



Stopy na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl i ich obróbka cieplna

TiAl intermetallic phase based alloys and their heat treatment

prof. dr hab. inż. Wojciech SZKLIINIARZ

Wojciech Szkliniarz
Politechnika Śląska, Instytut
Nauki o Materiałach
Kraśińskiego 8, 40-019
Katowice



W KILKU SŁOWACH

W artykule w oparciu o najnowsze publikacje źródłowe oraz oryginalne wyniki badań własnych przedstawiono charakterystykę nowej generacji stopów tytanu na osnowie uporządkowanej fazy międzymetalicznej TiAl, konkurencyjnych wobec konwencjonalnych stopów tytanu oraz nadstopów niklu. Przedstawiono najważniejsze właściwości tej grupy stopów oraz wskazano aktualne i możliwe obszary ich zastosowania. Charakteryzując poszczególne etapy rozwoju tych stopów w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat, starano się udzielić odpowiedzi na pytania: jaki jest stan aktualny i perspektywy dla tych stopów, jakie bariery należy pokonać i problemy rozwiązać, aby stały się one zamiennikami drogich i ciężkich nadstopów niklu. Scharakteryzowano także skład chemiczny poszczególnych generacji stopów, ich mikrostrukturę oraz oddziaływanie mikrostruktury na właściwości.

Opisując przemiany fazowe występujące podczas nagrzewania i chłodzenia pokazano możliwości ich wykorzystania do kształtowania mikrostruktury i właściwości w procesach obróbki cieplnej stosowanych na poszczególnych etapach wytwarzania i przetwarzania tych stopów. Szczególną uwagę poświęcono nowej, autorskiej metodzie wieloetapowej obróbki cieplnej prowadzącej do ukształtowania wymaga-

nej mikrostruktury tej grupy stopów, które najważniejszymi etapami są: wyżarzanie ujednorodniające, cykliczna obróbka cieplna, wyżarzanie niezupełne i wyżarzanie zupełne.



SUMMARY

In this paper, based on the latest publications on the source and original results of research presents the characteristics of a new generation of titanium alloys on the base of an ordered TiAl intermetallic phase competing with conventional titanium alloys and nickel superalloys. The paper presents the main characteristics of this group of alloys and identifies current and possible areas of application. In describing the various stages of the development of these alloys in the last few decades, attempts to answer the questions: what is the current status and prospects for these alloys, the barriers to be overcome and problems to solve, so that they become substitutes for expensive and heavy nickel superalloys. Characterized also the chemical composition of each generation alloys, their microstructure and microstructure effect on the properties.

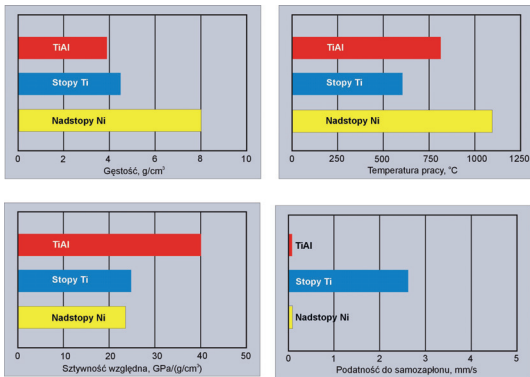
Describing the phase transformations that occur during heating and cooling is shown the possibility of their use in the formation of the microstructure and



properties of the thermal treatment applied at the various stages of production and processing of these alloys. Particular attention was paid to the new method, multi-stage proprietary heat treatment leads to the formation of the desired microstructure of the alloy group, whose main steps are: homogenization annealing, cyclic heat treatment, under-annealing and full annealing.

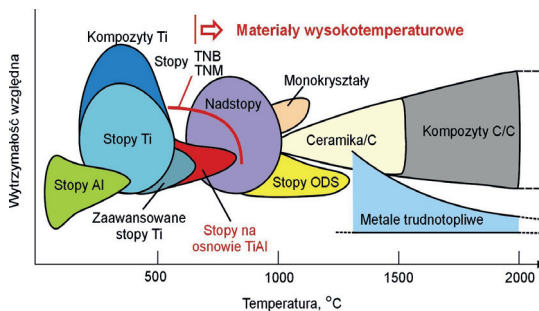
Wprowadzenie

Stopy na osnowie uporządkowanej fazy międzymetalicznej TiAl o niskiej gęstości, wysokiej sztywności i wytrzymałości względnej, dobrej odporności na pełzanie i utlenianie oraz małej podatności do samozapłonu (rys. 1) stanowią wyjątkowo atrakcyjny, lekki materiał konstrukcyjny nowej generacji predestynowany do pracy w temperaturze od 600 do 850°C [1÷4].



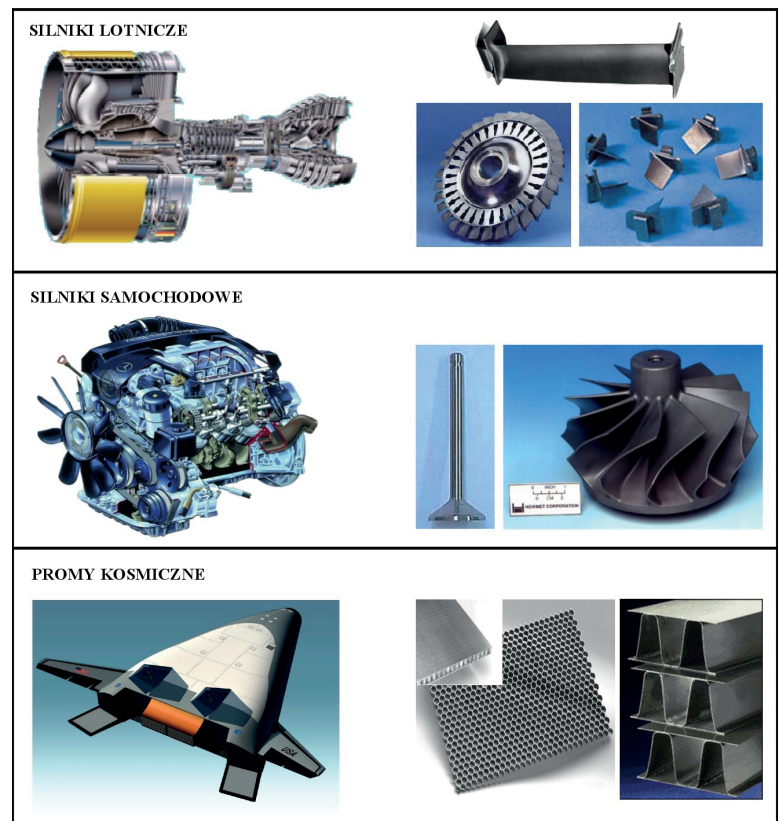
Rys. 1. Porównanie właściwości stopów (opracowanie własne)

Stopy te ze względu na właściwości i temperaturę pracy można ulokować pomiędzy konwencjonalnymi stopami tytanu a nadstopami niklu (rys. 2).



Rys. 2. Materiały konstrukcyjne do pracy w podwyższonej temperaturze [5]

Stopy na osnowie TiAl mogą być stosowane na wirujące elementy nowoczesnych konstrukcji lotniczych (m.in. łopatki turbiny niskiego ciśnienia i łopatki sprężarki wysokiego ciśnienia) – zapewniając poprawę sprawności silników lotniczych, energooszczędność oraz zmniejszenie emisji gazów spalinowych, elementy spalinowych silników samochodowych (m.in. zawory i wirniki turbosprężarek) oraz elementy konstrukcji i poszycia promów kosmicznych (rys. 3). Niska plastyczność stopów na osnowie TiAl w temperaturze pokojowej, trudności technologiczne towarzyszące wytwarzaniu i przetwarzaniu oraz ostrożność sektorów lotniczego i samochodowego przy aplikowaniu nowych materiałów to najważniejsze przeszkody uniemożliwiające jak dotąd szersze ich zastosowanie [5, 6].



Rys. 3. Najważniejsze obszary potencjalnego zastosowania stopów na osnowie TiAl [7÷9]

Skład chemiczny i mikrostruktura stopów

W tabeli 1 zestawiono składy chemiczne stopów na osnowie TiAl różnych generacji, zarówno tych, które znalazły już swoje przemysłowe zastosowanie, jak i znajdujących się dopiero na etapie badań. Są to stopy wieloskładnikowe, któ-





rych podstawę stanowi stop Ti-(42÷48)Al. Stopy I generacji nigdy nie wyszły ze sfery badań. Dopiero odlewnicze stopy II generacji, zawierające obok aluminium składniki: poprawiające plastyczność (Cr, Mn, V), zwiększające odporność na utlenianie (Nb, W) oraz oddziałujące modyfikująco (B, Si) okazały się przydatnymi do pracy w wysokiej temperaturze. Trudności odlewnicze (mała lejność i duży skurcz odlewniczy) oraz względnie niska temperatura pracy nie przekraczająca 750°C stopów II generacji spowodowały zainteresowanie stopami przeznaczonymi do przeróbki plastycznej. Efektem tego było opracowanie na początku tego stulecia w Niemczech stopów III generacji typu TNB o dużej zawartości niobu i umacnianych dyspersyjnymi wydzieleniami węglików Ti_3AlC , charakteryzujących się wysoką wytrzymałością, dobrą plastycznością i znakomitą odpornością na utlenianie [3, 5, 11]. Jednak okazało się, że z uwagi na duże opory kształtowania plastycznego wykonanie z tych stopów półwyrobów o dużych gabarytach i/lub złożonych kształtach w połączonych procesach wielostopniowego wyciskania prowadzonego w wysokiej temperaturze w metalowych osłonach i izotermicznego kucia (prasowania) w zamkniętych podgrzewanych matrycach jest ekonomicznie niekonkurencyjne w stosunku do technologii odlewniczych i wymaga zastosowania pras o ekstremalnie dużych naciskach oraz odpornego na wysokie temperatury oprzyrządowania [12].

Generacja	Stop	Skład chemiczny, % at.
I	48-1-(0,3C)	Ti-48Al-1V-(0,3C)
II	48-2-2 45XD ABB-2 γ-TAB	Ti-48Al-2Cr-2Nb Ti-45Al-2Mn-2Nb-0,8TiB ₂ Ti-47Al-2W-0,5Si Ti-47Al-3,7(Cr, Mn, Nb, Si)-0,5B
III	TNB	Ti-45Al-(5÷10)Nb-0,5(B, C)
IV	TNM	Ti-(42÷45)Al-(3÷5)Nb-(0,1÷2)Mo-(0,1÷0,1)(B, C)

Tabela 1. Skład chemiczny stopów na osnowie TiAl [3, 8, 10]

Zakłada się, że rozwiązaniem tych problemów będzie IV generacja stopów na osnowie TiAl typu TNM (tab. 1) o właściwościach porównywalnych z właściwościami stopów typu TNB i lepszej odkształcalności za sprawą występują-

cej w ich mikrostrukturze fazy β. Stopy te będzie można odkształcać z wykorzystaniem urządzeń i oprzyrządowania stosowanego dla konwencjonalnych stopów tytanu [3, 5, 12]. Do rozwiązania pozostaje problem jak pozbyć się fazy β z mikrostruktury odkształconego stopu, pożądanej ze względu na odkształcalność, niepożądaną ze względu na negatywny wpływ na wytrzymałość na pełzanie.

Stopy na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl, zawierające od 42 do 48% at. aluminium, posiadają dwufazową mikrostrukturę złożoną z kryształów faz międzymetalicznych TiAl (γ) i Ti_3Al (α_2), z dominującą fazą TiAl (γ). W dwufazowych stopach $\alpha_2 + \gamma$, w zależności od zawartości aluminium oraz warunków procesów wytwarzania i przetwarzania, można wyróżnić dwa podstawowe typy mikrostruktury: płytkową charakterystyczną dla stopów odlewanych oraz duplex charakterystyczną dla stopów przerabianych plastycznie (tab. 2). Stopy o mikrostrukturze „duplex” wykazują w podwyższonej temperaturze znacznie wyższe właściwości wytrzymałościowe w porównaniu ze stopami o mikrostrukturze płytkowej. Charakteryzują się również lepszą plastycznością, szczególnie po przekroczeniu temperatury przejścia stopów ze stanu kruchego w stan plastyczny. Stopy o mikrostrukturze płytkowej charakteryzują się natomiast wyższą odpornością na pełzanie, utlenianie i pękanie w porównaniu do stopów o mikrostrukturze duplex. Optymalną równowagę pomiędzy odpornością na pękanie i pełzanie a plastycznością, wytrzymałością i wytrzymałością zmęczeniową uzyskuje się dla stopów o drobnoziarnistej mikrostrukturze z płytkową morfologią faz $\alpha_2 + \gamma$ wewnątrz ziaren (tab. 2).

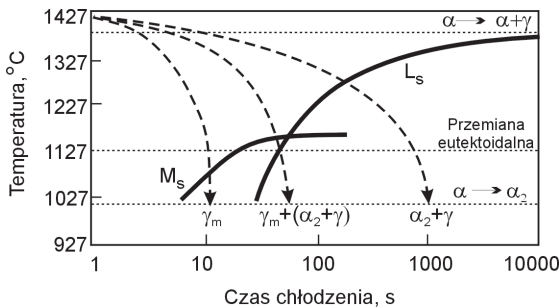
Mikrostruktura	$R_{0,2}$	R_m	A	K_{Ic}	Prędkość pełzania
	MPa	MPa	%	MPa·√m	
Duplex	414	477	2,6	17,0	$2,2 \times 10^{-3}$
Gruboziarnista płytkowa	347	403	1,3	30,5	$2,5 \times 10^{-4}$
Drobnoziarnista płytkowa	382	509	1,7	26,4	$1,2 \times 10^{-4}$

Tabela 2. Wpływ mikrostruktury na właściwości stopów na osnowie TiAl [3]



Obróbka cieplna

Kształtowanie mikrostruktury pierwotnej stopów na osnowie TiAl odbywa się podczas przemiany perytektycznej $L+\beta \rightarrow \alpha$, natomiast mikrostruktury wtórnej podczas sekwencji przemian fazowych $\alpha \leftrightarrow \alpha+\gamma \leftrightarrow \alpha_2+\gamma$ [3, 7, 8]. Morfologia składników fazowych mikrostruktury powstałej podczas chłodzenia z zakresu temperatury występowania fazy α zależy przede wszystkim od prędkości chłodzenia (rys. 4). Ustalono, że:



Rys. 4. Wpływ prędkości chłodzenia na skład fazowy stopu Ti-48Al; L_S i M_S oznaczają odpowiednio temperaturę początku przemiany $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma$ i przemiany masywnej $\alpha \rightarrow \gamma_m$ [13]

- mała prędkość chłodzenia (np. z piecem) – prowadzi do otrzymania płytkowych kryształów faz α_2 i γ ,
- umiarkowana prędkość chłodzenia (np. w powietrzu) – umożliwi otrzymanie drobno płytkowych kryształów faz α_2 i γ ,
- duża prędkość chłodzenia (np. w oleju) – powoduje otrzymanie mikrostruktury masywnej fazy γ_m (rys. 6.5c),
- bardzo duża prędkość chłodzenia (np. w wodzie) – prowadzi do otrzymania mikrostruktury fazy α_2 ze śladami masywnej fazy γ_m na granicach ziaren.

Podczas nagrzewania stopów z dwufazową płytkową mikrostrukturą w zakresie temperatury obszaru dwufazowego $\alpha+\gamma$ zachodzi przemiana fazowa $\alpha+\gamma \rightarrow \alpha$, polegająca na rozpuszczaniu płytkowych wydzielań fazy γ poprzez przemieszczanie granicy międzyfazowej γ/α w kierunku fazy γ . Proces rozpuszczania niektórych płytkowych wydzielań fazy γ poprzedzony jest ich fragmentacją. Na końcu rozpuszczaniu ulega faza γ występująca na granicach ziaren. Jej obecność w tym miejscu oddziałuje hamująco na rozrost ziarna przy nagrzewaniu do temperatury obszaru jednofazowego α lub wygrzewaniu w tym zakresie.

e-r-s to ...

planowanie i wykonawstwo kompletnych projektów wymurówek i innych osłon ogniotrwałych włącznie z:

- projektem inżynierskim
- dostawą materiałów
- udostępnieniem wykwalifikowanej kadry
- przygotowaniem dokumentacji i badań.

to ...

- zabudowywanie nowych oraz utrzymanie i konserwacja już istniejących instalacji
- magazynowanie materiałów również na pilne, doraźne potrzeby naszych Klientów
- produkcja prefabrykatów ogniotrwałych
- osuszanie, wstępne podgrzewanie osłon ogniotrwałych



Posiadamy:

- dział serwisowo-montażowy (z ok. 80 pracownikami)
- wykwalifikowaną kadrę zarządzającą z fachową wiedzą i doświadczeniem
- własnych certyfikowanych spawaczy
- własny dział inżynieryjny i projektowy
- magazyny składowania
- flotę pojazdów serwisowych
- nowoczesne maszyny budowlane.



Nasz główny obszar działalności to:

- komunalne lub szczególne spalarnie odpadów
- instalacje i agregaty przemysłu chemicznego i petrochemicznego
- instalacje topnienia i wylewania metali nieżelaznych
- instalacje produkujące parę wodną
- kotły, piece z kompletnym wyścielaniem materiałami włóknistymi.

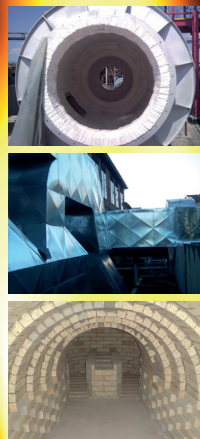
e-r-s Polska sp. z o.o. - biuro handlowe i magazyn Wrocław
tel.: 71 349 94 13, faks: 71 349 94 09
ul. Jerzmanowska 17, bud. F1, 54-530 Wrocław
www.e-r-s.eu, info@e-r-s.eu

Termobudowa S.C.

Firma Termobudowa s.c. M.Lewandowski & T.Lewandowski jest firmą rodzinną z tradycjami. Pod nazwą Termobudowa s.c istnieje od grudnia 2005 roku, powstała na bazie firmy Z.M.C.I - J.R. Lewandowscy istniejącej od 1986 roku. Firma nasza koncentruje się na świadczeniu wysokiej jakości usług w zakresie budowy i remontów wymurówek i wykładzin izolacyjnych, ogniotrwałych i żaroodpornych:

- kotłów energetycznych
- kotłów ciepłowniczych
- pieców cynkowniczych
- pieców komorowych
- pieców przelotowych
- pieców tunelowych
- pieców wielostrefowych

Ponadto wykonujemy izolacje termiczne ciepło i zimnochronne instalacji energetycznych, ciepłowniczych, hutniczych, rurociągów. Dewizą naszej firmy jest zadowolenie Klientów z dobrego i terminowego wykonania naszych usług przy zachowaniu najwyższych standardów bhp i ochrony środowiska. W tym celu nasi pracownicy posiadają wysokie kwalifikacje i legitymują się niezbędnymi uprawnieniami.



TERMOBUDOWA s.c. Marek Lewandowski & Tomasz Lewandowski
43-600 JAWORZNO, ul. Bursztynowa 1/8
REGON:240244584
NIP: 632-189-73-62
tel./fax: (32) 751 10 29
kom. 502 203 948, 502 150 855

www.termobudowa.com.pl



Literatura:

1. Loria E. A.: Gamma titanium aluminides as prospective structural materials, *Intermetallics* 8 (2000) 1339-1345.
2. Wu X.: Review of alloy and process development of TiAl alloys, *Intermetallics* 14 (2006) 1114-1122.
3. Szkliniarz W.: Stopy na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
4. Güther V., Rothe C., Winter S., Clemens H.: *Metallurgy, Microstructure and Properties of Intermetallic TiAl Ingots*, BHM 7 (2010) 325-329.
5. Bartels A., Clemens H. i in.: Status of Alloy Development, Production Processes and Application of Gamma TiAl Structural Materials, Presentation MTU Aero Engines, Euromat 2007, Nürnberg, Germany.
6. Lasalmonie A.: Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines?, *Intermetallics* 14 (2006) 1123-1129.
7. Kim Y.-W.: Ordered Intermetallic Alloys, Part III: Gamma Titanium Aluminides, *Journal of Metals* 46 (1994) 30-40.
8. Leyens C., Peters M.: Titanium and Titanium Alloys, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003.
9. Wu X.: Review of alloy and process development of TiAl alloys, *Intermetallics* 14 (2006) 1114-1122.
10. Dimiduk D. M.: Systems engineering of gamma titanium aluminides: impact of fundamentals on development strategy, *Intermetallics* 6 (1998) 613-621.
11. Informacja firmy Leistriz TurboSolutions: Innovative Technologies for Future Alloys.
12. Schmoelzer T., Clemens H.: Phase fractions, transition and ordering temperatures in TiAl-Nb-Mo alloys, *Intermetallics* 18 (2010) 1544-1552.
13. Hono K., Abe E., Kumagai T., Harada H.: Chemical compositions of ultrafine lamellae in the water-quenched Ti-48Al alloy, *Scripta Metallurgica Materialia* 4 (1996) 495-499.
14. Hu D., Botten R. R.: Phase transformation in some TiAl-based alloy, *Intermetallics* 10 (2002) 701-715.
15. Szkliniarz A., Szkliniarz W.: Effect of cyclic heat treatment parameters on the grain refinement of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy, *Materials Characterization* 60 (2009) 1158-1162.

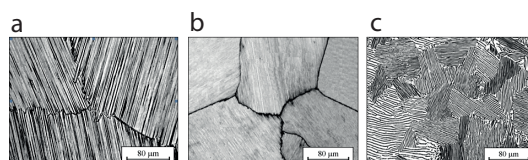
W procesach wytwarzania i przetwarzania stopów na osnowie uporządkowanej fazy międzymetalicznej TiAl wykorzystuje się różne zabiegi obróbki cieplnej (tab. 3). Głównym ich celem jest usunięcie skutków niektórych procesów technologicznych, poprawa technologicznej plastyczności lub ukształtowanie końcowej mikrostruktury i właściwości wykonanych z nich półwyrobów i gotowych wyrobów. Szczególna rola obróbki cieplnej jest widoczna na etapie kształtowania końcowej mikrostruktury i właściwości odlewów oraz wytwarzanych metodami przeróbki plastycznej półwyrobów i gotowych wyrobów, przygotowania do przeróbki plastycznej wlewków oraz w trakcie prowadzenia tego procesu.

W ostatnich latach dla stopów na osnowie TiAl obok tradycyjnych zabiegów obróbki cieplnej (wyżarzania ujednorodniającego, odpężającego, rekrytalizującego, zupełnego i niezupełnego) zaczęto stosować obróbkę cieplną składającą się z połączonych zabiegów hartowania z temperatury obszaru jednofazowego α i odpuszczania w górnym zakresie temperatury obszaru dwufazowego $\alpha+\gamma$ [14]. Jej efektem jest duża poprawa właściwości wytrzymałościowych obrabianych cieplnie stopów spowodowana rozdrobieniem ziarna i otrzymaniem dyspersyjnej dwufazowej mikrostruktury $\alpha_2+\gamma$, odpowiednio w wyniku rekrytalizacji i rozpadu silnie zdeformowanej masywnej fazy γ_m . Ze względu na specyficzny mechanizm przemiany masywnej $\alpha \rightarrow \gamma_m$ przydatność tej obróbki cieplnej dla stopów na osnowie TiAl jest ograniczona do półwyrobów o mikrostrukturze drobnoziarnistej [3, 14].

Obróbka cieplna	Schemat	Zastosowanie
Wyżarzanie ujednorodniające		Ujednorodnienie składu chemicznego oraz usunięcie skutków mikrosegregacji międzydendrytycznej we wlewkach i w odlewach
Wyżarzanie odpężające		Usunięcie naprężeń własnych powstałych w materiale w wyniku procesów odlewania, przeróbki plastycznej, spawania, itp.

Obróbka cieplna	Schemat	Zastosowanie
Wyżarzanie rekrytalizujące		Przywracanie zdolności do przeróbki plastycznej (wyżarzanie międzyoperacyjne) oraz ukształtowanie końcowej wielkości ziarna po przeróbce plastycznej na gorąco
Hartowanie z przemianą masywną i odpuszczanie		Rozdrobienie ziarna i poprawa właściwości wytrzymałościowych stopów przerabianych plastycznie
Cykliczna obróbka cieplna		Rozdrobienie ziarna oraz ukształtowanie końcowej mikrostruktury i właściwości odlewów

Do rozdrabniania ziarna (nawet kilkukrotnego) odlewanych stopów na osnowie fazy międzymetalicznej TiAl wyłącznie zabiegami obróbki cieplnej, bez udziału odkształcenia plastycznego, można z powodzeniem zastosować zabiegi cyklicznej obróbki cieplnej (schemat - tab. 3), której pojedynczy cykl polega na nagrzewaniu ciągłym z dużą prędkością do temperatury obszaru jednofazowego α , połączonym z bezpośrednim szybkim chłodzeniem [15]. Jeszcze większy efekt rozdrobnienia ziarna (ponad 20-krotny) otrzymuje się po zastosowaniu połączonych zabiegów cyklicznej obróbki cieplnej i wyżarzania niezupełnego (rys. 5). Ten dodatkowy efekt rozdrobnienia ziarna spowodowany jest procesem tzw. pogrubiania nieciągłego przebiegającym bardzo intensywnie w warunkach wyżarzania zupełnego w zakresie temperatury obszaru dwufazowego $\alpha+\gamma$, dla którego to procesu cykliczna obróbka cieplna jest znakomitym katalizatorem.



Rys. 5. Mikrostruktura stopu Ti-48Al-2Cr-2Nb po wyżarzaniu ujednorodniającym (a), cyklicznej obróbce cieplnej (b) i wyżarzaniu zupełnym (c)

Opracowanie częściowo finansowane ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy rozwojowy NR15-0019-10