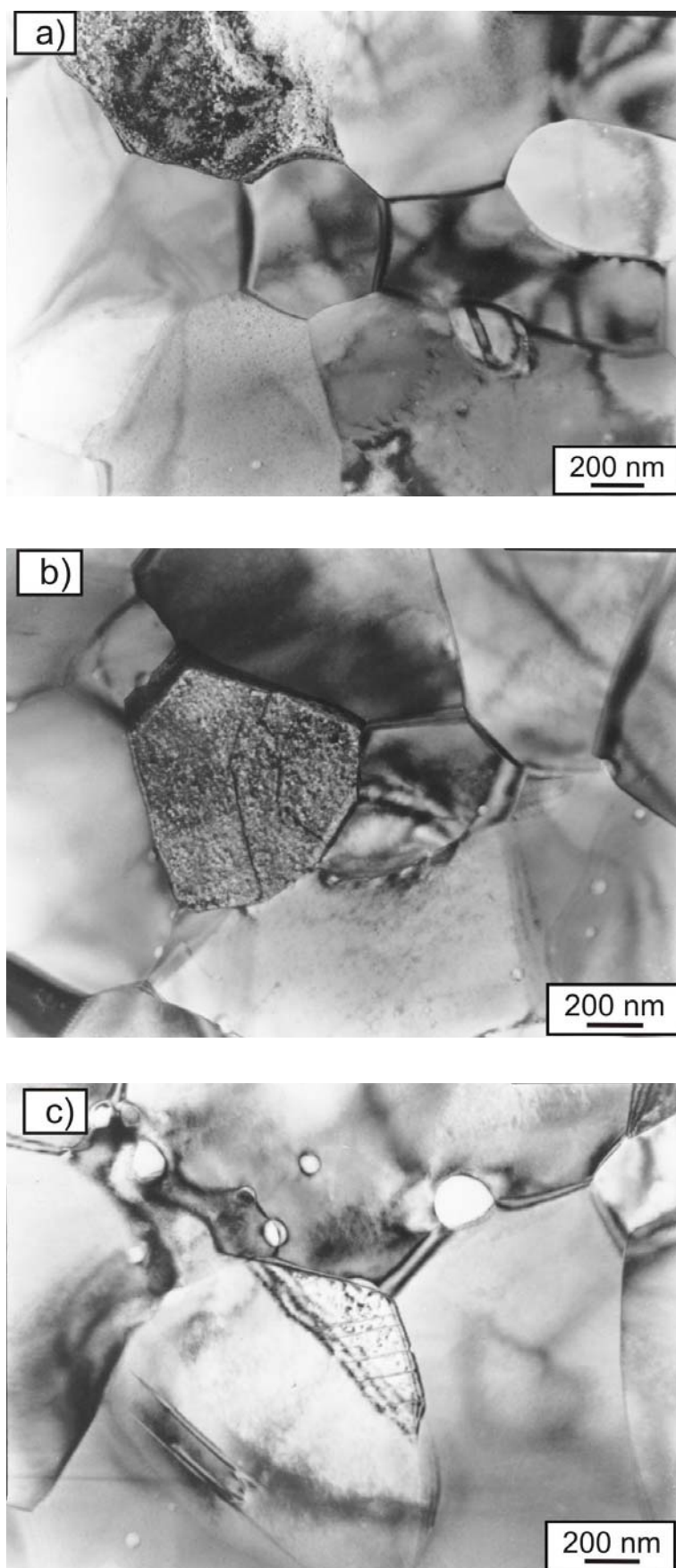


Rys. 64. a) Ziarno tlenku TiO. Stop A po tradycyjnym prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole. b i c) dyfrakcje elektronowe z ziarna fazy TiO (*cF8*): b) orientacja osi pasa [011], c) orientacja osi pasa [112], d) analiza EDS

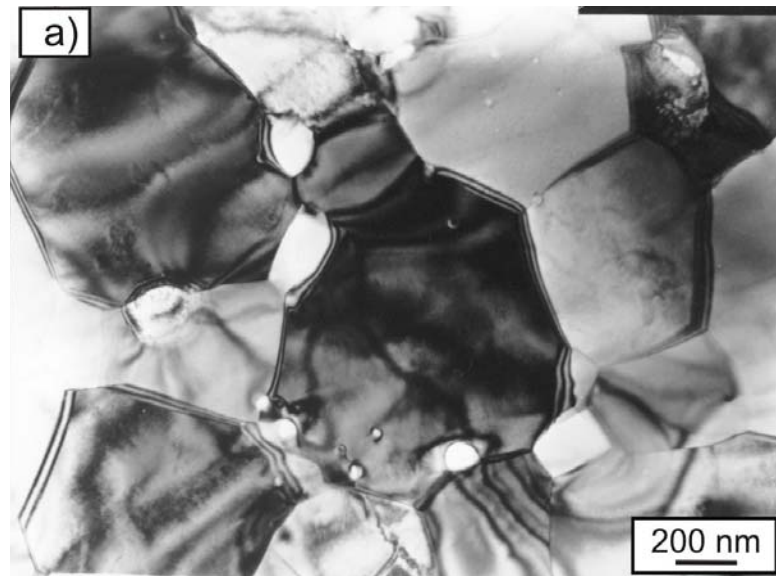


Skład chemiczny, % at.		
Nb	Ti	Al
75	7	18

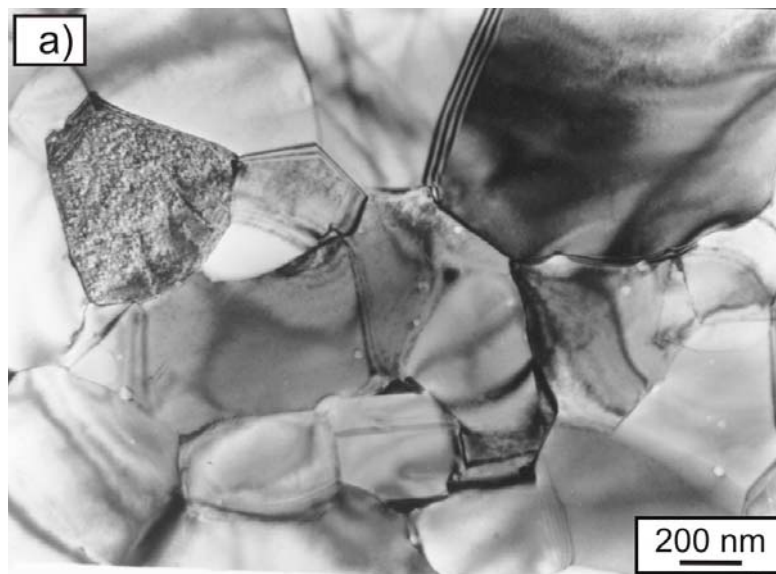
Rys. 65. a) Mikrostruktura stopu A po tradycyjnym prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole. b) dyfrakcja elektronowa z ziarna fazy Nb_3Al , orientacja osi pasa $[00\bar{1}]$, c) analiza EDS



Rys. 66. a, b, c) Mikrostruktura stopu A po prasowaniu izostatycznym. TEM, jasne pole

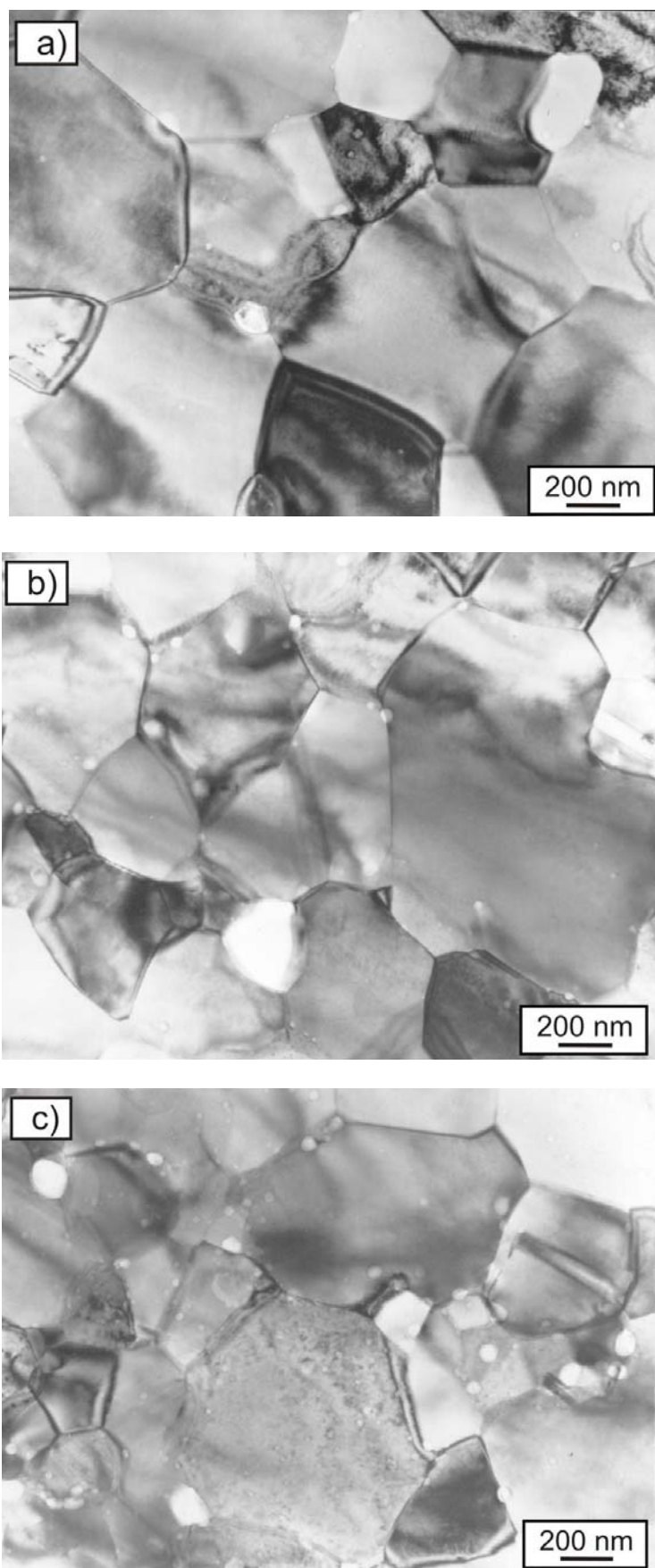


Rys.67. Mikrostruktura stopu A po prasowaniu izostatycznym. TEM, jasne pole.

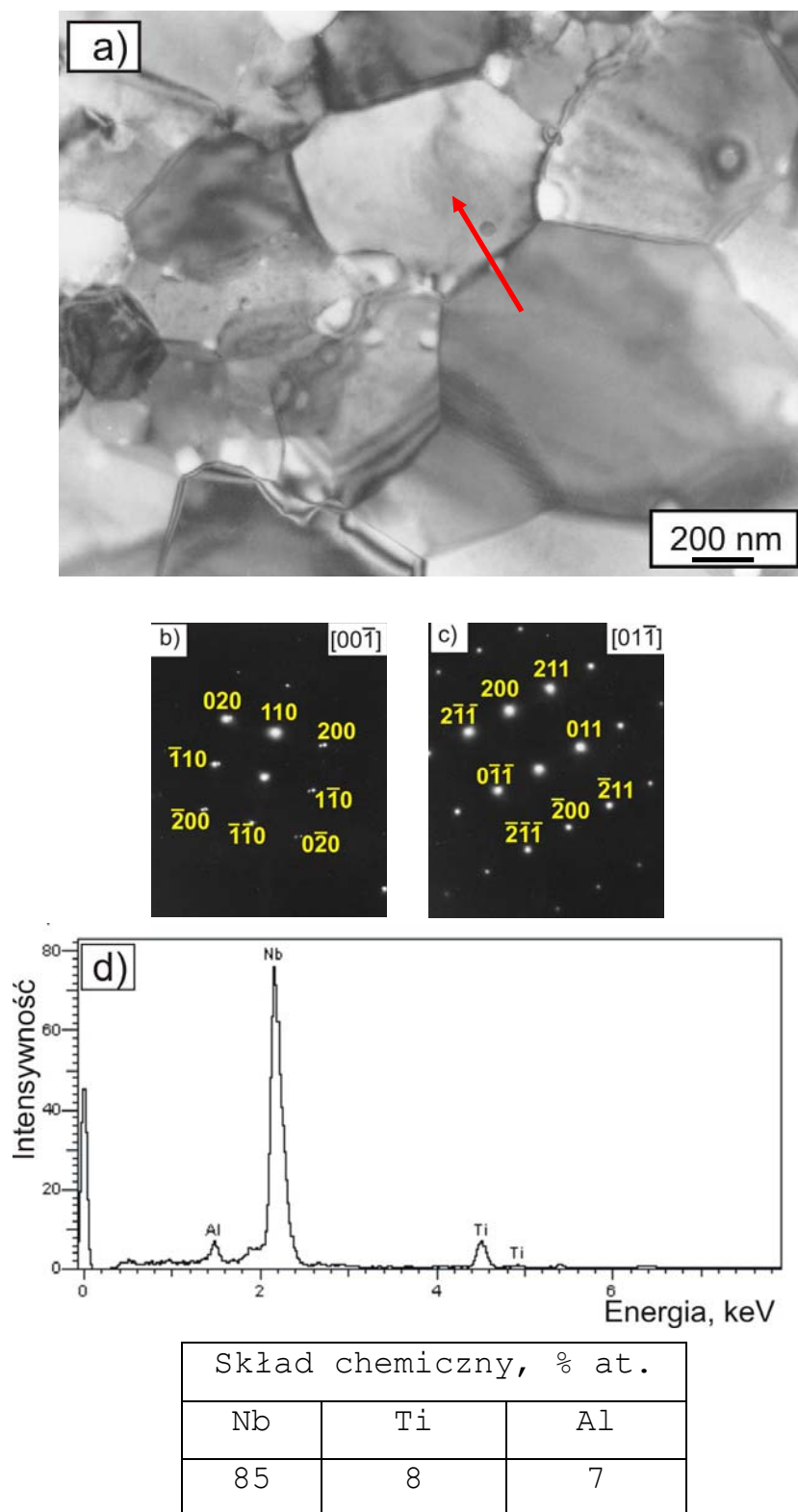


Skład chemiczny, % at.		
Nb	Ti	Al
85	8	7

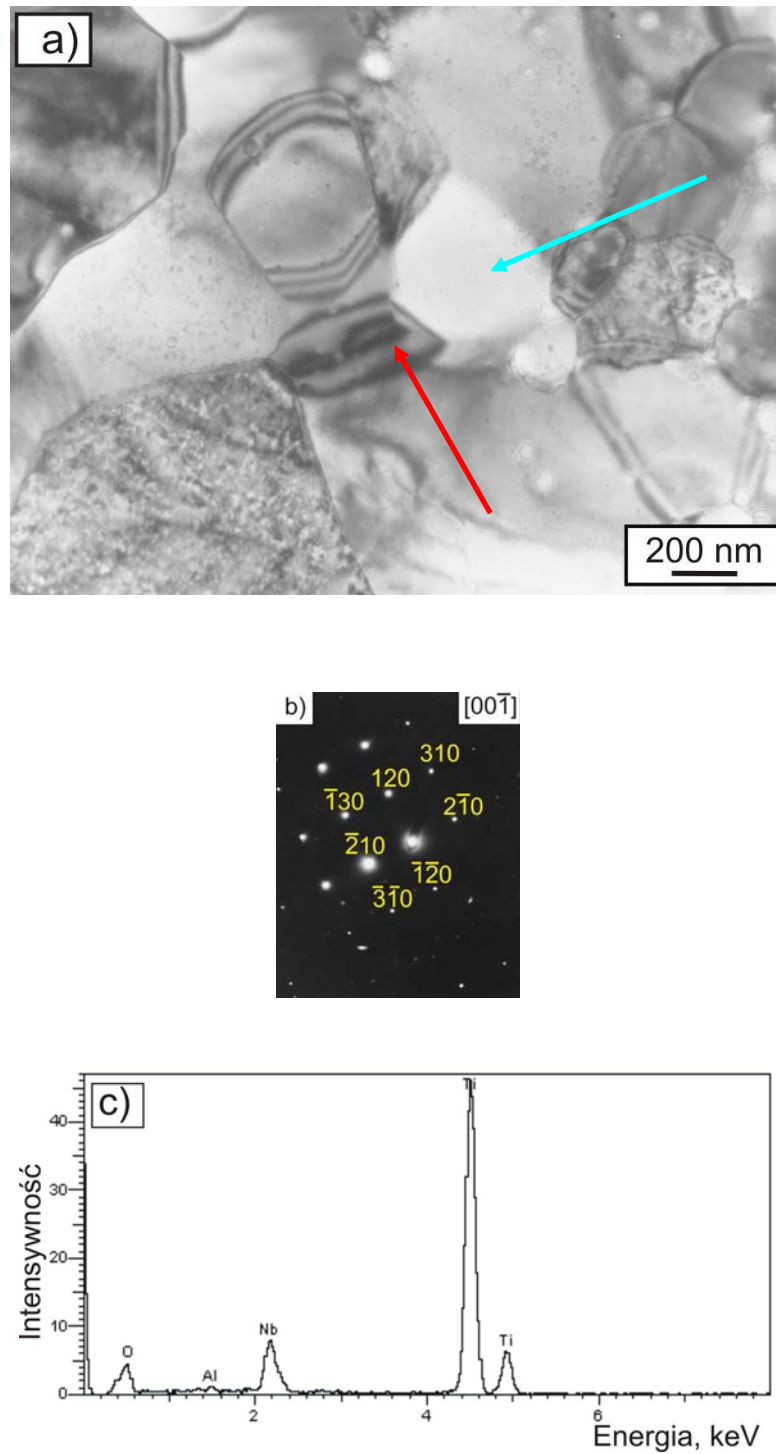
Rys.68. Mikrostruktura stopu A po prasowaniu izostatycznym. TEM, jasne pole. Analiza EDS



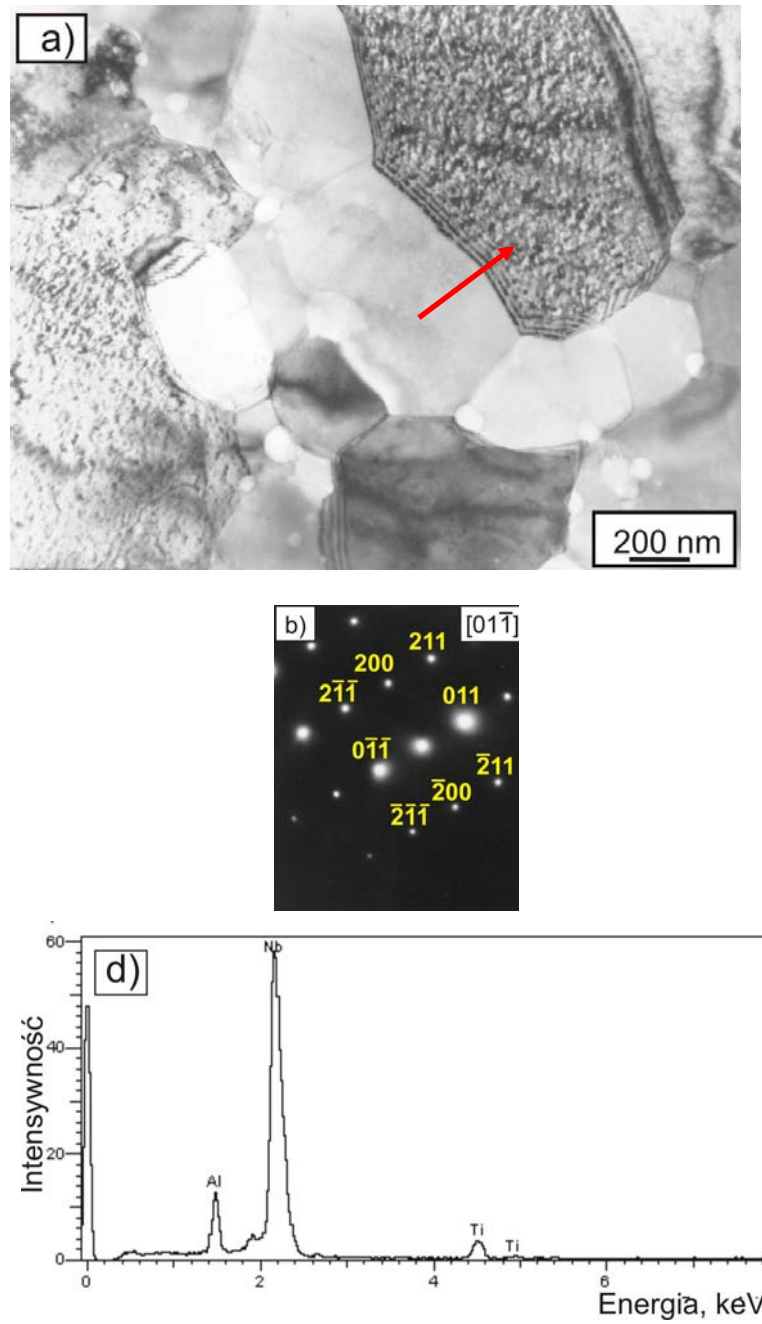
Rys. 69. a, b, c) Mikrostruktura stopu B po tradycyjnym prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole



Rys. 70. a) Mikrostruktura stopu B po prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole. B i c) dyfrakcje elektronowe z ziarna fazy Nb_{ss}: b) orientacja osi pasa[001], c) orientacja osi pasa [011], d) analiza EDS z fazy Nb_{ss}

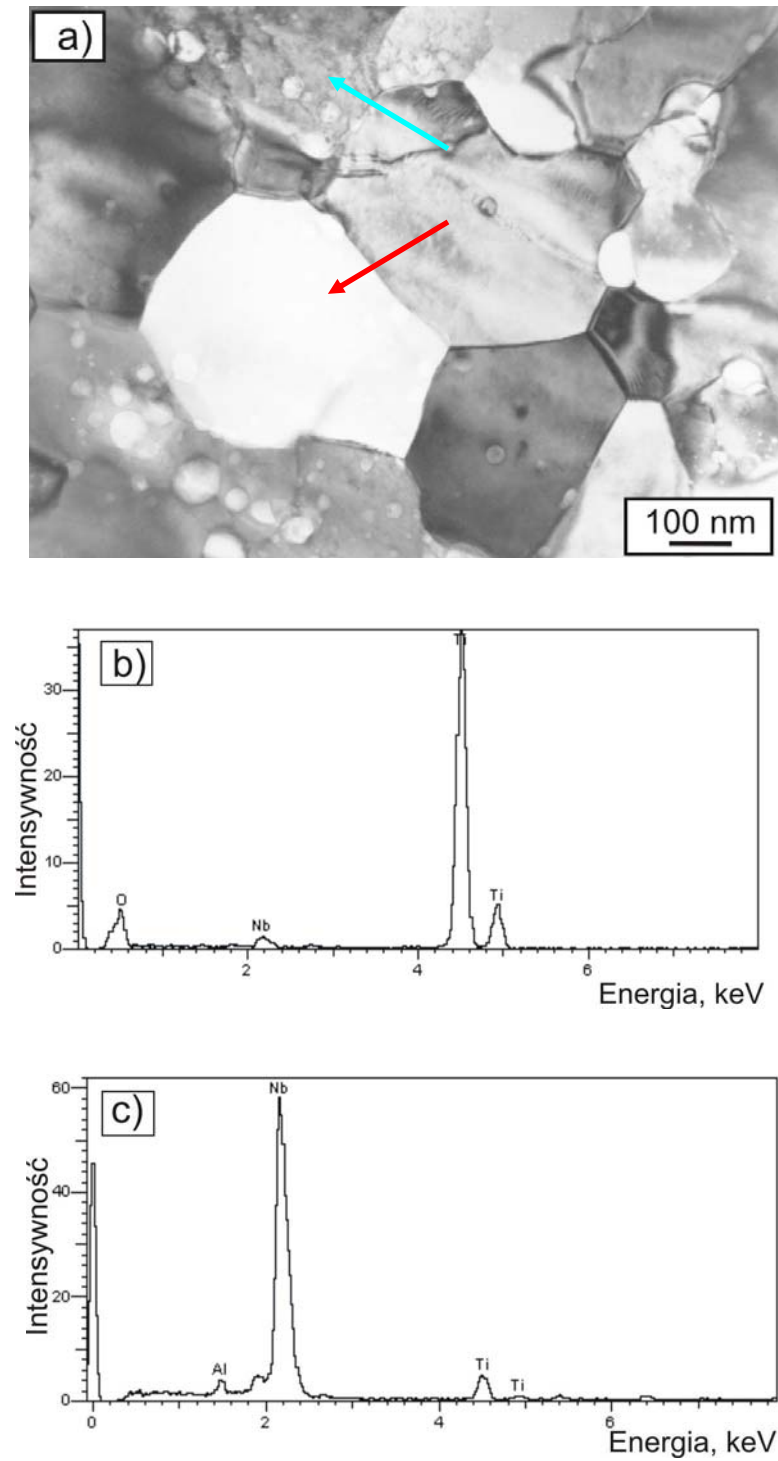


Rys. 71. a) Mikrostruktura stopu B po tradycyjnym prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole. b) dyfrakcja elektronowa z ziarna fazy Nb_3Al (ziarno zaznaczone czerwoną strzałką), orientacja osi pasa $[00\bar{1}]$, c) analiza EDS z ziarna tlenku TiO (ziarno zaznaczone niebieską strzałką)

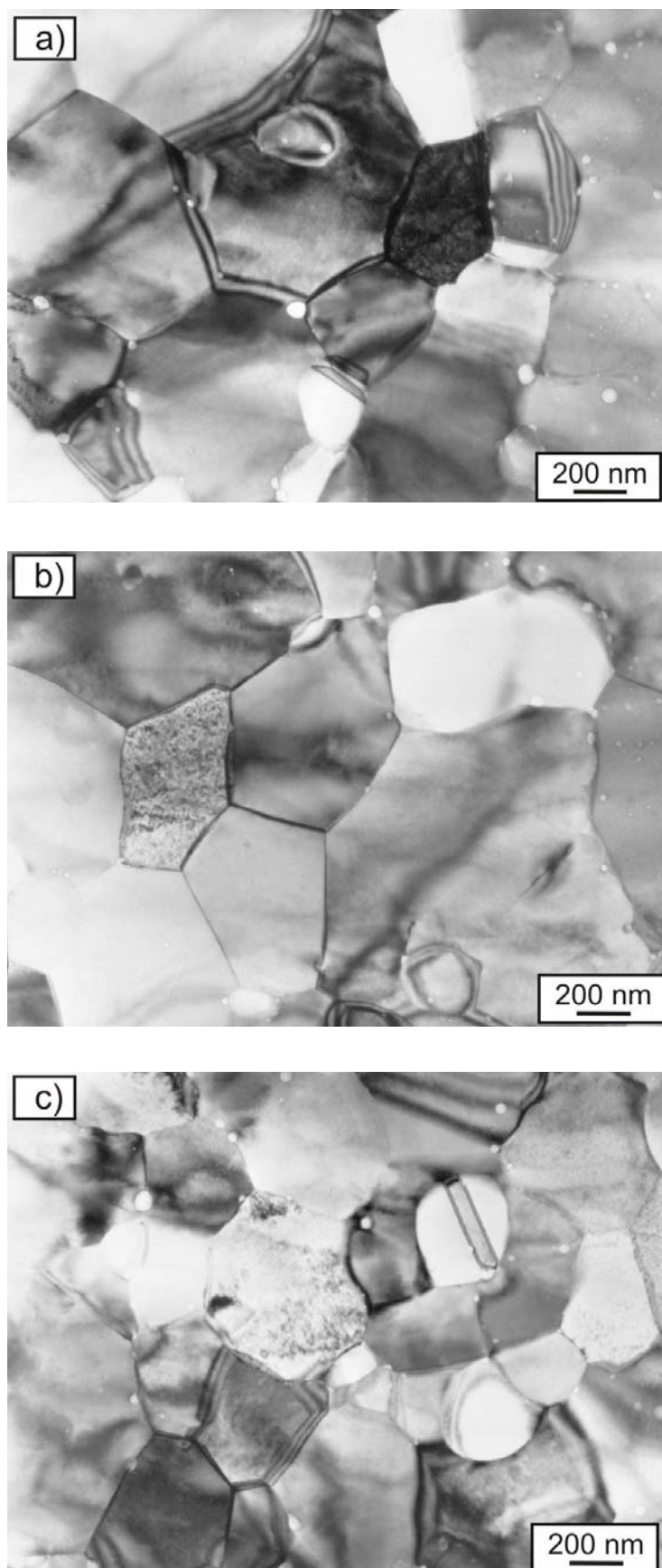


Skład chemiczny, % at.		
Nb	Ti	Al
86	8	6

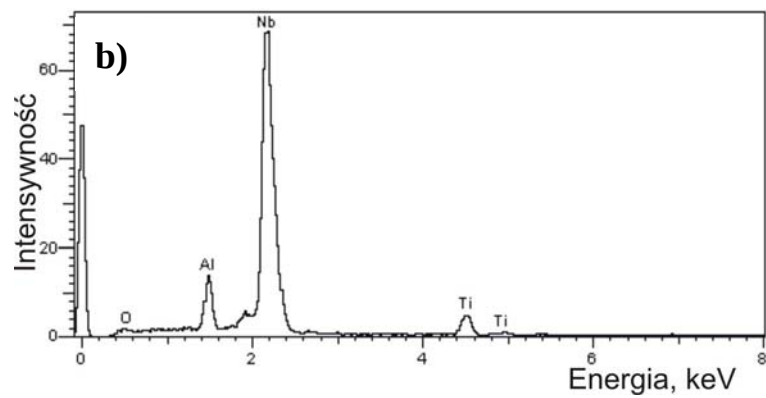
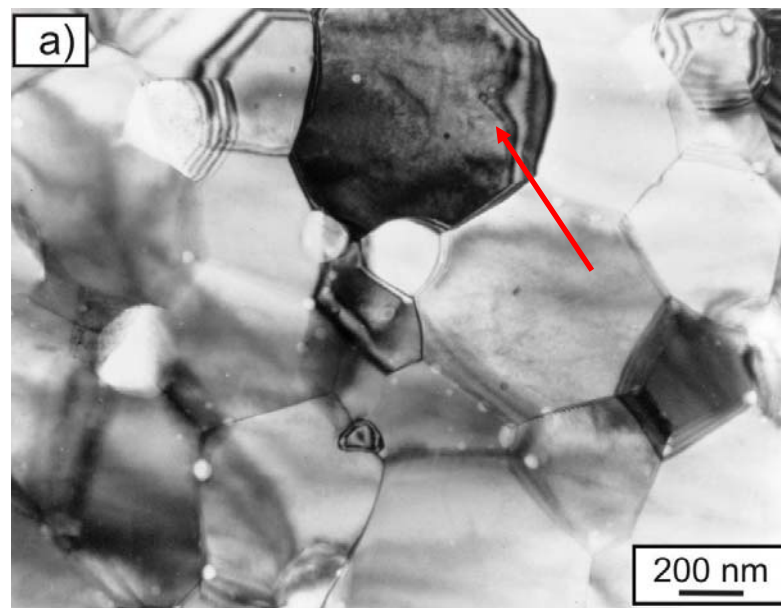
Rys. 72. a) Mikrostruktura stopu B po tradycyjnym, prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole. b) dyfrakcja elektronowa z ziarna fazy Nb_{ss} (ziarno zaznaczone czerwoną strzałką), orientacja osi pasa $[01\bar{1}]$, c) analiza EDS



Rys. 73. a) Mikrostruktura stopu B po tradycyjnym prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole. b), analiza EDS z ziarna tlenku TiO (ziarno zaznaczone czerwoną strzałką), c) analiza EDS z ziarna fazy Nb_{ss} (ziarno zaznaczone niebieską strzałką)

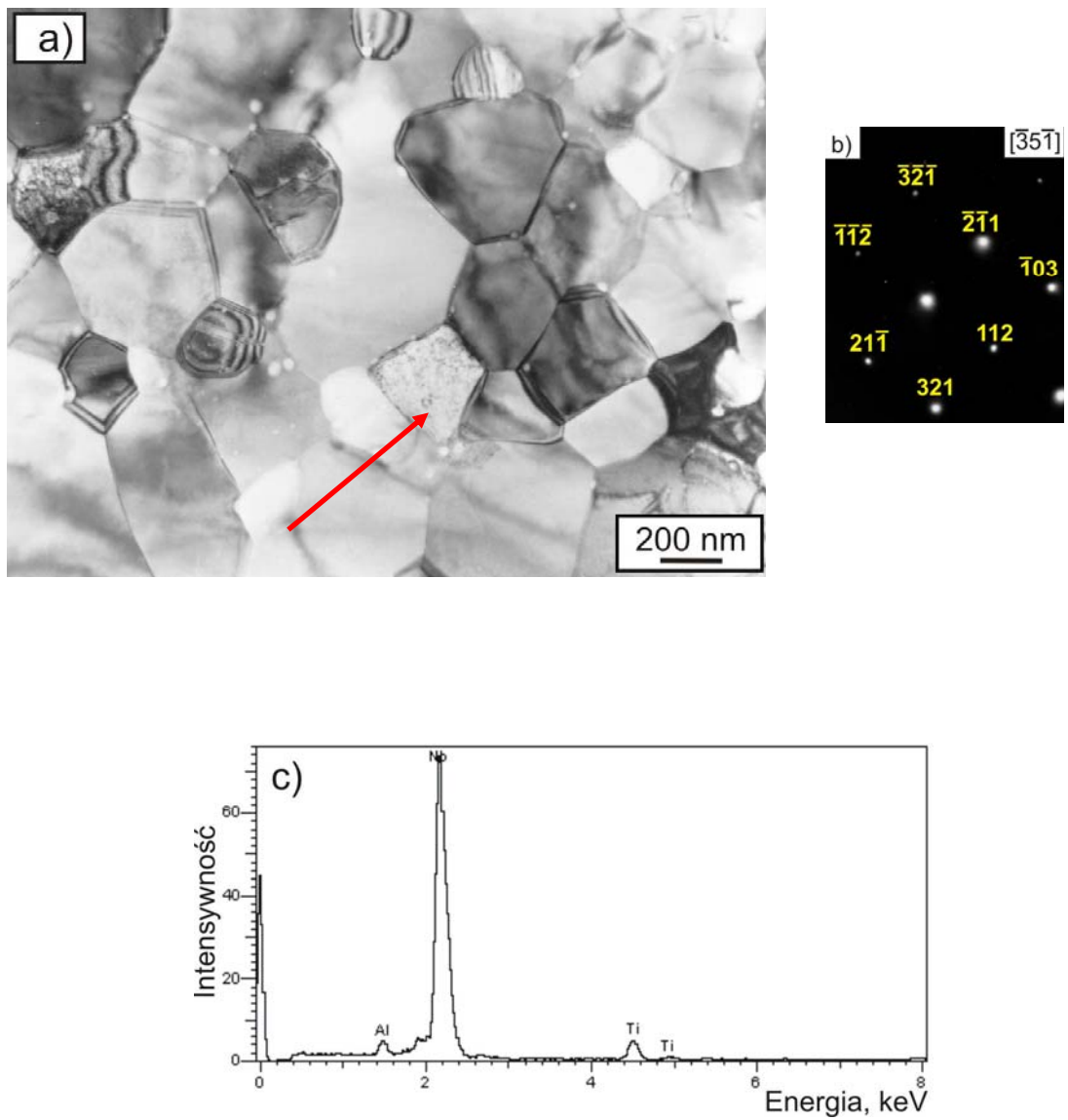


Rys. 74. a, b, c) Mikrostruktura stopu C po tradycyjnym prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole



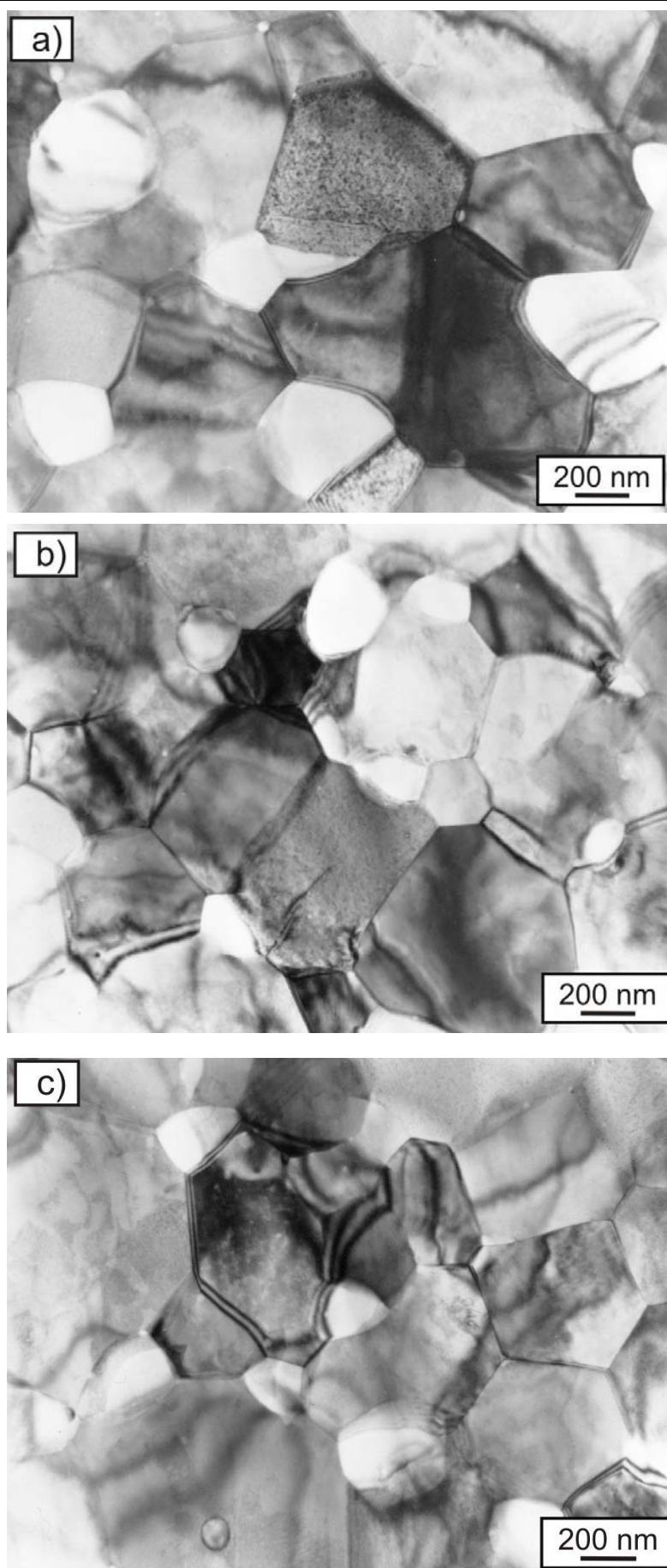
Skład chemiczny, % at.		
Nb	Ti	Al
77	5	18

Rys. 75. a) Mikrostruktura elektronowa stopu C po prasowaniu. TEM, jasne pole. b) analiza EDS z ziarna fazy Nb_3Al (ziarno zaznaczone czerwoną strzałką)

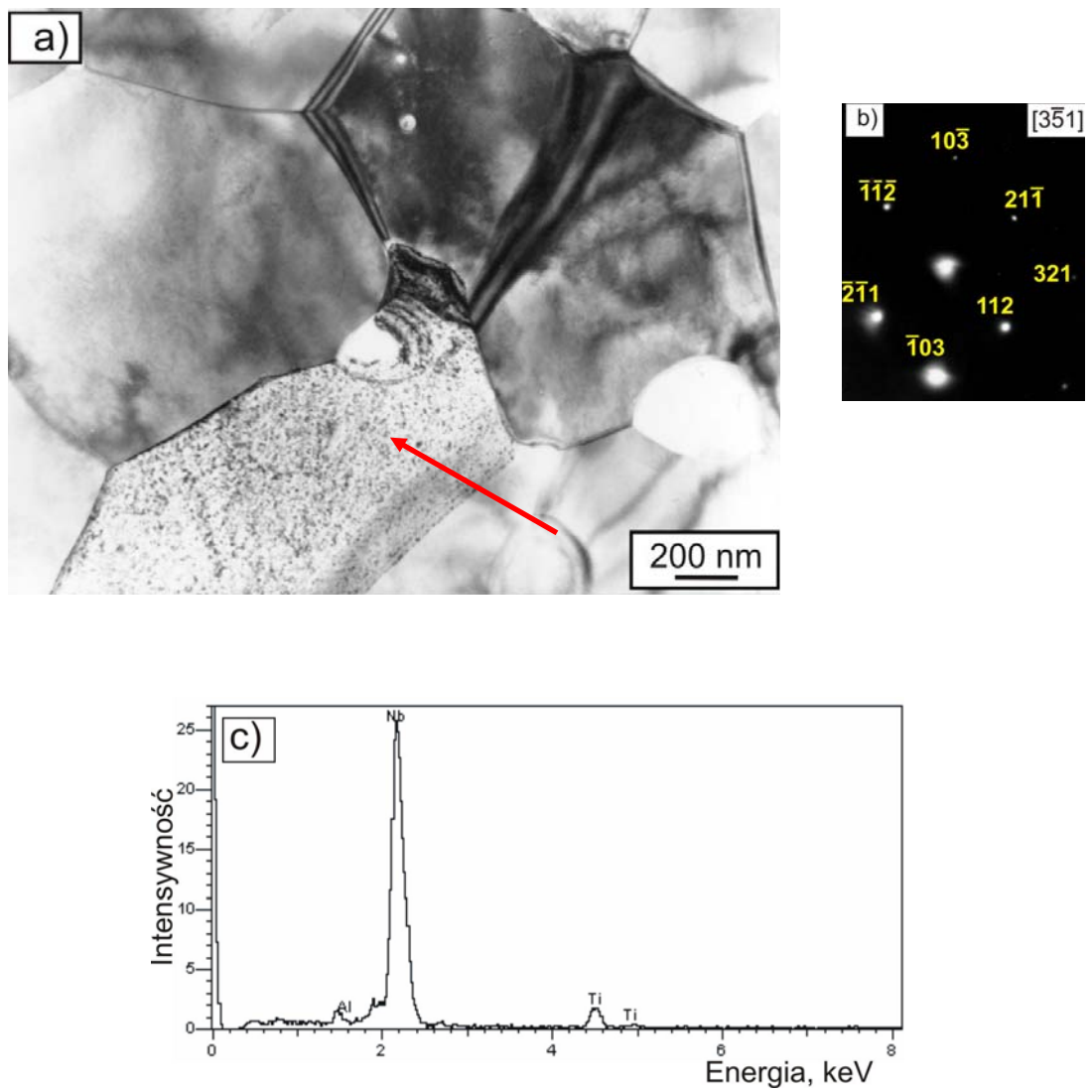


Skład chemiczny, % at.		
Nb	Ti	Al
88	6	6

Rys. 76. a) Mikrostruktura elektronowa stopu C po tradycyjnym prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole. b) dyfrakcje elektronowe z ziarna fazy Nb_{ss} (ziarno zaznaczone czerwoną strzałką), orientacja osi pasa $\bar{3}5\bar{1}$, c) analiza EDS

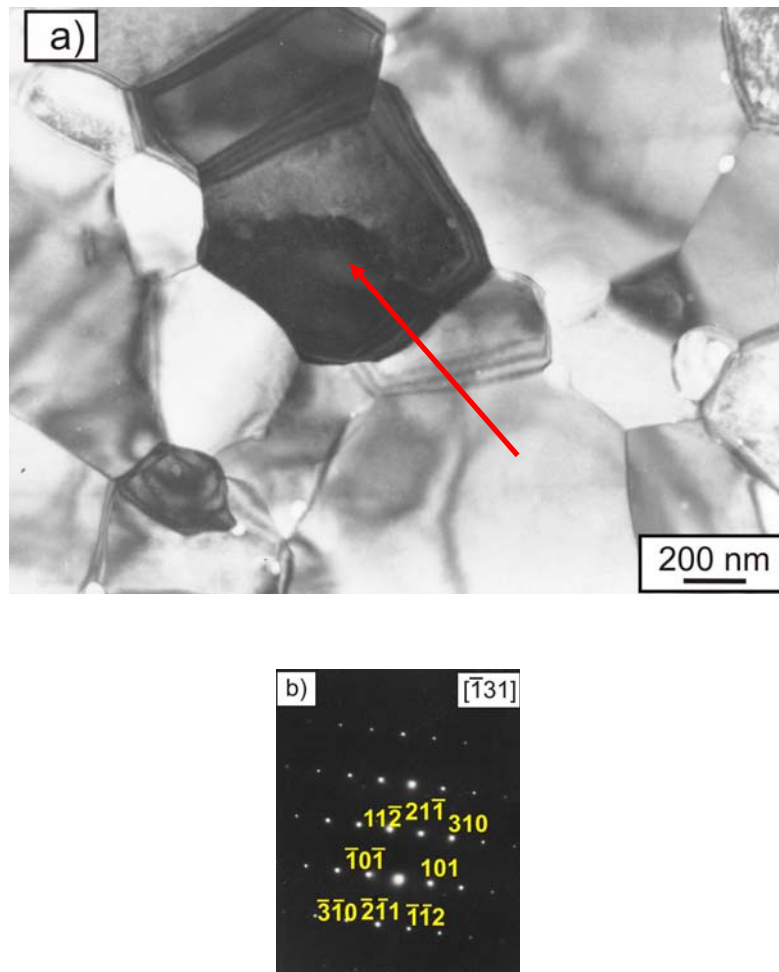


Rys. 77. a, b, c) Mikrostruktura stopu C prasowaniu na gorąco. TEM, jasne pole



Skład chemiczny, % at.		
Nb	Ti	Al
89	6	5

Rys. 78. a) Mikrostruktura elektronowa stopu C po prasowaniu izostatycznym na gorąco. TEM, jasne pole. b) dyfrakcje elektronowe z ziarna fazy Nb_{ss}, orientacja osi pasa $[3\bar{5}1]$, c) analiza EDS



Rys. 79. a) Mikrostruktura elektronowa stopu C po prasowaniu izostatycznym na gorąco. TEM, jasne pole. b) dyfrakcje elektronowe z ziarna fazy Nb_3Al , orientacja osi pasa $[131]$, c) analiza EDS

10. DYSKUSJA WYNIKÓW

Stopy z układu Nb-Ti-Al są badane w kilku światowych ośrodkach naukowo-badawczych, dotychczas jednak nie są znane badania tych stopów wytwarzanych metodą mechanicznej syntezy. Szacuje się, że koszty stosowania tej technologii do wytwarzania wyrobów z materiałów o tak rygorystycznych wymaganiach dotyczących mikrostruktury, są porównywalne z kosztami technologii konkurencyjnych.

W pracy podjęto próbę wytworzenia trzech stopów z układu Nb-Ti-Al. Do badania wybrano stopy o zawartości: 70 % Nb, 15 % Al i 15 % Ti (stop A i B) oraz 75 % Nb, 15 % Al i 10 % Ti (stop C). Podane składy miały zapewnić w mikrostrukturze obecność twardej międzymetalicznej fazy Nb_3Al oraz plastycznego roztworu na osnowie Nb o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej $cI2$ (A2), lub jego odpowiednik o uporządkowanej strukturze typu $cP2$ (B2). Tak dobrany skład chemiczny miał również wyeliminować kruchą fazę Nb_2Al . Aby sprawdzić czy stan wyjściowy proszków ma wpływ na przebieg procesu mechanicznej syntezy stop B o takim samym składzie chemicznym jak stop A wytworzono zastępując proszki czystego tytanu i aluminium proszkiem fazy międzymetalicznej. Stop C o większej zawartości niobu, a mniejszej zawartości tytanu również wytworzono z proszku fazy międzymetalicznej TiAl oraz proszków czystego niobu i aluminium.

Przebieg mechanicznego stopowania badanych stopów monitorowano za pomocą badań w skaningowym mikroskopie elektronowym oraz metodą rentgenowskiej analizy fazowej. Zmiany kształtu i wielkości cząstek, analizowane w kontraście elektronów wtórnych SEM SE wykazały, że podczas mechanicznego stopowania wszystkich stopów, w wyniku długiego czasu mielenia uzyskano najpierw znaczny wzrost (nawet do 150 μm), a następnie rozdrobnienie cząstek proszku do rzędu kilkunastu μm i ujednoludnienie składu chemicznego. Wzrost wielkości cząstek w początkowym stadium mechanicznego stopowania związany był z faktem, że cząstki proszków wyjściowych były plastyczne. Plastyczne proszki początkowo

podczas odkształcania ulegają silnemu spłaszczeniu, a nie ulegają pęknięciom. Dopiero w miarę dalszego odkształcania twardość ziaren proszków rośnie, struktura płytkowa ulega pofałdowaniu, płytki stają się coraz cieńsze, a proszki pękają. Podczas pękania proszki odsłaniają wolne od zanieczyszczeń powierzchnie, które pod wpływem działających naprężeń łączą się z innymi czystymi powierzchniami, po czym znów pękają. Ten naprzemienny proces łączenia i pękania prowadzi do rozdrobnienia i ujednoludnienia proszków. Częstki wszystkich badanych proszków po końcowym etapie mielenia posiadały kształt zbliżony do kulistego oraz gładką, pozbawioną złuszczeń i naklejeń powierzchnię. Również zmiany morfologii i składu chemicznego proszków po poszczególnych etapach mielenia obserwowane za pomocą mikroskopu skaningowego w kontraście elektronów odbitych SEM BSE, potwierdziły wyniki badań SEM SE. Analiza chemiczna poszczególnych cząstek proszków wykonana metodą spektroskopii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii EDS na mikroskopie skaningowym wykazała, że skład chemiczny proszków po końcowym etapie mielenia był zbliżony do składu wyjściowego proszków.

Rentgenowska analiza fazowa proszków po kolejnych etapach mielenia wykazała, że czas mielenia istotnie wpływał na charakter dyfraktogramów rentgenowskich otrzymywanych ze zmielonych proszków. Wraz ze wzrostem czasu mielenia piki od Al i Ti lub fazy międzymetalicznej TiAl stawały się coraz słabsze, aż po 10 h mielenia zanikały. Zanik pików sugerował, że pierwiastki te przeszły do roztworu niobu lub zostały tak rozdrobnione, że pochodzące od nich piki były niewidoczne już po 10 h mielenia. Również wszystkie piki pochodzące od niobu stawały się coraz szersze, a ich intensywność malała. Poszerzenie się pików było spowodowane rozdrabnianiem się proszku i jego odkształceniem plastycznym podczas mielenia. Z wydłużeniem czasu mielenia, piki przesunęły się w kierunku większych wartości kąta 2θ . Wskazywało to na zmianę parametru struktury krystalicznej stopu i powstanie roztworu na osnowie Nb. Proces mechanicznego stopowania zarówno czystych proszków Nb, Ti i Al jak również proszku Nb i fazy międzymetalicznej TiAl prowadził więc do powstania przesyconego roztworu Al i Ti w Nb (Nb_{ss}). Poszerzenie pików wykorzystano do oszacowania wielkości krystalitów oraz wielkości zniekształcenia struktury krystalicznej. Ponieważ na dyfraktogramach rentgenowskich

wszystkich badanych stopów nie obserwowano pików od płaszczyzn $\{100\}$ Nb_{ss}, stwierdzono, że roztwór stały na osnowie niobu jest nieuporządkowany.

Porównując stopy A i B o takim samym składzie chemicznym, ale różniące się składnikami wyjściowymi, zauważono, że proces mechanicznej syntezy znacznie szybciej przebiegał dla stopu, w którym czysty tytan i aluminium zastąpiono fazą międzymetaliczną (stop B). Pozwoliło to na skrócenie czasu mielenia stopu B ze 100 h do 50 h. Najwolniej proces mechanicznej syntezy przebiegał dla stopu C o większej zawartości Nb, a mniejszej zawartości tytanu, mimo, że stop ten był wytworzony nie tylko z czystych pierwiastków, ale również z fazy międzymetalicznej TiAl.

Mielenie proszków każdego ze stopów prowadziło jedynie do wytworzenia roztworu na osnowie Nb, natomiast faza międzymetaliczna Nb₃Al wydzielala się z przesyconego roztworu Nb_{ss} dopiero w wyniku wyżarzania zmielonego proszku w 1000°C przez 5 h. Proszek każdego stopu po wyżarzaniu składał się z trzech faz: roztworu na osnowie niobu Nb_{ss} o strukturze krystalicznej *cI2*, fazy międzymetalicznej Nb₃Al o strukturze *cP8* oraz tlenku tytanu TiO o strukturze *cF8*.

Zmielone proszki poddano konsolidacji na gorąco. Wszystkie stopy spajano metodą tradycyjnego prasowania na gorąco pod ciśnieniem 25 MPa w temperaturze 1300°C, natomiast w celach porównawczych część proszku stopu A i C spajano metodą prasowania izostatycznego przy ciśnieniu 1 GPa w temperaturze 1200°C.

Zarówno rentgenowska analiza fazowa, jak również transmisyjna mikroskopia elektronowa wykazały, że w skład wszystkich materiałów litych, bez względu na skład chemiczny, rodzaj spajania czy temperaturę konsolidacji wchodziły następujące fazy: roztwór stały niobu Nb_{ss}, faza międzymetaliczna Nb₃Al oraz tlenek tytanu TiO. Odpowiednio dobrany skład chemiczny zapobiegł wydzielaniu się bardzo kruchej fazy Nb₂Al. Obecność roztworu niobu Nb_{ss} oraz fazy międzymetalicznej Nb₃Al była zgodna z układem potrójnym stopów Nb-Ti-Al w temperaturze 1200°C. Wykres fazowy stopów Nb-Ti-Al w temperaturze 1300°C nie został dotychczas opracowany. W żadnym z badanych stopów zarówno prasowanych w temperaturze 1200°C, jak również 1300°C, nie stwierdzono obecności uporządkowanego roztworu na osnowie Nb (Nb_{ss}) o strukturze *cP2*. Na dyfrakcjach elektronowych z ziarn Nb_{ss} nie stwierdzono dodatkowych refleksów pochodzących od nadstruktury. Potwierdziło to

wniosek z analizy dyfraktogramów rentgenowskich o nieuporządkowanym charakterze roztworu stałego.

Występowanie dyspersoidu tlenkowego jest naturalnym zjawiskiem podczas mechanicznego stopowania. Częstki tlenków tworzą się w trakcie mechanicznego stopowania wskutek reakcji spękanych proszków z tlenem obecnym w komorze podczas mielenia, jak również na skutek pęknięcia warstwy tlenku pokrywającej cząstki proszków wyjściowych lub proszków już zestopowanych, utlenionych po zakończeniu procesu mielenia. Obecność dyspersoidu tlenkowego powinna z założenia wpływać na poprawę niektórych własności mechanicznych badanych stopów. Ze względu na większe powinowactwo tytanu niż aluminium do tlenu, fazą dyspersyjną we wszystkich badanych materiałach były tlenki tytanu TiO , a nie tlenki aluminium Al_2O_3 , jak w badanych przez Dymka [15] stopach z układów Nb-Al lub Nb-Al-V. Badania materiałów litych metodą SEM BSE wykazały, że cząstki dyspersoidu tlenkowego TiO rozłożone były w miarę równomiernie we wszystkich badanych stopach zarówno na granicach ziarn, jak również w ich wnętrzu. Wielkość cząstek tlenków oszacowano na około $100 \div 200 \text{ nm}$, ale można było znaleźć również większe cząstki o wielkości rzędu około $0,5 \text{ }\mu\text{m}$, a nawet $1 \text{ }\mu\text{m}$. Najbardziej równomierny rozkład dyspersoidu tlenkowego uzyskano w stopie A po prasowaniu izostatycznym na gorąco.

Analiza własności mechanicznych badanych stopów wykazała, że rozdrobnienie mikrostruktury, wprowadzenie do mikrostruktury plastycznej fazy Nb_{ss} oraz wyeliminowanie kruchej fazy Nb_2Al z mikrostruktury badanych materiałów przyczyniły się do tego, że otrzymane stopy charakteryzowały się bardzo dobrą wytrzymałością i zadawalającą dla tej wytrzymałości odpornością na pękanie. Odporność na pękanie K_{Ic} badanych stopów oszacowano na typową dla materiałów ceramicznych, np.: Al_2O_3 ($2,1 \text{ MPa}\times\text{m}^{1/2}$) Si_3N_4 ($5 \text{ MPa}\times\text{m}^{1/2}$) czy SiC ($4 \text{ MPa}\times\text{m}^{1/2}$) [23]. Otrzymana wartość odporności na pękanie była znacznie wyższa od podawanej w literaturze wartości K_{Ic} dla czystej fazy międzymetalicznej Nb_3Al ($1 \text{ MPa}\times\text{m}^{1/2}$) i zbliżona do podawanej przez Hanade [88] wartości K_{Ic} dla kompozytu Nb/ Nb_3Al ($6 \text{ MPa}\times\text{m}^{1/2}$). Największą wśród badanych stopów wartość współczynnika odporności na pękanie K_{Ic} ($4,7 \text{ MPa}\times\text{m}^{1/2}$) posiadał stop A poddany izostatycznemu prasowaniu na

gorąco w temperaturze 1200°C przez 3 h pod ciśnieniem 1 GPa. Stopy o tym samym składzie chemicznym, wytworzone zarówno z czystych składników, jak również przez zastąpienie czystych proszków tytanu i aluminium proszkiem fazy międzymetalicznej, a następnie prasowane na gorąco w temperaturze 1300°C pod ciśnieniem 25 MPa wykazywały niższą odporność na pękanie, niż stop prasowany izostatycznie. Dowodzi to, że dalszej poprawy własności badanych stopów należy szukać w odpowiednim doborze metody konsolidacji. Badania wykazały, że prasowanie na gorąco przy małym ciśnieniu prowadzi do wytworzenia stopów o gorszych własnościach. Dla stopów prasowanych izostatycznie przeprowadzono również próbę ściskania która wykazała, że stopy te pękały bez widocznej plastyczności pod naprężeniem 2450 MPa (stop A) i 2480 MPa (stop C). Wartości stałych materiałowych wszystkich badanych stopów były bardzo zbliżone i były wartością bardzo bliską do modułów Younga fazy TiAl (około 160-180 GPa), oraz znacznie większą od wartości modułów Younga dla stopów tytanu (110 GPa) oraz stopów aluminium (70 GPa). Gęstość pozorna stopów prasowanych izostatycznie była większa od gęstości stopów o tych samych składach chemicznych ale prasowanych tradycyjnie. Gęstości badanych stopów (około 7 g/cm³) były znacznie większe od gęstości tradycyjnych stopów tytanu (około 4,5 g/cm³), ale mniejsze od gęstości nadstopów (7,9 ÷ 8,5 g/cm³).

11. WNIOSKI

- Mechaniczne stopowanie jest odpowiednią techniką do wytwarzania stopów z układu Nb-Ti-Al, a zjawiska zachodzące podczas mechanicznej syntezy badanych stopów są typowe dla stopów o innych składach chemicznych wytwarzanych tą metodą. Wraz ze wzrostem czasu mielenia następuje początkowo zwiększenie, a następnie rozdrobnienie cząstek proszków i zniekształcenie ich struktury krystalicznej. Rozdrobnieniu proszków towarzyszy ujednorodnienie składu chemicznego. Po odpowiedniej liczbie cykli naprzemiennego pękania i stapiania cząstek proszków powstają jednorodne ziarenka, których skład chemiczny odpowiada zadanemu składowi wyjściowemu.
- Stan wyjściowy proszków ma znaczny wpływ na przebieg procesu mechanicznej syntezy. Zastąpienie proszków czystego tytanu i aluminium proszkiem fazy międzymetalicznej TiAl znacznie przyspiesza mechaniczne stopowanie proszków.
- Proces mechanicznego stopowania proszków Nb, Ti i Al prowadzi do powstania przesyconego roztworu stałego Al i Ti w Nb. Mielenie nie powoduje wydzielania faz międzymetalicznych. Faza międzymetaliczna na osnowie Nb₃Al wydziela się z przesyconego roztworu stałego dopiero w wyniku wyżarzania zmielonego proszku.
- Odpowiednio dobrany skład chemiczny stopów z układu Nb-Ti-Al w połączeniu z odpowiednią metodą wytwarzania pozwala na otrzymanie wielofazowego stopu z plastycznym roztworem stałym, fazą międzymetaliczną oraz dyspersyjną fazą tlenkową oraz pozwala wyeliminować z mikrostruktury badanych materiałów kruchą fazę Nb₂Al.
- Odpowiedni dobór warunków procesu konsolidacji oraz obecność dyspersoidu tlenkowego sprawia, że badane stopy charakteryzują się

drobnym ziarnem, oraz równomiernym rozmieszczeniem tlenków. Zarówno drobne ziarno, jak również obecność w mikrostrukturze dyspersyjnych tlenków wpływa na wysoką wytrzymałość badanych stopów. Najbardziej równomiernie rozłożony dyspersoid uzyskano w stopie A, prasowanym izostatycznie na gorąco w temperaturze 1200°C. Stop ten posiadał również największą odporność na pękanie.

- Zmiana składu chemicznego (zmniejszenie zawartości tytanu) nie wpłynęła na zmianę składu fazowego stopu. Wszystkie badane stopy po prasowaniu tradycyjnym lub izostatycznym na gorąco składały się z trzech faz: roztworu na osnowie niobu Nb_{ss} o strukturze $cI2$, fazy międzymetalicznej na osnowie Nb_3Al o strukturze $cP8$ oraz tlenku tytanu TiO o strukturze $cF8$.
- Analiza własności mechanicznych materiałów litych wskazuje, że pomimo, że wprowadzenie do mikrostruktury fazy miękkiej w postaci roztworu stałego Nb_{ss} , rozdrobnienie ziarna oraz eliminacja z mikrostruktury kruchej z natury fazy międzymetalicznej Nb_2Al w celu poprawy ciągliwości stopów Nb-Ti-Al okazała się nie w pełni skuteczna to mimo to uzyskano stopy o stosunkowo wysokiej wytrzymałości. Uzyskana odporność na pękanie K_{Ic} badanych stopów jest typowa dla materiałów ceramicznych ale znacznie większa od odporności na pękanie czystej fazy międzymetalicznej.
- Badania wykazały, że dalszej poprawy własności badanych stopów należy szukać w metodzie konsolidacji zapewniającej rozdrobnienie ziarna i dyspersoidu oraz otrzymanie materiału bez porów.

LITERATURA

- [1] Mikułowski B.: Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe - nadstopy. AGH Uczelniane Wydawnictwo Naukowo - Dydaktyczne, Kraków 1997
- [2] Polmear L.J.: Light alloys. Metallurgy and Materials Science Series, London 2006
- [3] Westbrook J. H.: Structural intermetallics: their origins, status and future. [in:] Structural Intermetallics, wyd.: Darolia R., Lewandowski J.J., Liu C.T., Martin P.L., Miracle D.B. and Mathal M.V.: The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 1993, str. 1-18
- [4] Westbrook J.H.: Intermetallic compounds in structural applications: Retrospect and prospect. [in:] Ordered Alloys, wyd.: Sims C. et al.. Baton Rouge Claiborne's Press, 1970, str. 1-23
- [5] Aoki K., Izumi O.: Improvement in room temperature ductility of the $L1_2$ type intermetallic compound Ni_3Al by boron addition. J. Jpn. Inst. Met., 43(1979), str. 1190-1196
- [6] Schulson E.M., Barker D.R.: A brittle to ductile transition in $NiAl$ of a critical grain size. Scripta Metallurgica, 17(1983), str. 519-522
- [7] Benjamin J.S.: Fundamentals of mechanical alloying. Materials Science Forum, 88-90(1992), str. 1-18
- [8] Benjamin J.S.: Dispersion - strengthened superalloys by mechanical alloying. Metallurgical Transactions, 1(1970), str. 2943-2951
- [9] Benjamin J.S., Bomford M.J.: Dispersion strengthened Al made by mechanical alloying. Metallurgical Transactions, 8A(1977), str. 1301-1305
- [10] DeBarbadillo J.J., Smith G.D.: Recent developments and challenges in the application of mechanically alloyed oxide dispersion strengthened alloys. Materials Science Forum, 88-90(1992), str. 167-174
- [11] Yermakov A.E., Yurchikov E.E., Barinov V.A.: The magnetic properties of amorphous yttrium - cobalt alloy powders obtained by mechanical comminution. Fizik. Metalloved, 52(1981), str. 1184-1493
- [12] Koch C.C., Carin O.B., McKamey C.G., Scarbrough J.O.: Preparation of amorphous $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying. Applied Physics Letters, 43(1983), str. 1017-1019

-
- [13] Zhang D.L.: Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science*, 49(2004), str. 537-560
- [14] Jurczyk M.: *Mechaniczna synteza*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2003
- [15] Dymek S.: Mechaniczne wytwarzanie stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układów równowagi fazowej Ni-Al, Nb-Al, oraz Nb-Al-V, ich charakterystyka i właściwości. AGH Uczelniane Wydawnictwo Naukowo - Dydaktyczne, Kraków 2004
- [16] Koch C.C.: The synthesis of non-equilibrium structures by ball milling. *Materials Science Forum*, 88-90(1992), str. 243-262
- [17] Koch C.C., Whittenberger J.D.: Mechanical milling/alloying of intermetallics. *Intermetallics*, 4(1996), str. 339-355
- [18] Nash P., Kim H., Choo H., Ardy H., Hwang S.J., Nash A.S.: Metastable phases in the design of structural intermetallics. *Materials Science Forum*, 88-90(1992), str. 603-610
- [19] Dymek S., Dollar M., Wróbel M.: Synteza stopu Nb-18%Al metodą mechanicznego stopowania. *Inżynieria Materiałowa*, 1(1999), rok XX, str. 12-15
- [20] Coelho R.E., De Lima S.J.G., Ambrozio F.: Extrusion of aluminium alloys prepared from mechanically alloyed powder. *Materials Science Forum*, 416-418(2003), str. 176-182
- [21] Tang H.G., Ma X.F., Zhao W., Yan X.W., Hong R.J.: Preparation of W-Al alloys by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 347(2002), str. 228-230
- [22] Rozmus M., Blicharski M., Dymek S.: Synthesis and structure changes during mechanical alloying of Nb₂₂Ti₁₅Al. *Inżynieria Materiałowa*, 3(2004), rok XXV, str. 490-492
- [23] Dymek S., Dollar M., Wróbel M.: Processing of a Nb₁₈Al₂₄V alloy by mechanical alloying. *Archives of Metallurgy*, 45(2000) str. 421-433
- [24] Dymek S.: Wytwarzanie stopów na osnowie faz międzymetalicznych metodą mechanicznej syntezy. *Inżynieria Materiałowa*, 3(2001), rok XXII, str. 156-160

-
- [25] Rozmus M., Blicharski M., Dymek S.: Effect of titanium on microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed Nb-Ti-Al alloys. Archives of Metallurgy and Materials. 51/2006, str. 87-90
- [26] Benjamin J.S., Volin T.E.: The mechanism of mechanical alloying. Metallurgical Transactions, 5A(1974), str. 1929-1934
- [27] Suryanarayana C.: Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 46(2001), str. 1-184
- [28] Lee P.Y., Koch C.C.: Formation of amorphous Ni-Zr alloys by mechanical alloying of mixtures of the intermetallic compounds $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ and NiZr_2 . Applied Physics Letters, 50(1987), str. 1578-1580
- [29] Davis R.M., Koch C.C.: Mechanical alloying of brittle components: silicon and germanium. Scripta Metallurgica, 21(1987), str. 305-310
- [30] Lu L., Lai M.O.: Mechanical alloying. Kluwer Academic Publishers, 1998
- [31] Harris J.R.: Mathematical modelling of mechanical alloying. The University of Nottingham, 2002
- [32] Koch C.C.: Mechanical milling and alloying. Materials science and Technology. Processing of metals and alloys. Wyd: Cahn R.W., Haasem P., Kramer E.J., 1991, str. 193-245
- [33] Dubiel B., Czyrska-Filemonowicz A.: Żarowytrzymałe stopy umacniane dyspersyjnie cząstkami tlenków (stopy ODS). Inżynieria Materiałowa, rok XXI, 1(2000) str. 20-28
- [34] Formanek B., Maciejny A., Szopiński K., Olszówka-Myalska A.: Kompozytowe materiały proszkowe otrzymywane metodą mechanicznego stopowania. Inżynieria Materiałowa, rok XX, 3-4(1999), str. 137-143
- [35] Blicharski M.: Wstęp do inżynierii materiałowej. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2001
- [36] Dobrzański L.A.: Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo: materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego. Warszawa - Gliwice. Wydawnictwo Naukowo Techniczne. 2002
- [37] Ashby M.F., Jones R.H. David.: Materiały inżynierskie. Kształtowanie struktury i właściwości. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1998

-
- [38] Prowans S.: Struktura stopów. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2000
- [39] Sima V.: Order - disorder transformations in materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 378(2004), str. 44-51
- [40] Cullity B.D.: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich. Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa 1964
- [41] Bystrzycki J., Garbacz H., Przetakiewicz W., Kurzydłowski K.J.: Prace badawcze w obszarze faz międzymetalicznych. *Inżynieria Materiałowa*, 1(2001), rok XXII, str. 8-10
- [42] Bystrzycki J., Varin R.A., Bojar Z.: Postępy w badaniach stopów na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych z udziałem aluminium. *Inżynieria Materiałowa*, 5(1996), rok XVII, str. 137-149
- [43] Schwartz M.: *Emerging engineering materials. Design, processes, applications.* The Western Hemisphere, Technomic Publishing Company, 1996
- [44] Garbacz H., Wyrzykowski J.W.: Nowoczesne metody uplastycznienia stopów na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych Ti-Al. *Inżynieria Materiałowa*, 3(1997), str. 86-91
- [45] Trinh D., Muller M.: *Aluminides. Functional materials.* Project report. KTH, 2002 [www.met.kth.se/mattechnol/Fuma2002/aluminides.doc]
- [46] Wyrzykowski J.W., Pleszakow E., Sieniawski J.: *Odkształcenie i pękanie metali.* Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1999
- [47] Maziarz W.: Wpływ mechanicznej syntezy składników na przemiany fazowe w stopach Ti-Al z uwzględnieniem dodatku manganu. Praca doktorska. Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków 2001
- [48] Froes F.H., Suryanarayana C., Eliezer D.: Reviews. Synthesis, properties and applications of titanium aluminides. *Material Science Engineering*, 27A(1992), str. 5113- 5140
- [49] Cerel A.D., Duhl D.N.: Second generation nickel-base single crystal superalloy. [in:] *Superalloys*, wyd.: Reichman S., Duhl D.N., Maurer G., Antolovich S., Lund C.. The Metallurgical Society, 1998

-
- [50] Szkliniarz W.: Stan aktualny i perspektywy rozwoju stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al. VIII Ogólnopolska Konferencja. Tytan i jego stopy. Materiały konferencyjne opracowane pod redakcją Wierzchoń T., Sobiecki J.R., Warszawa 2005
- [51] Barcik J., Krupka M.: Przyczyny kruchości i metody uplastycznienia stopów międzymetalicznych. Inżynieria Materiałowa, 5(1994), rok XV str. 112-117
- [52] Liu C. T.: Ordering and structural transformation in the V-Co-Ni ternary alloys. Metallurgical Transactions, 4A(1973), str. 1743-1753
- [53] Varin R.A., Winnicka M.B.: Application of the Stroh's model to the nucleation of microcracks in LI_2 titanium trialuminides. Scripta Metallurgica, 28(1993) str. 17-22
- [54] Taub A.J., Briant C.L., Huang S.C., Chang K.M., Jackson M.R.: Ductility in boron-doped, nickel base LI_2 alloys processed by rapid solidification. Scripta Metallurgica, 20(1986) str. 129-134
- [55] Crimp M.A., Vedula K.: Effect of boron on the tensile properties of $B2$ FeAl. Materials Science Engineering A, 78(1986) str. 193-200
- [56] Feng C.R., Michel D.J., Crove C.R.: The effects of boron in TiAl/TiAl₃ Scripta Metallurgica, 23(1989) str. 1707-1712
- [57] Okamoto H.: Al-Ti (Aluminium-Titanium). Journal of Phase Equilibria, 14(1993) str. 120-121
- [58] Kainuma R., Sato J., Ohnuma I., Ishida K.: Phase stability and interdiffusivity of the LI_0 based ordered phases in Al rich portion of the Ti-Al binary system. Intermetallics, 13(2005) str. 784-791
- [59] Ohnuma I., Fujita Y., Mitsui H., Ishikawa K., Kainuma R., Ishida K.: Phase equilibria in the Ti-Al binary system. Acta Materialia, 48(2000) str. 3113-3123
- [60] Kainuma R., Fujita Y., Mitsui Y., Ohnuma I., Ishida K.: Phase equilibria among α (hcp), β (bcc) and γ (LI_0) phases in Ti-Al base ternary alloys. Intermetallics, 8(2000) str. 855-867
- [61] Froes F.H., Suryanarayana C.: Titanium aluminides. [in:] Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds. Wyd.: Stoloff N.S., Sikka V.K., 1994

-
- [62] Wenbin F., Liauxi H., Wenxiong H., Erde W., Xiangoing L.: Microstructure and properties of a TiAl alloy prepared by mechanical alloying and subsequent reactive sintering. *Materials Science and Engineering A*, 403(2005) str. 186-190
- [63] Szkliniarz W., Mikuszewski T., Juszczak B.: Wpływ składu chemicznego na strukturę i właściwości stopów na podstawie fazy międzymetalicznej TiAl. *Inżynieria Materiałowa*, 6(2003), rok XXIV, str. 392-395
- [64] Clemens H., Kestler H.: Processing and applications of intermetallic γ -TiAl based alloys. *Advanced Engineering Materials*, 2(2000) str. 551-557
- [65] Ramannujan R.V.: Phase transformation in γ based titanium aluminides. *International Materials Reviews*, 45(2000) str. 217-239
- [66] Zou J., Fu C.L., Yoo M.H.: Phase stability of intermetallics in the Al-Ti system: A first principles total-energy investigation. *Intermetallics*, 3(1995) str. 265-269
- [67] Sridharan S., Nowotny H., Wayne S.F.: Investigation within the quaternary system titanium-nickel-aluminium-carbon. *Monatshefte fuer Chemie*, 114 (1983) str. 127-135
- [68] <http://crystdb.nims.go.jp>
- [69] Huang S.C., Chesnutt J.C.: Gamma TiAl and its alloys. *Intermetallic Compounds. Volume 2-practice*. Wyd.: Westbrook J.H.: Brookline Technologies, Ballston Spa. New York, USA and Fleischer R.L.: Department of Earth and Environmental Sciences, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, USA 1995, str. 73-88
- [70] Zghal S, Thomas M, Conret A.: Structural transformations activated during the formation of the lamellar microstructure of TiAl alloys. *Intermetallics*, 13(2005) str. 1008-1013
- [71] Vitek V.: Atomic structure of dislocations in intermetallics with close packed structures: a comparative study. *Intermetallics*, 6(1998) str. 579-584
- [72] Paidar. V.: Behaviour of dislocations in TiAl intermetallics. *Materials Science and Engineering A*, 387-389(2004) str. 977-980
- [73] Penalosa V.A, Houska C.R.: Refinements on the X-ray intensities from $Ti_{3-2}Al$. *Analases del Congreso Nacional de Metalurgia*, 3RD, Universidad de Chile, Santiago, 1983, str. A55-A59

-
- [74] Banerjee D.: Ti_3Al and its alloys. Intermetallic Compounds. Volume 2-practice. Wyd.: Westbrook J.H.: Brookline Technologies, Ballston Spa, New York, USA and Fleischer R.L.: Department of Earth and Environmental Sciences, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, USA 1995, str. 91-112
- [75] Yakovenkova L., Malinov S., Novoselova T., Karkina L.: Fracture behaviour of Ti_3Al single crystals for the basal slip orientation. Intermetallics, 12(2004) str. 599-605
- [76] Kumar K.S.: X-ray peak intensities for the binary compound Al_3Ti . Powder Diffraction, 5(1990) str. 165-167
- [77] Benci J.E., Ma J.C., Feist T.P.: Evaluation of the intermetallic compound Al_2Ti for elevated temperature applications. Material Science Engineering A, 192-193(1995) str. 38-44
- [78] Braun J., Ellner M.: X-ray high temperature in situ investigation of the aluminide TiAl_2 (HfGa_2 type). Journal of Alloys and Compounds. 309(2000) str. 118-122
- [79] Szkliniarz W.: Dwufazowe stopy tytanu - od klasycznych do intermetalików. Inżynieria Materiałowa, 6(2003), rok XXIV, str. 384-387
- [80] Dey S.R., Hazotte A., Bouzy E., Naka S.: Development of Widmanstätten laths in a near- γ TiAl alloy. Acta Materialia, 53(2005) str. 3783-3794
- [81] Ling P., Luzzi D.E.: A study on diffusion couples of Ti and polysynthetically twinned (PST) Ti-Al: I. Microstructure characterization. Intermetallics, 14(2006) str. 61-67
- [82] Lapin J.: Creep behaviour of a cast TiAl based alloy for industrial applications. Intermetallics, 14(2006) str. 115-122
- [83] Lipsitt H.A., Schechtman D., Shafrik R.E.: The deformation and fracture of TiAl_3 at elevated temperatures. Metallurgical Transactions A, 11(1980) str. 1369-1375
- [84] Szkliniarz W., Mikuszeński T., Jurczyk B.: Wpływ składu chemicznego na strukturę i właściwości stopów na podstawie fazy międzymetalicznej TiAl . Inżynieria Materiałowa, 6(2003), rok XXIV, str. 392-393

-
- [85] Takeyama M., Kobayashi S.: Physical metallurgy for wrought gamma titanium aluminides. Microstructure control through phase transformations. *Intermetallics*, 13(2005) str. 993-999
- [86] Munoz-Morris M.A., Gil I., Morris D.G.: Microstructural stability of γ -based TiAl intermetallics containing β phase. *Intermetallics* 13(2005) str. 926-930
- [87] Dymek S., Dollar M., Leonard K.: Synthesis and characterization of mechanically alloyed Nb₃Al base alloys. *Materials Science and Engineering A*, 239-240(1997) str. 507-514
- [88] Tabaru T., Hanada S.: High temperature strength of Nb₃Al-base alloys. *Intermetallics* 6(1998) str. 735-739
- [89] Dollar A., Dymek S.: Microstructure and high temperature mechanical properties of mechanically alloyed Nb₃Al-based materials. *Intermetallics*, 11(2003) str. 341-349
- [90] Massalski T.B.: Binary alloy phase diagrams. Second Edition. The Materials Information Society. 1996, str. 180
- [91] Suyama R., Kimura M., Hashimoto K.: Phase stability and fundamental properties of Nb-Al binary system. *Structural Intermetallics*, wyd: Darolia R., Lewandowski J.J., Liu C.T., Martin P.L., Miracle D.B. and Mathal M.V.. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 1993, str. 681-689
- [92] Hanada S.: Niobium aluminides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(1997), str. 279-286
- [93] Kattner U.R., Boettinger W.J.: Thermodynamic calculation of the ternary Ti-Al-Nb system. *Materials Science and Engineering A*. 15(1992), str. 9-17
- [94] Abe Y., Hanada S., Saito S., Hirano K., Kobayashi N.: Compositions at Nb₃Al phase boundaries at 1873°C in the Nb-Al binary phase diagram. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32(1995), str. 27-30
- [95] Hellwig A., Palm M., Inden G.: Phase equilibria in the Al-Nb-Ti system at high temperatures. *Intermetallics*, 6(1998), str. 79-94
- [96] Buta F., Sumption M.D., Collings E.W.: Phase stability at high temperatures in the Nb-Al system. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 13(2003), str. 3462-3465

-
- [97] Tabaru S., Hanada S.: Microstructure control and compressive strength of 10 % mol Ti-bearing Nb₃Al/Nb_{ss} in situ composites. *Intermetallics*, 1(1999), str. 807-819
- [98] Murugesh L., Venkateswara Rao K.T., Ritchie R.O.: Crack growth in a ductile-phase-toughened Nb/Nb₃Al in situ intermetallic composite under monotonic and cyclic loading. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29(1993) str. 1107-1112
- [99] Bencher C.D., Murugesh L., Rao K.T.V., Ritchie R.O.: Phase transformations in an in situ Nb-reinforced Nb₃Al intermetallic composite. *Intermetallics*, 4(1996) str. 23-29
- [100] Wood E.A., Compton V.B., Matthias B.T., Corenzwit E.: Beta-wolfram structure of compounds between transition elements and aluminium, gallium and antimony. *Acta Crystallographic*, 11(1958), str. 604-606
- [101] Corenzwit E.: Superconductivity of Nb₃Al. *J. Phys. Chem. Solids*, 9(1959), str. 93-98
- [102] Buta F., Sumption M.D., Collings E.W.: Phase formation during the rapid-heating step of RHQT Nb₃Al superconductor processing. *Advances in Cryogenic Engineering*, 48(2002), str. 1034-1040
- [103] Buta F.: Phase evolution and superconducting properties of Nb-Al superconductors processed by a rapid heating/quenching method. *Praca doktorska. The Ohio State University*, 2003
- [104] Rosen M., Holthuis J.T., Pickus M.R.: Effect of heat treatment on the superconducting transition temperature on the ternary compound Nb₃(Al, Si). *Scripta Metallurgica*, 15(1981), str. 309-311
- [105] Kikuchi A., Iijima Y., Inou K., Kosuge M.: New Nb₃Al conductor made by DRHQ process. *Advances in Cryogenic Engineering*, 48B(2002), str. 1025-1033
- [106] Tan K. S., Pong I., Hopkins S. C., Glowacki B. A., Kikuchi A., Takeuchi T., Inoue K.: Monitoring of intermetallic phase formation in jelly-rolled Nb/Al multifilamentary conductors in-situ resistometry. *Intermetallics*, 14(2006) str. 450-455
- [107] Jorda J.L., Flukiger R., Muller J.: A new metallurgical investigation of the niobium aluminium system. *Journal of The Less-common Metals*, 75(1980) str. 227-239

-
- [108] Tappin D.K., Smith L.S., Horspool D.N., Aindow M.: *Acta Materialia*, 45(1997) str. 4923-4938
- [109] Dymek S., Lorent A., Wróbel M., Dollar A.: Mechanical alloying and microstructure of a Nb-20%V-15%Al alloy. *Materials Characterization*, 47(2001) str. 375-381
- [110] M. Rozmus, M. Blicharski, S. Dymek.: Microstructure characterization of mechanically alloyed Nb-Ti-Al alloys. *Journal of Microscopy*. 2006 [w druku]
- [111] M. Rozmus, M. Blicharski, S. Dymek.: Mechaniczne wytwarzanie stopu Nb₂₂Ti₁₅Al. XXXI Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków 2003, str. 563-568
- [112] Naka S., Thomas M., Marty M., Lapasset G., Khan T.: Complex B2 aluminides of refractory metals: An attempt to explore novel alloy system. *Structural Intermetallics* edited by: Darolia R., Lewandowski J.J., Liu C.T., Martin P.L., Miracle D.B. and Mathal M.V.. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 1993, str. 647-656
- [113] Shyue J., Hou D.H., Johnson S.C., Aindow M., Fraser H.L.: The stability of B2 compounds in Ti-modified Nb-Al alloys. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 288(1993) str. 243-248
- [114] Menon E.S. K, Subramanian P.R, Dimidiuk D.M.: Phase equilibria in niobium rich Nb-Al-Ti alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*,. 1992, str. 265-270
- [115] Shyue J., Hou D.H., Johnson S.C., Aindow M., Fraser H.L.: Deformation mechanisms and mechanical properties of B2 compounds in Ti-modified Nb-Al alloys, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 288(1993) str. 573-579
- [116] Guo-Hao Ch., Suryanaryana C., Froes F.H.: Synthesis of B2 phase in Ti-Al-Nb alloys by mechanical alloying. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25(1991) str. 2537-2540
- [117] Perungulam S., Wheeler R., Hou D.H., Grylls R., Banerjee S., Fraser H.L.: Yield point phenomenon and serrated yielding in Nb-40Ti-15Al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 460(1997) str. 653-664
- [118] Shyue J., Hou D.H., Johnson S.C., fraser H.L: Phase stability, deformation mechanisms, and mechanical properties of Nb-Al-Ti alloys. *Structural Intermetallics*. Darolia R., Lewandowski J.J., Liu C.T., Martin P.L., Miracle D.B.

-
- and Nathal M.V. (eds), The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, 1993, str. 631-635
- [119] Villars P., Prince A., Okamoto H.: Handbook of ternary alloy phase diagrams. ASM International. The Materials Information Society, 1995 str. 4139-4144
- [120] Białoskórski J., Błażewicz S., Haberko M., Kowalski E., Kwatera A., Lis J., Pamuła E., Piekarczyk J., Powroźnik A., Rączka M., Wajler C.: Laboratorium z nauki o materiałach. Skrypty uczelniane. Wydawnictwa AGH, Kraków 2003