

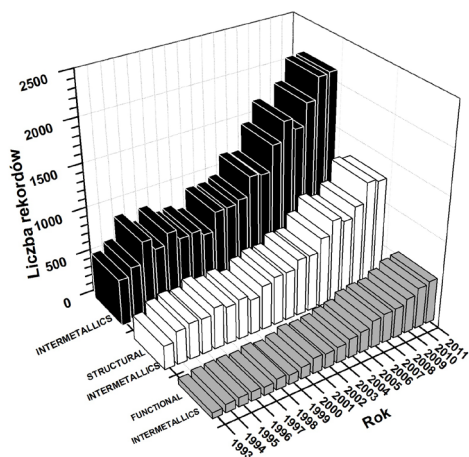
# Rozdział 1

## Wstęp

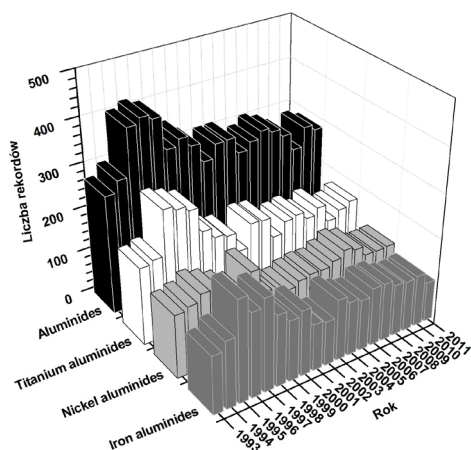
Wprowadzanie nowych materiałów do praktyki przemysłowej umożliwia budowę coraz bardziej trwałych i niezawodnych elementów maszyn i urządzeń, przystosowanych między innymi do pracy w wysokiej temperaturze i innych szczególnych warunkach. Tak zresztą było od zarania dziejów – w dowolnym etapie rozwoju cywilizacji ogólny postęp limitowany był bardzo silnie ograniczeniami w dostępności materiałów. Profesor M.W. Grabski [1] zauważa (zgadzając się zresztą w swojej opinii z innym profesorem Stephenem Saasem [178]), iż: „materiały, na równi ze źródłami energii oraz zasobami informacji, stanowią podstawowe bogactwo ludzkości, w dużej mierze decydując o rozwoju cywilizacyjnym społeczeństw”. Społeczne znaczenie materiałów zostało już dawno dostrzeżone przez antropologów, którzy nadali poszczególnym epokom w rozwoju cywilizacji nazwy pochodzące od tworzywa z którego w danym okresie dominującą część narzędzi pracy człowieka. Według tej statystyki w „młynie historii” wznoszeń i upadków cywilizacji, w tym myśli technicznej, poruszamy się w czasie od kamienia łupanego aż po tzw. materiały zaawansowane, produkowane póki co praktycznie niszowo, ale przy zastosowaniu technologii „opartej na wiedzy”. Materiały zaawansowane wymagają zupełnie nowych, bazujących na najnowszych odkryciach inżynierii materiałowej, zaawansowanych technologii syntezy i przeróbki. Coraz ważniejszym składnikiem oceny nowoczesnych materiałów i stanowiącym o konkurencyjności wyrobu lub konstrukcji stają się też takie parametry materiału, jak cena, czy stosunek wskaźników wytrzymałościowych do masy jednostkowej, świadczące o istotnej roli czynnika ekonomicznego i proekologicznego.

Niewątpliwie do tej grupy, innowacyjnych i zaawansowanych materiałów konstrukcyjnych wprowadzanych do stosowania na przestrzeni ostatnich trzydziestu lat należą stopy na osnowie uporządkowanych faz międzymetalicznych, popularnie zwane intermetalami (z ang. „intermetallics”) [2]. Stopy, które współcześnie określamy mianem intermetali, jak też stopy, w których strukturze dominujący udział stanowiły fazy pośrednie wykorzystywane były od wieków. Początkowo, ze względu na skromną dostępność technik badawczych, nie znano ich natury oraz właściwości. W 1839 roku amerykański wynalazca Izaak Babbit jako pierwszy połączył dwa dwa metale, a rok później opatentował stop łożyskowy, w którym jak się okazało fazą umacniającą była (i jest) faza międzymetaliczna SbSn [3]. Począwszy od lat trzydziestych XX w. stopy na osnowie faz międzymetalicznych znalazły zastosowanie

właściwe dla ich specyficznych właściwości. Pierwsze, funkcjonalne zastosowanie w przemyśle znalazły fazy o szczególnych właściwościach magnetycznych i wysokiej odporności na ścieranie, (w tym np.  $\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{Al})$  – „Sendust”), wykorzystywane w budowie głowic pierwszych rejestratorów na taśmach magnetycznych – magnetofonów [4]. Kolejnym przykładem są nadprzewodzące materiały na osnowie fazy o sieci krystalicznej typu A15 np. ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) używane do wytwarzania magnesów trwałych. Znaczącą grupę materiałów funkcjonalnych tworzą także fazy takie jak: GaAs, InSb, InAs, które wykorzystano w elektronice do produkcji półprzewodników oraz jako źródła siły termoelektrycznej.



Rys. 1. Liczba rekordów w bazie Elsevier – Springer dotyczących badań stopów intermetalicznych w zależności od ich przeznaczenia



Rys. 2. Liczba rekordów w bazie Elsevier – Springer obrazująca zainteresowanie różnymi rodzajami aluminiaków

Jednakże konstrukcyjne wykorzystanie tworzyw na osnowie faz międzymetalicznych ciągle napotykało i napotyka na podstawowe problemy technologiczne, strukturalne, a także w zakresie wymaganych właściwości, w szczególności ciągliwości oraz niskiej odporności na kruche pękanie w temperaturze pokojowej. Czynniki te utrudniały, a nawet wręcz uniemożliwiały przeróbkę plastyczną prowadzącą do uzyskania drobnoziarnistych stopów litych pozbawionych mikropęknięć i pustek. „Krokiem milowym” na drodze postępu w badaniach konstrukcyjnych intermetali okazała się praca Japończyków: J.K. Aoki i O. Izumi, którzy w roku 1979 stwierdzili, iż mikrododatek boru w stopie  $\text{Ni}_3\text{Al}$  zwiększa jego wydłużenie w temperaturze pokojowej aż do 50%, poprzez minimalizację wpływu wodoru powodującego w typowym przypadku zjawisko kruchości wodorowej [5]. Odkrycie przyczyn niskiej odporności na kruche pękanie oraz opracowanie sposobów zapobiegania temu zjawisku zapoczątkowało ciągły, trwający do dziś, postęp w badaniach materiałów na

osnowie faz międzymetalicznych, zarówno w ujęciu konstrukcyjnym jak i funkcjonalnym. Dowodem na powyższe stwierdzenia jest rosnąca na przestrzeni ostatnich prawie dwudziestu lat liczba publikacji naukowych poświęconych intermetalom, dostępnych w bazach informacji naukowej (przykładowo w bazie Elsevier – Springer), obrazująca wzrost zainteresowania zarówno w grupie funkcjonalnych, jak i konstrukcyjnych intermetali (rys. 1).

Możliwości zdecydowanego polepszania właściwości plastycznych stopów intermetalicznych spowodowały, iż w wielu ośrodkach naukowo-badawczych zaczęto koncentrować się na poznaniu mechanizmów odpowiedzialnych za podatność do odkształcenia plastycznego i kruche pękanie najbardziej interesujących stopów międzymetalicznych z układów równowagi fazowej Ti-Al, Ni-Al, Fe-Al (rys. 2), a także Nb-Al i Mo-Si [6]. Rezultatem tych prac, prowadzonych głównie na potrzeby przemysłu lotniczego [7], energetycznego [8] i wydobywczego [9] była komercjalizacja kilku stopów, głównie na osnowie faz z układów Ni-Al oraz Ti-Al (rys. 3). Zdecydowanie mniej badań prowadzono na stopach z układu Fe-Al, których komercjalizacja wymaga rozwiązania kilku podstawowych problemów, rzutuujących na ich niską plastyczność i skłonność do kruchego pęknięcia w temperaturze pokojowej, oraz małą odporność na pełzanie w podwyższonej temperaturze [10]. Początkowy gwałtowny rozwój zainteresowania intermetalami, na bazie faz głównie z układu Ti-Al i Ni-Al (rys. 3), w połowie lat dziewięćdziesiątych został znacznie spowolniony po wykryciu niskiej odporności tych tworzyw na obciążenia udarowe. Ten poważny mankament zahamował programy badań sponsorowanych przede wszystkim przez firmy lotnicze [6].

Jednakże rozwój inżynierii materiałowej, w tym opanowanie niekonwencjonalnych sposobów przeróbki plastycznej [11] umożliwiającej min. nanostrukturyzację tworzyw metalicznych, a także poprawa upowszechnienia wyników badań materiałów na bazie faz międzymetalicznych, między innymi dzięki uruchomieniu w 1992 r. przez wydawnictwo Elsevier edycji czasopisma *Intermetallics* zaowocowało intensywnym, stałym i trwającym do dziś zainteresowaniem ośrodków naukowo-badawczych pracami poświęconymi stopom z układów równowagi Ti-Al, Ni-Al i Fe-Al. Bystrzycki, analizując w pracy [6] postęp w badaniach stopów intermetalicznych zauważa dominujący udział wyników z zakresu kształtowania mikrostruktury tych stopów poprzez kontrolę morfologii ich mikrostruktury kształtowanej na drodze obróbki cieplno-plastycznej. Takie podejście do problemu uplastycznienia i zwiększania granicy plastyczności intermetali zaowocowało także rozwojem badań faz dotychczas uznawanych za nieprzydatne do zastosowań przemysłowych [12], jak chociażby faza międzymetaliczna  $Ti_3Al$  [7] (rys. 3).

Oprócz najpowszechniej badanych i już komercyjnie wykorzystywanych stopów na osnowie faz międzymetalicznych na bazie aluminków niklu i tytanu, jako szczególnie atrakcyjne, ze względu na potencjalne właściwości oraz aspekty ekonomiczne

i ekologiczne, jawią się stopy na osnowie faz żelazowo-aluminiowych  $\text{Fe}_3\text{Al}$  i  $\text{FeAl}$ . Najważniejsze właściwości predestynujące je do aplikacji przemysłowych to według informacji zawartych między innymi w pracach [13, 14]:

- doskonała odporność na utlenianie i nawęglanie związana z tworzeniem ochronnych warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na ich powierzchni;
- niska gęstość;
- wysoka wytrzymałość i sztywność właściwa;
- względnie wysoka temperatura topnienia;
- lepsza odporność na nasiarczanie w atmosferach  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{SO}_2$  w porównaniu z nieuporządkowanymi fazami w „klasycznych” stopach na bazie żelaza i niklu (stalach, nimonicach);
- wysoka oporność elektryczną rosnąca wraz z temperaturą;
- dobra odporność korozyjna w różnych środowiskach wodnych;
- porównywalny ze stalami austenitycznymi współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Wyżej wymienione, niezwykle obiecujące właściwości aluminków żelazowych są powodem ponad trzydziestoletnich prac nad  $\text{Fe}_3\text{Al}$  i  $\text{FeAl}$ , prowadzonych w wielu światowych ośrodkach naukowo-badawczych (np. w Oak Ridge National Laboratory w USA, Max Planck Institute – Niemcy). Szerokie zainteresowanie stopy te zawdzięczają głównie unikatowym właściwościom użytkowym, do których w szczególności trzeba zaliczyć: doskonałą odporność na utlenianie, nawęglanie i nasiarczanie, dobrą odporność na korozję w środowisku wody morskiej oraz w stopionych solach, dużą oporność właściwą (rezystywność) w temperaturze pokojowej, która dodatkowo zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, a także wysoką odporność na zużywanie ścierne, erozyjne i kawitacyjne [13, 15, 16].

Charakterystyczną cechą wysokoaluminowych stopów na osnowie faz z układu  $\text{Fe} - \text{Al}$  jest zdolność do tworzenia tlenków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na powierzchni. Szczelna, ochronna warstwa tlenkowa wzmacnia odporność na utlenianie, nawęglanie i nasiarczanie, co umożliwia ewentualne zastosowanie intermetali żelazowo-aluminiowych na elementy pracujące w środowisku agresywnych gazów. Potwierdzają to wyniki badań przedstawione w pracy [13], gdzie intermetaliczne stopy:  $\text{Fe}-28\% \text{at. Al}$  oraz  $\text{Fe}-35\% \text{at. Al}$  uzyskały nieporównywalnie lepszą żaroodporność w odniesieniu do elementów wykonanych z komercyjnych stali chromowo-niklowej ( $\text{Fe}-25\% \text{wg. Cr}-20\% \text{wg. Ni}$ ) oraz chromowo-aluminiowej ( $\text{Fe}-19\% \text{at. Cr}-12\% \text{at. Al.}$ ) (rys. 4). Ze stopów  $\text{FeAl}$  wykonuje się już elementy wanien do kąpielowego aluminiowania oraz pręty rusztowe pieców, które z powodzeniem przeszły długotrwałe próby eksploatacyjne w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  [16]. Praktyczne zastosowanie mogą znaleźć również intermetaliczne ( $\text{FeAl}$ ) palety i stojaki w piecach do obróbki cieplno-chemicznej, a także szyny do pieców z trzonem kroczącym oraz rolki do transportu walcowanych na gorąco blach stalowych [16].