

2.3. Stopy z układu Fe-Al

Stopy na osnowie uporządkowanych faz międzymetalicznych Fe_3Al i FeAl należą, obok stopów na osnowie faz Ni_3Al , NiAl , Ti_3Al i TiAl , do grupy najliczniej badanych w ostatnich dwóch dekadach. Szerokie zainteresowanie zawdzięczają głównie unikatowym właściwościom użytkowym, do których zalicza się: doskonałą odporność na utlenianie, nawęglanie i siarkowanie, dobrą odporność na korozję w środowisku wody morskiej oraz w stopionych solach, duży opór elektryczny w temperaturze pokojowej (nawet o 50% wyższy od oporu elektrycznego stopów aktualnie stosowanych na elementy grzewcze), który dodatkowo zwiększa się ze wzrostem temperatury, a także wysoką odporność na zużycie ścierne, erozyjne i kawitacyjne. Stopy na osnowie fazy FeAl ze względu na większą zawartość Al, a przez to mniejszą gęstość i stosunkowo niską cenę materiałową, w porównaniu z ceną stali odpornych na korozję i kwasoodpornych, zawierających drogie pierwiastki, jak chrom, nikiel i molibden, stanowią przedmiot szczególnych zainteresowań [1-5].

Dotychczasowe badania stopów na osnowie faz międzymetalicznych Fe_3Al i FeAl można podzielić na trzy etapy czasowe. Doskonałą odporność na korozję obu faz międzymetalicznych ujawniono już w latach 30. ubiegłego wieku, jednak pierwsze obszerne badania struktury i wybranych właściwości użytkowych stopów Fe-Al przeprowadzono dopiero w latach 50 i 60. Badanie te finansowane były przez US Naval Ordnance Laboratory i Ford Motor Company [5]. Stwierdzono wówczas, że obie fazy charakteryzują się niską plastycznością i skłonnością do kruchego pęknięcia w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza.

Drugi etap badań stopów Fe-Al podjęto w latach 80. XX w. na zlecenie koncernu Pratt & Whitney Aircraft [5]. Prace te realizowano z myślą zastosowania stopów Fe-Al na elementy konstrukcyjne silników lotniczych. Wysiłki prowadzące do poprawy wytrzymałości stopów Fe_3Al powyżej temperatury 550°C , w której następuje utrata uporządkowania D_{03} dalekiego zasięgu, przez wprowadzenie twardych cząstek drugiej fazy nie przyniosły jednak spodziewanych rezultatów. Poza tym nadal pozostał nierozwiązany problem niskiej plastyczności i kruchego pęknięcia obu faz w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza.

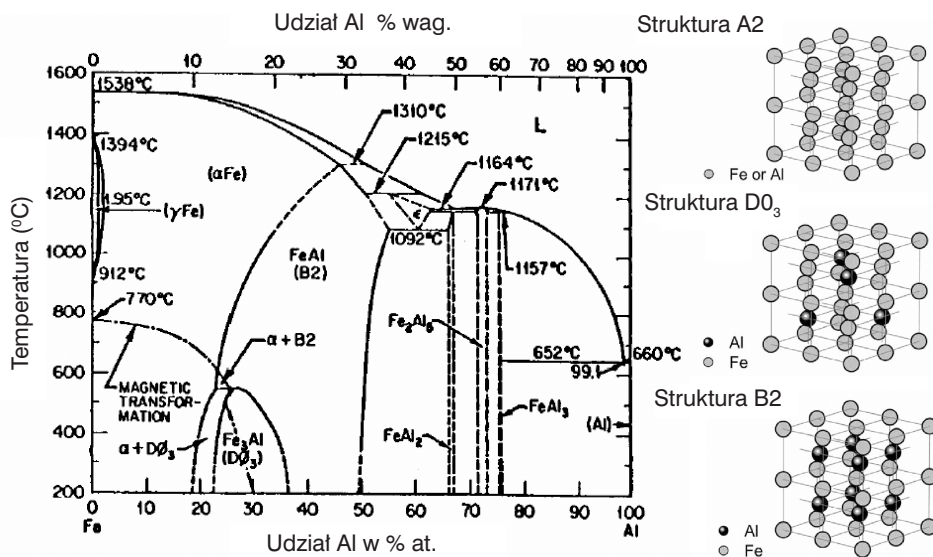
Ostatnie dwie dekady ubiegłego stulecia można uznać za trzeci, najbardziej dynamiczny i wydajny etap badań podstawowych, rozwojowych i aplikacyjnych stopów Fe_3Al i FeAl . Światowym ośrodkiem wiodącym w tym zakresie stało się Oak Ridge National Laboratory (ORNL) ze Stanów Zjednoczonych, w którym opracowano składy chemiczne oraz technologię topienia, odlewania i obróbki cieplno-plastycznej dla kilku stopów na osnowie Fe_3Al , charakteryzujących się stosunkowo dobrą plastycznością (ok. 10% wydłużenia w próbie rozciągania w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza) oraz podwyższoną wytrzymałością w temperaturze powyżej 550°C [1-5]. Badania podstawowe finansowane były głównie przez Department of Energy w USA. Natomiast badania stosowane, dotyczące różnych aplikacji obu grup stopów, były finansowane przez światowe koncerny takie, jak: General Electric, Philip Morris,

Lockheed Martin, Martin Marietta, ABB, czy też Siemens Westinghouse Power Corporation. Wynikiem tych projektów jest kilkanaście patentów dotyczących składów chemicznych, technologii wytwarzania oraz konkretnych rozwiązań aplikacyjnych.

2.3.1. Fazy międzymetaliczne z układu Fe-Al

Z układu równowagi Fe-Al (rys.2.3.1) jedynie fazy międzymetaliczne Fe_3Al i FeAl mogą stanowić podstawę potencjalnych tworzyw konstrukcyjnych. Wynika to nie tylko z interesujących właściwości użytkowych, które reprezentują ale również z faktu, że obie fazy mają strukturę będącą pochodną struktury regularnej przestrzennie centrowanej A2 i tym samym spełniają kryterium plastyczności von Misses'a. Z wykresu równowagi faz wynika, że faza międzymetaliczna:

- Fe_3Al o strukturze D0_3 (typu cF16) występuje w temperaturze pokojowej w zakresie od 23 do 36% at. Al, przy czym dla składu zbliżonego do stechiometrycznego struktura D0_3 jest stabilna do temperatury ok. 550°C . W wyższej temperaturze przechodzi ona w zdeformowaną strukturę B2, która z kolei powyżej 760°C przechodzi w nieuporządkowany roztwór stały α (A2) (rys.2.3.1) [6]. Struktura D0_3 należy do grupy przestrzennej $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. W porównaniu z nadstrukturą B2 stała sieci komórki elementarnej D0_3 jest podwojona. W komórce elementarnej można wyróżnić trzy rodzaje węzłów. W przypadku pełnego uporządkowania D0_3 atomy Fe obsadzają wszystkie wierzchołki komórki elementarnej i połowę węzłów centrujących. Atomy Al obsadzają pozostałe węzły centrujące, przy czym zachodzi wzajemne przeplatanie się atomów Fe i Al w węzłach centrujących. W przypadku stopów o składzie podstechiometrycznym występują dwa obszary dwufazowe, tj. $\alpha(\text{A2})+\text{D0}_3$ i $\alpha(\text{A2})+\text{B2}$.

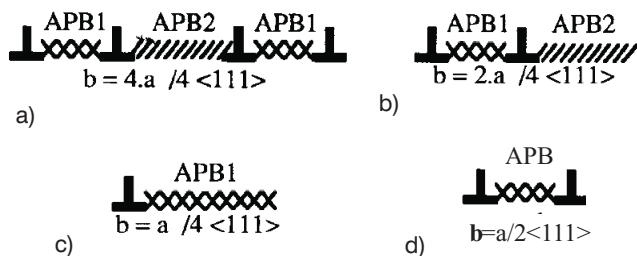


Rys.2.3.1. Układ równowagi Fe-Al i komórki elementarne struktur A2, D0_3 i B2 [6]

- FeAl krystalizuje w najprostszej, spośród uporządkowanych faz międzymetalicznych, strukturze B2 (typu CsCl). Komórka elementarna zawiera tylko dwa atomy (rys.2.3.1). Jeden atom Al w pozycji centralnej i jeden atom Fe w wierzchołkach komórki. Struktura B2 posiada symbol Pearsona cP2 i należy do grupy przestrzennej Pm3m. Jest jedną z najczęściej przyjmowanych struktur, w jakiej występują fazy międzymetaliczne typu AB. Faza międzymetaliczna FeAl jest stabilna w temperaturze pokojowej przy udziale 36-51%at. Al. Szeroki zakres stężenia fazy FeAl oznacza w układzie dwuskładnikowym nadmiar atomów Fe lub Al, który prowadzi do częściowego zaburzenia struktury B2 i utworzenia wtórnego roztworu stałego. Faza FeAl wykazuje stabilność strukturalną od temperatury pokojowej aż do temperatury *solidus*. Jednak część autorów uważa, że pole występowania fazy B2 nie jest jednorodne i wyróżnia w nim cztery obszary, w których właściwości fizyczne mają specyficzną postać.

Odształcenie plastyczne w całkowicie nieuporządkowanych stopach Fe(Al) zachodzi przez poślizg dyslokacji całkowitej $a\langle 111 \rangle$, podobnie jak w czystym Fe_α . Monokryształy i polikryształy Fe_3Al i FeAl w temperaturze pokojowej, niezależnie od stosunku Fe do Al, odształcają się również przez poślizg dyslokacji $a\langle 111 \rangle$, jednak będących najczęściej w stanie zdysocjowanym na dyslokacje częściowe, tworzącej tzw. superdyslokację, w której są one połączone granicą antyfazową (*antiphase boundary – APB*).

W stopach Fe_3Al o strukturze $D0_3$ i składzie nadstechiometrycznym poślizg jest realizowany przez przemieszczenie superdyslokacji składającej się aż z czterech dyslokacji częściowych połączonych dwoma typami granic antyfazowych, które różnią się przez odmienny wektor przemieszczenia: $R_0 = a'/4\langle 111 \rangle$ i $R_0 = a'/2\langle 111 \rangle$, gdzie a' jest parametrem sieci komórki elementarnej w $D0_3$ (rys.2.3.2a). Pierwsza granica antyfazowa jest tworzona przez atomy najbliższych sąsiadów (*the nearest-neighbor APB – APB1*), natomiast druga przez kolejnych najbliższych sąsiadów (*the next nearest-neighbor APB – APB2*) [7, 8]. W stopach Fe_3Al o składzie pod- i stechiometrycznym oraz strukturze $D0_3$ obserwowano (rys.2.3.2b,c) „niedoskonałe” warianty superdyslokacji (a), w postaci konfiguracji (b) i (c) [7, 8].



Rys.2.3.2. Konfiguracje dyslokacji występujące w uporządkowanych stopach na podstawie faz międzymetalicznych Fe_3Al i FeAl: (a) superdyslokacja w strukturze $D0_3$; (b,c) „niedoskonała” konfiguracja dyslokacji w $D0_3$ i (d) superdyslokacja w strukturze B2 [7, 8]

Granice antyfazowe w stopach Fe_3Al o strukturze D0_3 i B2 mogą być generowane przez obróbkę cieplną lub odkształcenie plastyczne. Leżą one na nieuprzywilejowanych płaszczyznach, dlatego mają często falisty kształt i są łatwe do ujawnienia w transmisyjnym mikroskopie elektronowym.

W FeAl o strukturze B2 (rys. 2.3.2.d) superdyslokacja $a\langle 111 \rangle$ składa się z pary dyslokacji częściowych $a/2\langle 111 \rangle$ połączonych ze sobą granicą antyfazową (ABP) (leżącą najczęściej w płaszczyźnie $\{110\}$, dla której energia APB jest najmniejsza), o wektorze przemieszczenia $\mathbf{R}_0 = a/2\langle 111 \rangle$, gdzie a jest parametrem sieci komórki elementarnej w B2. Granice antyfazowe w stopach o strukturze B2 (FeAl) mogą być jedynie generowane przez odkształcenie plastyczne.

W stopach Fe_3Al odkształcenie plastyczne w zakresie temperatur, w których prowadzona jest obróbka plastyczna na gorąco (900-1300K) jest realizowane przez poślizg dyslokacji $\langle 111 \rangle$ po płaszczyznach $\{110\}$ lub $\{010\}$. Natomiast w stopach FeAl w temperaturze ok. $0.45T_m$ następuje zmiana kierunku poślizgu z $\langle 111 \rangle$ na $\langle 100 \rangle$. Temperatura ta maleje ze wzrostem udziału Al. Obserwowane płaszczyzny poślizgu dyslokacji $\langle 100 \rangle$ to $\{011\}$ i $\{001\}$.

W FeAl o różnej zawartości Al ujawniono występowanie tzw. rurek granic antyfazowych (APB tubes). Powstają one podczas przecinania się superdyslokacji z lasem dyslokacji, którego efektem jest utworzenie pary nieprzylegających progów. Rurki posiadają średnicę rzędu nanometra, a długość dochodzącą nawet do kilku mikrometrów.

Ilość wakansów w stopach FeAl wyraźnie wzrasta ze wzrostem zawartości Al i temperatury przechłodzenia. Gwałtowny przyrost ilości wakansów obserwuje się szczególnie dla stopów o składzie zbliżonym do stechiometrycznego. Kogachi i Haraguchi [9,10] zaproponowali schemat przedstawiający zależność tworzenia się wakansów oraz ich kompleksów w wysokiej temperaturze w funkcji zawartości Al. Wyróżniono trzy obszary występowania różnych defektów, a mianowicie: (a) monowakansu – V_{Fe} , (b) dwuwakansu – $2V_{\text{Fe}}$ lub defektu potrójnego – $2V_{\text{Fe}}V_{\text{Al}}$ oraz (c) dwuwakansu – $V_{\text{Fe}}V_{\text{Al}}$. Obszar monowakansu na podsieci Fe (V_{Fe}) jest charakterystyczny dla stopów niskoaluminiowych (36-40% at. Al) i temperatury ok. 500°C. Dwuwakans na podsieci Fe ($2V_{\text{Fe}}$) i defekty potrójne ($2V_{\text{Fe}}V_{\text{Al}}$), występują w FeAl o zawartości Al od ok. 40 do 51% at., przy czym te ostatnie powstają w niższej temperaturze niż dwuwakanse. Trzeci obszar, tzn. tworzenia się defektu dwuwakansu – ($V_{\text{Fe}}V_{\text{Al}}$), przypisany jest stopom wysokoaluminiowym (43-51% at. Al) i temperaturze powyżej 900°C.

Wysoka koncentracja defektów punktowych i ich skłonność do aglomeracji wynika z małej energii tworzenia wakansu na podsieci Fe oraz małej energii tworzenia defektu punktowego z atomu nadmiarowego Fe na podsieci Al. Ponieważ energia wiązania dwóch wakansów w FeAl wynosi ok. 0,57 eV to, przy założeniu że wakanse znajdują się na tej samej podsieci, istnieje silna tendencja do ich łączenia się

w dwuwakanse. Wynika z tego, że wakanse znajdujące się w tej samej podsieci, będą silnie oddziaływać na siebie tworząc dwuwakanse i jest mało prawdopodobne, że będą oddziaływać na wakanse znajdujące się w innej podsieci. Prowadzi to jednak do odkształcenia sieci krystalicznej i wywołuje silne interakcje z dyslokacjami.

Wyrzewanie stopów FeAl przechłodzonych z wysokiej temperatury, prowadzone w temperaturze 400°C przez ok. 100 godzin prowadzi do wyraźnej redukcji ilości wakansów nadmiarowych. Wynikiem tego procesu jest migracja wakansów do granic ziarn i istniejących już w strukturze dyslokacji oraz kondensacja na tych defektach, prowadząca do tworzenia się nowych defektów sieciowych. Aglomeracja wakansów może również skutkować powstawaniem mikropustek (*voids*) w objętości kryształu.

Dotychczas ujawniono, że w stopach FeAl, w zależności od składu chemicznego oraz temperatury przechłodzenia i późniejszego starzenia, można wyróżnić cztery rodzaje defektów sieciowych, nazywanych defektami wtórnymi, których przyczyną powstawania jest kondensacja wakansów. Są to: złożone błędy ułożenia na płaszczyznach {100}, APB na płaszczyznach {111}, dyslokacje $\langle 100 \rangle$ i superdyslokacje $\langle 111 \rangle$, a także pętłe dyslokacyjne oraz dyslokacje helikoidalne.

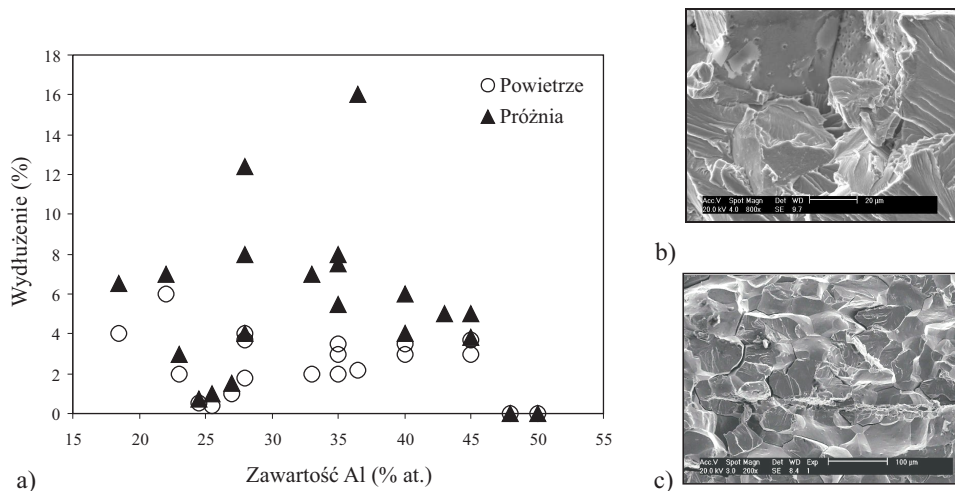
2.3.2. Charakterystyka stopów z układu Fe-Al

Z badań przeprowadzonych w ostatnich latach wynika jednoznacznie, że przyczyną niskiej plastyczności i kruchego pęknięcia w temperaturze pokojowej w powietrzu jest w przypadku stopów na osnowie fazy Fe_3Al kruchość w środowisku pary wodnej, natomiast w przypadku stopów FeAl, oprócz kruchości środowiskowej, dodatkowo dochodzi jeszcze mała wytrzymałość kohezyjna granic ziarn oraz umocnienie wakansami termicznymi [1-3]. Wpływ poszczególnych czynników na kruchość FeAl istotnie zmienia się w zależności od zawartości w stopie Al.

Na rysunku 2.3.3 pokazano, jak wpływa zawartość Al oraz rodzaj środowiska (powietrze, próżnia) na plastyczność stopów Fe-Al. Dane na wykresie zebrano dla materiałów różniących się wielkością ziarna i testowanych w różnej próżni. Jak widać z wykresu jeżeli zawartość Al wynosi poniżej ok. 40% at., wówczas kruchość w środowisku pary wodnej jest główną przyczyną niskiej plastyczności i kruchego pęknięcia stopów Fe-Al (Fe_3Al i FeAl) w temperaturze pokojowej. Wpływ wilgotnego środowiska na plastyczność Fe-Al zmniejsza się ze wzrostem udziału Al, aż do osiągnięcia składu stechiometrycznego (Fe-50% at.Al), co nie oznacza jednak poprawy plastyczności, gdyż równolegle wzrasta kruchość wynikająca z rosnącego stopnia uporządkowania (pomimo, że wyeliminowany jest wpływ środowiska), które skutkuje obniżeniem wytrzymałości kohezyjnej na granicach ziarn.

W przypadku stopów na osnowie fazy międzymetalicznej Fe_3Al , struktura stopu, tj. D0₃ lub B2, istotnie wpływa na jego skłonność do kruchości w środowisku pary wodnej. Przykładowo stwierdzono, że wydłużenie stopów Fe-28Al i Fe-28Al-5Cr

(% at.) testowanych w powietrzu jest prawie dwukrotnie mniejsze w stanie D0₃ aniżeli w B2 [5]. Natomiast stop Fe₃Al o składzie zbliżonym do stechiometrycznego wykazuje najniższą plastyczność, tak w powietrzu, jak i w próżni.



Rys.2.3.3. Wpływ zawartości Al i środowiska testowania (powietrze, próżnia) na plastyczność stopów Fe-Al w temperaturze pokojowej (a) oraz przykładowa budowa przełomów stopów F-39Al (b) i Fe-45Al (c) po homogenizacji w temperaturze 1000°C przez 2 h i dodatkowym wygrzewaniu w temperaturze 400°C przez 100 h [1-5, 26]

Kruchość stopów Fe-Al w środowisku wilgotnym tłumaczy się przebiegiem reakcji chemicznej, w której atomy Al reagują z cząsteczkami pary wodnej. W efekcie tej reakcji powstaje atomowy wodór, który penetruje do wierzchołka pęknięcia i prowadzi do rozwoju pęknięcia, a w konsekwencji do przedwczesnego zniszczenia materiału [11]. Obliczenia numeryczne wykazały również, że atomowy wodór może prowadzić do obniżenia wytrzymałości kohezyjnej w płaszczyznach łupliwości między warstwami atomów Fe i Al lub ułatwiać tworzenie dyslokacji $\langle 100 \rangle$, promując pękanie śródkrystaliczne po płaszczyznach łupliwości już przy małych stopniach odkształcenia [12].

Wytrzymałość kohezyjna granic ziarn w polikryształach FeAl wyraźnie zmniejsza się ze wzrostem stopnia uporządkowania dalekiego zasięgu, szczególnie powyżej 40% at. udziału Al. Jest to główną przyczyną niskiej plastyczności oraz międzykrystalicznego pęknięcia stopów o składzie zbliżonym do stechiometrycznego. Na rys. 2.3.3. pokazano budowę przełomów stopów F-39Al (a) i Fe-45Al (b) po homogenizacji w temperaturze 1000°C przez 2 h i dodatkowym wygrzewaniu w temperaturze 400°C przez 100 h.

Stopy FeAl o zawartości Al powyżej 40% at. wykazują dużą skłonność do przesycenia wakansami termicznymi podczas obróbki cieplnej. Stopień tej podatności zależy od składu chemicznego, temperatury wygrzewania i szybkości chłodzenia.

Znaczny wzrost twardości (granicy plastyczności) oraz spadek plastyczności, będący efektem tego przesycenia, występuje w próbkach chłodzonych w wodzie, w oleju, a nawet w powietrzu, z temperatury powyżej 700°C.

Podwyższenie plastyczności i odporności na kruche pękanie stopów Fe-Al starano się dotychczas uzyskać różnymi sposobami, m.in. stosując odpowiedni dobór składu chemicznego, modyfikację mikrostruktury, zmniejszenie stopnia uporządkowania oraz powłoki ochronne [1-3]. Rezultatem takiego podejścia jest znaczne uplastycznienie (10-15% wydłużenia w próbie rozciągania) stopów Fe-Al o zawartości Al od 25 do 38 (% at.) z różnym dodatkiem pierwiastków stopowych/mikrostopowych, które jednocześnie cechuje stosunkowo wysoka granica plastyczności (400-650 MPa) [1-5, 13].

Stopy Fe-Al, oprócz problemu „kruchości na zimno”, wykazują również niedostateczną żarowytrzymałość oraz odporność na pełzanie w wysokiej temperaturze (dotyczy to szczególnie stopów FeAl o zawartości Al powyżej 40%at.) [14]. Badania w tym zakresie obejmują głównie działania mające na celu zmniejszenie współczynnika dyfuzji, zwiększenie złożoności procesu kontrolującego odkształcenie plastyczne oraz ograniczenie naprężenia przyłożonego σ do tzw. naprężenia efektywnego σ_{ef} przez wprowadzenie naprężeń własnych σ_w , gdyż wówczas $\sigma_{ef} = \sigma - \sigma_w$. Wprowadzenie pierwiastków stopowych prowadzi do częściowego „pułapkowania” wakansów w stopach powyżej 40% at. Al, zmniejszając tym samym współczynnik dyfuzji. Takie rozwiązanie daje jednak tylko ograniczony efekt końcowy. Zwiększenie złożoności poślizgu dyslokacji całkowitych $\langle 100 \rangle$ jest także problematyczne, gdyż pozostawia tu jedynie możliwość tworzenia atmosfer wokół dyslokacji. Bardzo obiecujące są natomiast działania mające na celu wprowadzenie do stopu cząstek drugiej fazy w postaci węglików, tlenków lub innych faz międzymetalicznych [15].

2.3.3. Stopy na ośniewie fazy międzymetalicznej Fe₃Al

Stopy Fe₃Al o różnej zawartości Al wykazują silną anizotropię właściwości sprężystych. W tabeli 2.3.1 podano wartości stałych sprężystości (C_{xy}), parametru Zenera (A) i modułu Younga (E) w różnych kierunkach krystalograficznych [16]. Jak widać z danych w tabeli 2.3.1, wartość modułu Younga w kierunku [111] wzrasta aż pięciokrotnie w stosunku do wartości w kierunku [100]. Tak duża anizotropia modułu sprężystości prowadzi do niejednorodnego odkształcenia materiału w zakresie sprężystym, a to ma następnie swoje niekorzystne implikacje podczas odkształcenia plastycznego.

Wzrost zawartości Al w stopach Fe₃Al prowadzi do wzrostu wytrzymałości ale jednocześnie do zmniejszenia plastyczności. Stwierdzono, że dodatek chromu w ilości ok. 5%at. wyraźnie ogranicza zjawisko kruchości Fe₃Al w środowisku pary wodnej [17]. Dodatki stopowe Mo, Hf, Nb, Zr, Ta i Si podwyższają odporność na pełzanie i wytrzymałość w wysokiej temperaturze.