

POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH

Wydział Mechaniczny Technologiczny



mgr inż. Radosław Szklarek

PRACA DOKTORSKA

*Badanie struktury i własności krzemkowych warstw wytworzonych
na podłożach molibdenowych i niobowych*

Promotor:
dr hab. inż. Tomasz Tański prof. PŚ

Promotor pomocniczy:
dr inż. Marcin Staszuk

Gliwice, 2023

Podziękowania

Pragnę złożyć serdecznie podziękowania Promotorowi
Panu Profesorowi dr hab. inż. Tomaszowi Tańskiemu za życzliwość, wyrozumiałość i cierpliwość
w czasie wszystkich spotkań i konsultacji dotyczących niniejszej pracy doktorskiej.
W szczególności jestem wdzięczny za wszystkie cenne sugestie, pozyskaną wiedzę
oraz inspirację do dalszej pracy na rzecz rozwoju nauki i techniki.

Wyrazy wdzięczności składam również Panu Promotorowi pomocniczemu dr inż. Marcinowi
Staszukowi za serdeczność i wsparcie w trakcie prowadzonych przeze mnie prac badawczych
oraz za całe zaangażowanie, które dodatkowo motywowało do systematycznej pracy.

Serdecznie dziękuję wszystkim Pracownikom Politechniki Śląskiej którzy zaoferowali mi swoje
wsparcie i doświadczenie w trakcie wykonywanych przeze mnie badań, testów i analiz
laboratoryjnych a w szczególności doświadczonej Kadrze Naukowej Wydziału Mechanicznego
Technologicznego. Praca z tak wybitnymi Specjalistami w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa była
dla mnie wielkim wyróżnieniem i dodatkową motywacją do poszerzania wiedzy
i zdobywania doświadczenia.

Część zakresu niniejszej pracy doktorskiej została objęta projektem nr 4000122540/17/NL/Cbi,
pt. "High Temperature Oxidation-Proof Advanced Structures for Future Rocket Engines –
HiToPaS",

realizowanym w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa dla
Europejskiej Agencji Kosmicznej ESA
oraz kierowanym przez

Sieć Badawcza Łukasiewicz Instytut Lotnictwa w Warszawie.

Serdecznie dziękuję wszystkim Inżynierom z Instytutu Lotnictwa, którzy uczestniczą w projekcie
HiToPaS, a w szczególności Kierownikowi Działu Napędów Kosmicznych
Panu Kamilowi Sobczakowi za wsparcie i wszelką pomoc.

Niniejszą pracę doktorską dedykuję:

mojej Mamie, która zawsze motywuje mnie do poszerzania wiedzy w różnych dziedzinach nauki
w tym najważniejszej - w byciu dobrym człowiekiem,

mojej Żonie i Synom za cierpliwość, wyrozumiałość i za wspieranie mnie każdego dnia,

Ś.P. Profesorowi dr hab. inż. Zdzisławowi Hasiowi, wspaniałemu nauczycielowi,
wielkiemu naukowcu, prawdziwemu patriocie, który wspierał naukę i tworzył technikę
w służbie Polskiego Przemysłu, mojemu Mentorowi.

Spis treści

1. Wstęp.....	4
2. Przegląd literatury.....	9
2.1 Metody oraz techniki wytwarzania metali wysokotopliwych.....	9
2.2 Struktura i własności molibdenu i niobu oraz ich stopów.....	24
2.2.1 Odporność molibdenu i niobu na korozję tlenową.....	38
2.3 Metody modyfikacji warstwy wierzchniej molibdenu i niobu.....	45
2.4 Możliwe aplikacje warstw krzemkowych.....	55
3. Badania własne.....	58
3.1 Cel i teza pracy.....	58
4. Wyniki badań i ich interpretacja.....	66
4.1 Topografia powierzchni warstwy krzemkowej (SEM i EDS).....	66
4.2 Mikroskopia optyczna (przekrój poprzeczny).....	78
4.3 Mikroskopia skaningowa SEM (przekrój poprzeczny).....	80
4.4 Wyniki pomiarów mikrotwardości.....	84
4.5 Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni warstw krzemowych.....	85
4.6 Wstępny test odporności na wysokotemperaturową korozję tlenową.....	88
4.7 Próba utleniania na dedykowanym stanowisku (test HVOF).....	93
4.8 Dyfrakcja rentgenowska XRD.....	99
4.9 Mikroskopia Transmisyjna (TEM i STEM).....	101
4.10 Pomiary naprężeń szczątkowych w warstwach krzemkowych próbek M3 i N3....	111
4.11 Próba odporności erozyjnej warstw krzemkowych.....	115
4.11.1 Pomiar ubytku masy metodą wagową.....	115
4.11.2 Wyznaczenie profilu wytarcia warstw na mikroskopie konfokalnym.....	116
5. Podsumowanie.....	121
6. Wnioski.....	132
Literatura.....	134
Streszczenie.....	158
Abstract.....	159

1. Wstęp

Intensywny rozwój przemysłu kosmicznego, w tym z inicjatywy firm sektora prywatnego takich jak SpaceX, doprowadził do obniżenia kosztów budowy i eksploatacji maszyn pracujących w przestrzeni orbitalnej. Również intensyfikacja lotów kosmicznych w celach badawczych jak i rozbudowy sieci komunikacji satelitarnej wymusiła konieczność stosowania tańszego i bardziej ekologicznego paliwa raketowego. Bardzo obiecującym rozwiązaniem wydaje się być paliwo bazujące na ciekłym nadtlenu wodoru o stężeniu powyżej 90%. Całkowicie przyjazne środowisku, jak również łatwe w produkcji i zastosowaniu wyznacza nowy kierunek w rozwoju silników zarówno odrzutowych jak i raketowych. Jest zatem wysoce zasadne projektowanie i wytwarzanie nowych, zmodyfikowanych powierzchniowo materiałów, w celu uzyskania wymaganej eksploatacyjnie trwałości komór spalania silników odrzutowych i raketowych, które wykorzystują paliwa na bazie nadtlenu wodoru. W tym obszarze do najważniejszych wyzwań inżynierii materiałowej należą opracowanie skutecznej ochrony przed wysoką temperaturą pracy, intensywnym utlenianiem oraz wysokim gradientem termicznym w chwili zapłonu silnika.

Współczesna technika determinuje nieustanny rozwój w zakresie bardzo wytrzymałych materiałów inżynierskich szczególnie do zastosowań specjalnych w przemyśle kosmicznym. Warunki eksploatacyjne projektowanych komponentów są coraz bardziej wymagające, między innymi w wyniku podwyższonego ciśnienia (do 50bar), temperatury pracy ($>1500^{\circ}\text{C}$), a także zmienności i agresywności jej środowiska. Dodatkowo optymalizacja wydajności silników raketowych wymaga m.in. redukcji masy własnej komponentów, z których są zbudowane, a co za tym idzie zmniejszenia ich przekroju poprzecznego. Może to wpływać negatywnie na własności wytrzymałościowe na przykład komór spalania, w tym ich odporność na rozciąganie, pełzanie i szoki termiczne [1,2].

Redukcja masy własnej komponentów silnika raketowego, jak również wzrost temperatury pracy są stałym trendem w rozwoju urządzeń i podzespołów stosowanych do produkcji silników odrzutowych, raketowych i detonacyjnych, gdzie przyrost mocy i jej stabilizacja uzyskiwane są przy wykorzystaniu najnowszych rozwiązań z dziedziny inżynierii

materiałowej. Materiały stosowane do budowy komór spalania muszą charakteryzować się zatem wysoką temperaturą topnienia, wytrzymałością mechaniczną, odpornością na szoki termiczne, zmęczenie cieplne i pełzanie, jak również intensywną korozję tlenową. W zależności od konstrukcji komory pożądane mogą być również dobra przewodność i emisyjność cieplna. Agresywność środowiska korozyjnego jest ściśle powiązana z zastosowanymi materiałami pędnymi. Powszechnie stosowane w przemyśle kosmicznym paliwa ciekłe na bazie silnie toksycznej hydrazyny coraz częściej zastępuje się innymi, przyjaznymi środowisku paliwami m.in. ciekłym wodorem, kerazyną czy nadtlenkiem wodoru o stężeniu 98%, który jest bardzo silnym utleniaczem i po katalitycznym rozpadzie na tlen i parę wodną spala się w temperaturze 1500°C [3].

Rozwój technologii raketowych nastąpił w latach czterdziestych dwudziestego wieku. Niemieccy i Rosyjscy naukowcy eksperymentowali z silnikami odrzutowymi do zastosowań militarnych. Badano wpływ utleniania w wysokich temperaturach na trwałość różnych materiałów, które mogłyby znaleźć zastosowanie m.in. do produkcji komór spalania, łopatek turbin silników odrzutowych i najbardziej obciążonych termicznie części konstrukcyjnych takich jak nosy rakiet [4-6]. Opracowano i wyprodukowano nowe rodzaje stopów, które znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle lotniczym, kosmicznym i wojskowym. Wśród nich należy wymienić stopy na osnowie żelaza z dużą zawartością niklu i chromu (obecnie znane jako Incoloy), a także niklu, kobaltu, chromu i żelaza (znane w współczesnym przemyśle jako Inconel). Materiały te cechują się bardzo dobrą żarowytrzymałością i żaroodpornością do temperatury 700°C, a w zależności od aplikacji można je stosować nawet do temperatury 1100°C [7-14]. W podobnym zakresie temperatur używane są stale nierdzewne żaroodporne o wysokiej zawartości chromu (powyżej 20%) i niklu lub aluminium (od kilku do kilkunastu procent). Przedstawicielem takiej grupy stali jest na przykład stal ferrytyczna typu 1.4762 stosowana powszechnie na elementy grzejne pieców przemysłowych jak również austenityczna 1.4828 na silnie obciążone elementy wyposażenia stref grzejnych. Podobny jakościowo skład mają stopy typu Kantal na osnowie żelaza z minimum 20% zawartością chromu i około 5% aluminium, które również stosuje się na oporowe elementy grzejne pracujące do temperatury 1400°C. Inną grupę materiałów metalicznych stanowią stopy na bazie niklu (30÷80%) i chromu w tym monokrystaliczne z dodatkiem wolframu, molibdenu, renu, hafnu tantalu, i innych

z przeznaczeniem na elementy grzejne pieców, jak również na łopatki turbin silników odrzutowych [15-17]. Należy przy tym pamiętać, że w zastosowaniach powyżej 1300°C żaden z wymienionych wyżej materiałów nie zapewni wymaganej odporności na pełzanie i korozję tlenową. Już od lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku naturalnym kierunkiem rozwoju inżynierii materiałowej w zastosowaniach wysokotemperaturowych było poszukiwanie nowych rozwiązań przy wykorzystaniu metali wysokotopliwych. Zaliczamy do nich pierwiastki z grupy platynowców takie jak platyna, iryd, ruten, rod, pallad, osm oraz chromowców: ren, wolfram, tantal, molibden i niob. Platynowce mają dobrą odporność na utlenianie do temperatury 1500°C [18], w związku z czym jako pierwsze były stosowane do budowy najbardziej obciążonych termicznie i korozyjnie komór spalania silników odrzutowych i raketowych. Komory na bazie irydu są najczęściej produkowane przy wykorzystaniu połączenia metod metalurgii proszków i chemicznego osadzania z fazy gazowej (z angielskiego „Chemical Vapour Deposition” - CVD), w których ren jako podłoże łączy się z irydem i niobem w celu uzyskania jak najlepszej odporności na utlenianie w wysokiej temperaturze [19-21]. Ze względu jednak na wysokie koszty materiału, poszukiwano skutecznych zamienników irydu, platyny i renu. Szybko okazało się, że z uwagi na brak wystarczającej wytrzymałości i odporności na utlenianie w temperaturze powyżej 1000°C niob w postaci niedomieszkowanej nie znajduje zastosowania [22]. Stąd też opracowano stopy na bazie niobu z domieszką cyrkonu, wolframu, hafnu i tytanu. W tej grupie stopów najbardziej znane są Nb-10Zr (10% Zr), Nb-1Zr (1% Zr), oraz C-103 (10%Hf, 1%Ti, 0,5%Zr) [23-25], które wykazują się znacznie wyższą granicą plastyczności Re i wytrzymałością na rozciąganie Rm w temperaturze powyżej 1000°C w porównaniu do niobu niedomieszkowanego [26]. Inną alternatywą jest molibden, który znalazł zastosowanie na wysokotemperaturowe aplikacje. Podobnie jak niob łatwo ulega utlenieniu jednak w znacznie niższej temperaturze (od 500°C) [5],[27-28], dlatego zostały opracowane stopy molibdenu z dodatkiem krzemu (np. Kanthal® Super, MolyCom), który pasywuje powierzchnię materiału w wysokich temperaturach zapewniając tym samym ochronę przed wysokotemperaturową korozją tlenową [29-31]. Równolegle testowano również materiały ceramiczne oraz na bazie grafitu. Choć charakteryzowały się bardzo dobrymi własnościami termicznymi, w tym wysoką temperaturą topnienia, ze względu na gorszą od metali wytrzymałość zmęczeniową, udarność i trudności w łączeniu z innymi

komponentami silnika nie znajdowały szerszego zastosowania jako materiały konstrukcyjne. Dopiero w ostatnim dwudziestolecu dokonał się znaczny postęp w technologii produkcji materiałów ceramicznych, które odpowiednio zmodyfikowane stanowią realną konkurencję dla materiałów metalicznych w wysokotemperaturowych zastosowaniach konstrukcyjnych [32-38]. Warto również wspomnieć o stopach wysokiej entropii (z ang. High Entropy Alloys – HEA) bazujących w dużej mierze na metalach wysokotopliwych. Stopy HEA to materiały wielkoskładnikowe, takie jak NbCrMoTiVAl, MoNbTaTiVW, HfMoTaTiZr, HfNbTaTiVZr, HfMoNbTaTiZr. Połączenie wielu faz metalicznych w jednym stopie zwiększa zróżnicowanie struktury HEA, polepsza własności mechaniczne, a także zwiększa odporność na pełzanie i korozję [39-50].

W celu poprawy trwałości komponentów silników raketowych i odrzutowych, a w szczególności komór spalania stosuje się różne metody modyfikacji warstwy wierzchniej materiałów bazujące na technikach napawania, natrysku cieplnego, chemicznego osadzania z fazy gazowej (z angielskiego „Chemical Vapour Deposition” CVD), fizycznego osadzania z fazy gazowej (z angielskiego „Physical Vapour Deposition” PVD) i ciepłno chemicznych. W rezultacie zwiększona zostaje zarówno odporność korozyjna (w szczególności na utlenianie), jak również skuteczność izolacji termicznej powierzchni komory spalania poprzez wytworzenie powłokowych barier cieplnych (z angielskiego „Thermal Barrier Coating” – TBC) [51-64].

Optymalizacja trwałości materiału, w tym jego warstwy wierzchniej jest bez wątpienia skuteczną metodą wydłużenia czasu eksploatacji komponentów silników raketowych.

Ciągły rozwój w inżynierii warstwy wierzchniej umożliwił opracowanie nowych materiałów powłokowych. W zastosowaniach wysokotemperaturowych z przeznaczeniem na komory spalania silników raketowych oprócz powłok z irydu i platyny stosuje się szerokie spektrum powłok tlenkowych, węglkowych, azotkowych i borkowych. Na szczególną uwagę zasługują warstwy krzemkowe, które stanowią skuteczną ochronę przed utlenianiem w wysokich temperaturach [65-73]. W praktyce przemysłowej znalazły zastosowanie różne techniki modyfikacji warstwy wierzchniej w szczególności PVD, CVD, natryskowe i napawania, które umożliwiają wytworzenie barier termicznych, a w warunkach korozji gazowej również dyfuzyjnych. Warstwy krzemkowe i alumidkowe takie jak MoSi₂, NbSi₂, NiAl oraz TiAlSi wytworzone metodami PVD, CVD lub techniką

zawiesinową stanowią skuteczną barierę dyfuzyjną przed utlenianiem, w tym dzięki zdolności do pasywacji w wysokich temperaturach. Natomiast warstwy tlenkowe tj. YSZ (z ang. Ytria- Stabilized Zirconia) lub mieszanina Al_2O_3 i YSZ wytworzone na przykład metodami natryskowymi, w tym w technologii HVOF, są dobrymi barierami termicznymi ze względu na niski współczynnik przewodności cieplnej [58,74]. W ostatnich latach intensywny rozwój addytywnych metod wytwarzania umożliwił również nakładanie grubych, od kilkudziesięciu mikronów do kilku milimetrów powłok z najróżniejszych materiałów inżynierskich, w tym kompozytowych (str. 18). Obok metod selektywnego spiekania (z angielskiego „Selective Laser Sintering” - SLS) i selektywnego topienia („Selective Laser Melting” - SLM) wykorzystujących wiązkę lasera dużej mocy stosuje się także metodę topienia wiązką elektronów („Electron Beam Melting” - EBM) [75-82].

Możliwość wytworzenia powłok o znacznej grubości może poprawić skuteczność izolacji cieplnej podłoża. Nie jest jednak jasny wpływ grubości powłoki na zdolność do pasywacji i tym samym skuteczność ochrony korozyjnej podłoża. Dlatego też głównym celem niniejszej pracy doktorskiej jest wytworzenie warstw krzemkowych o różnej grubości w warstwie wierzchniej podłoży molibdenowych i niobowych, a następnie analiza wpływu grubości tych warstw na skuteczność ochrony korozyjnej przed utlenianiem w temperaturze powyżej 1000°C.

2. Przegląd literatury

2.1 Metody oraz techniki wytwarzania metali wysokotopliwych

Komponenty z metali grup przejściowych V i VI układu okresowego pierwiastków, ze względu na wysoką temperaturę topnienia rzadko są produkowane metodą krystalizacji z fazy ciekłej. Techniki te stosuje się w celu osiągnięcia materiału o wysokiej czystości z przeznaczeniem do rozpylania metodami fizycznymi z fazy stałej PVD lub do zastosowań chemicznych, w przemyśle jądrowym bądź w elektronice. Proces topienia przeprowadza się w atmosferze próżni i przy ciśnieniu 10^{-4} ÷ 10^{-2} Pa, w specjalnych piecach elektronowych bardzo dużej mocy, bądź w piecach łukowych. W piecach elektronowych stosuje się od dwóch do czterech dział w zależności od typu pieca i jego wydajności. Moc jednego działu elektronowego może osiągać wartość nawet 1400kW w przypadku topienia niobu lub 1200kW dla tantalu [83-86]. Warto przy tym zaznaczyć, że w przypadku czystego materiału niepożądane domieszki obniżają jego parametry wytrzymałościowe, w tym odporność na obciążenia udarowe. Dlatego niob wyprodukowany metodą topienia w piecach elektronowych będzie się charakteryzował najniższą zawartością zanieczyszczeń (tj. węgiel, tlen i azot) co obniża temperaturę przejścia niobu w stan kruchy i poprawia jego udarność, w porównaniu do materiału niobowego otrzymanego w procesie izostatycznego prasowania na zimno („Cold Isostatic Pressure” CIP) i spiekania lub izostatycznego prasowania i spiekania na gorąco („Hot Isostatic Pressure” HIP) [87].

W większości przypadków, w których bardzo wysoka czystość materiału nie jest wymagana, stosuje się nowoczesne metody spiekania metodą, tj. metalurgii proszków. Do najczęściej obecnie stosowanych należy zaliczyć prasowanie Cold Isostatic Pressure (CIP) z następnym spiekaniem w piecu lub Hot Isostatic Pressure (HIP) – kompaktowa metoda równoczesnego prasowania i spiekania [88-91]. Materiał w postaci proszku umieszcza się w specjalnej formie z elastomeru (metoda CIP) lub z cienkiej blachy ze stali nierdzewnej (metoda HIP), uszczelnia i poddaje się procesowi izostatycznego prasowania pod wysokim ciśnieniem lub z jednoczesnym spiekaniem w przypadku metody HIP. Medium umożliwiającym utrzymanie izostatycznego prasowania jest woda (w metodzie

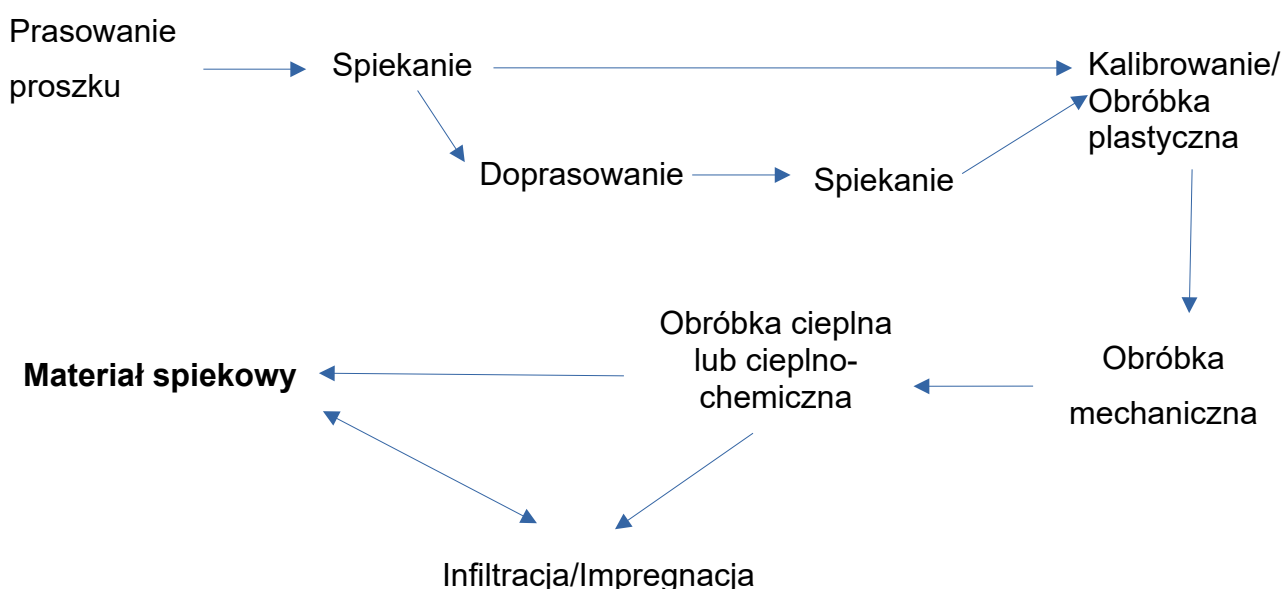
CIP) lub gaz obojętny bądź o właściwościach redukcyjnych (HIP). Metoda HIP umożliwia także dogęszczenie i spiekanie z jednoczesną obróbką cieplną wcześniej uformowanych wyprasek (na przykład metodą prasowania mechanicznego lub CIP). W takim przypadku nie stosuje się blaszanych form, a wypraski układa się w komorze pieca i poddaje procesowi spiekania. W trakcie prasowania metodami CIP i HIP, w zależności od rodzaju proszku, jego kształtu i wielkości ziaren, stosuje się ciśnienie izostatyczne w zakresie 100÷300MPa. Temperatura spiekania dla wolframu, tantalu, niobu i molibdenu zależy od temperatury pełzania metalu, stopnia zagęszczenia wypraski, jak również wielkości zastosowanego ciśnienia izostatycznego i najczęściej zawiera się w przedziale 1500÷2000°C, przy czym dla spieków wolframowych i tantalowych stosuje się głównie temperaturę 1900÷2200°C. Średnica ziaren proszków Mo i Nb używanych do spiekania mieści się w zakresie 20÷100µm. Ostateczny stan strukturalny spieku zależy od czasu, ciśnienia i temperatury spiekania. Im wyższa jest temperatura i dłuższy czas tym następuje większy rozrost ziaren, co zmniejsza porowatość, ale pogarsza niektóre własności mechaniczne tj. twardość i wytrzymałość na rozciąganie „Rm”. Natomiast im wyższe ciśnienie spiekania tym bardziej homogeniczna i drobnoziarnista struktura. Zależność tą zaobserwował m.in. R. Ohser-Wiedemann i współpracownicy na przykładzie selektywnego spiekania plazmowego proszku molibdenowego, gdzie zastosowali stałe ciśnienie spiekania o wartości 67MPa dla różnych wariantów temperatury w zakresie 850°C÷1900°C. Obserwacje mikroskopowe otrzymanych spieków pozwoliły zauważyć rozrost ziaren struktury wraz ze wzrostem temperatury spiekania i tym samym obniżenie chropowatości [92].

Dobór proszku i warunków spiekania ma istotne znaczenie dla końcowych własności spieku. Sam proces zagęszczania wypraski-spieku jest uzależniony od trzech zjawisk: plastycznej deformacji, pełzania i dyfuzji atomów po granicach ziaren. Na wzrost intensywności tych zjawisk i tym samym lepsze zagęszczenie spieku, wpływają głównie trzy czynniki: temperatura, czas i ciśnienie prasowania izostatycznego. Zjawisko to opisał D. Gomez i współpracownicy co wraz ze wcześniejszymi badaniami nad mechanizmem zagęszczania spieków stanowi solidną podstawę dla zrozumienia zjawisk rządzących tym procesem [93-95]. W zależności od przeznaczenia spiekanej komponenty można zastosować proszki metali, ceramiki (tj. tlenki, azotki, borki, węgliki, krzemki, itp.), grafitu

lub ich mieszaniny. W metalurgii proszków średnica ziaren nie przekracza 1mm, jednakże w praktyce przemysłowej stosuje się najczęściej średnice od kilkunastu do kilkuset mikronów. Dla spieków o szczególnych własnościach można zastosować proszki nawet o nanometrowej średnicy ziaren czyli tzw. nanoproszki.

Czystość chemiczna, kształt, jakość powierzchni i średnica ziaren proszków zależą w dużej mierze od techniki ich wytwarzania (Tab.1 i 2).

Proszki o największej czystości chemicznej otrzymuje się metodami fizyko-chemicznymi natomiast o mniejszej klasie czystości metodami mechanicznymi. Metody mechaniczne polegają na ścieraniu i kruszeniu materiału na mniejsze frakcje stąd proszki uzyskane tą metodą bardzo często domieszkowane są materiałem, z którego zbudowane jest oprzyrządowanie młynów, w szczególności kulki i pręty ceramiczne, stalowe lub żeliwne, a także komory bębnowe. Wszystkie proszki bez względu na sposób ich wytworzenia są przesiewane na sitach o różnej wielkości oczka, w celu sortowania i ujednorodnienia wielkości ziaren. Dodatkowo przeprowadza się proces homogenizacji czyli równomiernego rozkładu ziaren proszku wykorzystując do tego celu specjalne bębny (mieszalniki), ponieważ im bardziej jednorodna mieszanina proszków, tym bardziej izotropowe własności wypraski/spieku. Produkcja spieków odbywa się wg poniższego schematu (Rys.1).



Rys.1 Schemat ideowy produkcji spieków w metalurgii proszków

Tab.1 Podział metod wytwarzania proszków [96]

Metody wytwarzania proszków	
<p>Mechaniczne (z fazy stałej i ciekłej):</p> <ul style="list-style-type: none"> • mielenie w młynach kulowych lub prętowych, • rozdrabnianie pod wysokim ciśnieniem w młynach kinetycznych, • rozdrabnianie mechaniczne zgrubne (frezowanie, zdzieranie, ścieranie), • atomizacja z fazy ciekłej. 	<p>Fizyczno-chemiczne:</p> <ul style="list-style-type: none"> • kondensacja z fazy gazowej, • redukcja tlenków lub soli, • elektroliza roztworów wodnych lub ciekłych soli, • rozkład karbonylków.

Tab.2 Metody wytwarzania proszków oraz ich wpływ na wielkość i kształt ziaren

Metoda otrzymywania	Proszek metalu	Kształt ziaren proszku	Wielkość ziarna proszku [μm]
Mielenie w młynach	np. Fe, Cu, Ag, Al, Ni	dyskowy	20÷400
Atomizacja z fazy ciekłej	Pb, Fe, Cu, Ag, Al, Ni, CuSn, CuZn	sferoidalny	20÷400
Karbonylkowa	Fe, Ni	sferoidalny-warstwowy	1÷5
Redukcja tlenków	W, Mo, Fe, Ni, Co, Cu	nieregularny	0,1÷10
Redukcja z roztworów soli	Ag, Au, Pt, Sn	gąbczasty	0,1÷10
Elektroliza z roztworów wodnych	Fe, Cu, Pb, Sn	iglasty, dendrytyczny	0,1÷30

Proces prasowania proszków można przeprowadzić na różne sposoby w zależności od zastosowanej metody produkcji spieku. Najprostsze jest zagęszczenie przy użyciu prasy za pomocą stalowych lub grafitowych matryc i stempli. W podobny sposób jest realizowane prasowanie metodą Metal Injection Moulding – MIM, w której funkcję stempla pełni stalowy ślimak transportujący proszek do formy. Inną metodą jest prasowanie izostatyczne proszku przy wykorzystaniu wysokiego ciśnienia na zimno za pomocą wody

i specjalnej formy z tworzywa sztucznego (metoda Cold Isostatic Pressure – CIP) lub na gorąco z jednoczesnym spiekaniem w formie ze stali nierdzewnej w próżni, atmosferze wodoru lub argonu/azotu (metoda Hot Isostatic Pressure – HIP) (Rys.2). Prasowanie proszku można wykonać również metodami zagęszczania wibracyjnego, kucia, walcowania jak również wyciskania, gdzie prasowany proszek przyjmuje kształt formy i nazywany jest wypraską.

Prasowanie proszku można podzielić na dwa zasadnicze etapy. Pierwszy etap to wstępne zagęszczenie proszku w objętości formy i redukcja pustych przestrzeni (porów), a także zmniejszenie odległości między ziarnami. Na tym etapie następuje dokładne wypełnienie formy przez proszek i największy wzrost gęstości wypraski. Drugi etap to odkształcenie plastyczne ziaren proszku, intensywne ścieranie ich powierzchni, zniszczenie warstewki tlenkowej i utworzenie szczepów adhezyjnych (dyfuzja powierzchniowa), a także deformacja. W wyniku tego następuje dalsza redukcja objętości porów między poszczególnymi ziarnami, a także ponowny wzrost gęstości [96].

W praktyce przemysłowej proszki przeznaczone do prasowania wzbogaca się o specjalne substancje poślizgowe. W zależności od rodzaju proszku i wymaganej czystości spieku stosuje się różne rodzaje substancji obniżających współczynnik tarcia między ziarnami proszku, w tym również z powierzchnią formy. Są to m.in. parafina, gliceryna, wazelina, kwas stearynowy, a także rozpuszczalniki organiczne. Stosowanie substancji poślizgowych umożliwia dobre zagęszczenie wypraski co bezpośrednio wpływa na własności spieku. Dodatkową zaletą jest mniejsze zużycie mechaniczne formy. Wadą stosowania substancji poślizgowych jest możliwość zanieczyszczenia spieku takimi pierwiastkami jak węgiel, tlen i wodór, które mogą reagować z materiałem spieku tworząc fazy niepożądane, takie jak węgliki i tlenki pogarszając w rezultacie własności mechaniczne i odporność korozyjną spieku. Powyższe ma szczególnie duże znaczenie w przypadku produkcji materiałów spiekowych o wysokiej czystości.

Efektywność zagęszczenia wypraski zależy w dużej mierze od własności fizycznych proszku tj. twardości i geometrii. Duża twardość przekłada się na mniejszą odkształcalność zagęszczanych proszków w formie. Najlepiej odkształcają się materiały plastyczne o strukturze sieci krystalicznej A1 (np. Ag, Cu, Al), a najgorzej materiały twarde i kruche (np. metale charakteryzujące się typem sieci krystalicznej A2, tj. Mo, W,

Ta, Nb, Cr). Kształt ziaren proszku również wpływa na zagęszczenie wypraski i liczbę porów, ponieważ determinuje wielkość powierzchni styku pomiędzy ziarnami. Proszki o nieregularnym kształcie posiadają większą powierzchnię styku dla tej samej wartości porowatości w porównaniu do proszków o kształcie kulistym, stąd też umożliwia to zastosowanie niższego ciśnienia prasowania dla proszków o kształcie nieregularnym w celu uzyskania stabilnej wypraski. Aby poprawić zagęszczenie wypraski stosuje się mieszaniny proszków o różnej wielkości ziaren gdyż mniejsze ziarna skuteczniej wypełniają puste przestrzenie porów pomiędzy większymi ziarnami [96].

Na gęstość finalnej wypraski wpływają także parametry procesu prasowania tj. wartość i rozkład ciśnienia prasowania oraz czas nacisku. Korzystne jest stosowanie małych szybkości prasowania i długiego czasu maksymalnego obciążenia. Dobre zagęszczenie uzyskuje się również w przypadku dwukrotnego prasowania, przy czym po operacji pierwszego prasowania stosuje się dodatkowo spiekanie wstępne (w niższej temperaturze niż spiekanie końcowe) w celu usunięcia efektu zgniotu, który umocnił strukturę materiału i może w dalszym etapie być przyczyną niekontrolowanych propagacji pęknięć, jak również kruchości spieku.

Najlepsze własności mechaniczne wypraski można uzyskać poprzez równomierny nacisk prasy na proszek podczas prasowania co pozwala uzyskać możliwie najlepsze, w tym przypadku własności mechaniczne wypraski. Wskutek tarcia między ziarnami ciśnienie prasowania maleje wraz ze wzrostem odległości proszku względem powierzchni wypraski, co przy jednokierunkowym prasowaniu może powodować asymetryczny rozkład gęstości na całym przekroju wypraski. W rezultacie gęstość wypraski jest największa przy powierzchni materiału, co przekłada się na wzrost anizotropii własności mechanicznych i fizycznych przyszłego spieku. Najbardziej równomierne zagęszczenie uzyskuje się przy zastosowaniu metod prasowania izostatycznego tj. CIP i HIP, gdyż ciśnienie wody lub gazu wywiera równomierny nacisk na całą wypraskę powodując symetryczne zagęszczenie na całym przekroju wypraski (CIP) lub spieku (HIP) [96].

Spiekanie wypraski, w trakcie którego powstają trwałe połączenia dyfuzyjne między ziarnami spieku, ma na celu dalsze ujednorodnienie i zagęszczenie wytwarzanego materiału, co zapewnia trwałe połączenia dyfuzyjne między ziarnami spieku. W połączeniu z późniejszą obróbką plastyczną, cieplną i cieplno-chemiczną otrzymujemy spiek

o wymaganych własnościach. Proces spiekania zachodzi w wysokiej temperaturze i polega na wygrzaniu materiału-wypraski przez określony czas w odpowiednio dobranej atmosferze (np. redukcyjnej, obojętnej lub zapobiegającej odwęgleniu), a w przypadku metody spiekania HIP dodatkowo przy zadanej wartości ciśnienia. Spiekanie jest zatem procesem złożonym i możliwym do kontrolowania za pomocą parametrów takich jak: temperatura, czas, skład atmosfery w piecu i ciśnienie (metoda HIP). Dobór parametrów spiekania w dużej mierze uzależniony jest od własności fizyko-chemicznych obrabianego materiału, w tym także od ww. rodzaju sieci krystalicznej.

Istotna jest również zdolność materiału do przemian fazowych w podwyższonych temperaturach. Podsumowując, proces spiekania można zdefiniować jako zwiększenie ilości i powierzchni styków między ziarnami wypraski w wyniku wzrostu ruchliwości i dyfuzji atomów (transport materii) w podwyższonej temperaturze oraz rozrostu ziaren struktury wypraski. Procesy dyfuzyjne mają duże znaczenie w trakcie spiekania, zatem powierzchnie ziaren wypraski powinny być wolne od zanieczyszczeń i nieutlenione. Dlatego też stosuje się atmosfery ochronne obojętne, takie jak argon i azot lub redukcyjne na bazie wodoru, który znacznie redukuje warstewki tlenków i zwiększa efektywność dyfuzji atomów między ziarnami spieku. W trakcie cyklu spiekania możemy wyodrębnić i scharakteryzować następujące procesy:

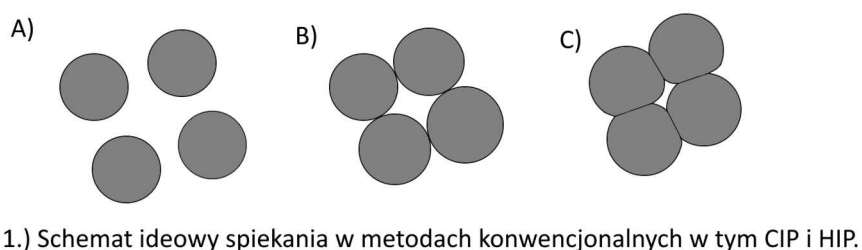
- utlenianie lub redukcja (w zależności od zastosowanej atmosfery),
- parowanie i kondensacja (w lokalnych mikroobszarach),
- dyfuzja powierzchniowa, po granicach ziaren i objętościowa,
- płynięcie materiału ziaren spieku spowodowane zjawiskiem pełzania,
- zdrowienie i rekrytalizacja powodujące rozrost ziaren.

Powyższe zjawiska fizyczne znacząco wpływają na proces formowania spieku. Utlenianie powoduje powstawanie na granicach ziaren warstewek tlenkowych, które stanowią rodzaj bariery i utrudniają procesy dyfuzji. Tlenki zmniejszają również współczynnik tarcia między przemieszczającymi się ziarnami proszku ułatwiając początkowo poślizg i wstępny proces zagęszczania, utrudniając jednocześnie powstawanie połączeń adhezyjnych pomiędzy ziarnami spieku. Wraz ze wzrostem ciśnienia tarcie pomiędzy ziarnami spieku jest większe

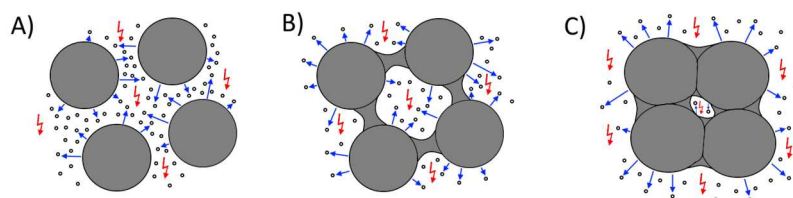
niż w początkowym etapie spiekania, co prowadzi do zerwania warstewek tlenkowych na powierzchni ziaren i zwiększenia intensywności procesów parowania, kondensacji, dyfuzyjnych i pełzania. Parowanie, kondensacja i dyfuzja powierzchniowa wpływają na kształt ziaren zwiększając gładkość ich powierzchni i tym samym zagęszczenie spieku. Dyfuzja objętościowa i po granicach ziaren zmniejsza objętość porów i tym samym zapewnia wzrost gęstości spieku. Podobnie płynięcie materiału (pełzanie), które dodatkowo ułatwia deformację ziaren i wzrost powierzchni styku między nimi. Procesy zdrowienia i rekrytalizacji struktury spieku powodują rozrost zdeformowanych wcześniej ziaren, co nie wpływa jednak znacząco na zwiększenie gęstości spieku, ale obniża jego kruchość poprzez redukcję naprężeń w strukturze. [96].

Na przestrzeni ostatnich 10 lat zauważalnie rozwinęła się technologia spiekania metodą plazmową [92],[97-105]. Obecnie pozwala ona na spiekanie nie tylko metali wysokotopliwych, ale również ceramiki i cermetali. Charakterystyczną cechą spiekania plazmowego jest zastosowanie prądu elektrycznego o dużym natężeniu ($1\div 10\text{kA}$), który przepływając przez matryce formujące rozgrzewa proszek znajdujący się pomiędzy nimi. W wyniku wzrostu rezystancji elektrycznej proszku w lokalnych obszarach (szczególnie w pobliżu porów) powstają wyładowania elektryczne, które powodują powierzchniowe mikro rozpylanie materiału i jego spiekanie. Charakter tego procesu znacznie wspomaga tworzenie się szyjek adhezyjnych między ziarnami proszku co zapewnia transport materii i powoduje zagęszczenie spieku (Rys.2). Przeprowadzono również próby optymalizacji spiekania plazmowego poprzez zastosowanie mieszaniny proszków o różnych średnicach materiału spiekane go [101]. J.Hyesook i współpracownicy przeprowadzili próby na proszkach o średnicach jednorodnych i zróżnicowanych tj. proszkach wolframu o średnicy nanometrycznej lub mikronowej. W porównaniu do proszku o jednorodnej średnicy ziaren zaobserwowano niższą temperaturę aktywacji procesu spiekania, jak również mniejsze naprężenia w strukturach ziaren proszku co potwierdza zasadę, że lepsze efekty spiekania, takie jak równomierną i homogeniczną strukturę spieku uzyskuje się stosując zmienną średnicę ziarna proszku. Umożliwia to stosowanie niższych temperatur spiekania w celu otrzymania spieku o podobnym stopniu zagęszczenia, jak przy użyciu metod klasycznego prasowania i spiekania w piecu. Najprawdopodobniej za zjawisko to odpowiada efektywny transport materii między nano i mikro cząstkami proszku, który jest

spowodowany dużą powierzchnią styku między proszkami o różnych średnicach i wzrostem zagęszczenia. Aby zapewnić dobrą przewodność elektryczną i małe straty w przekazywaniu energii do spiekanego plazmowo proszku stosuje się elektrody grafitowe, które stanowią jednocześnie formę spiekową. Z tego też powodu limit stosowanych temperatur spiekania i ciśnienia prasowania jest ograniczony przez własności termiczne i mechaniczne matryc grafitowych. W tym przypadku maksymalne ciśnienie prasowania to 150MPa, a temperatura 2400°C. Najwyższe parametry spiekania można uzyskać przy zastosowaniu matryc z azotku krzemu lub węgla wolframu, dla których osiągnięte ciśnienia przyjmują wartość 1GPa i finalną temperaturę procesu 3000°C.



1.) Schemat ideowy spiekania w metodach konwencjonalnych w tym CIP i HIP.



2.) Schemat ideowy spiekania metodą plazmową.

Rys.2 Schemat ideowy spiekania plazmowego (2) w porównaniu do metod konwencjonalnych (1)

Wadą spiekania plazmowego są trudności w skalowalności technologii (wzrost przekroju spieku powoduje obniżenie gęstości przepływającego prądu i tym samym obniża efektywność spiekania), jak również w spiekaniu detali o skomplikowanych kształtach (brak równomiernego przepływu prądu elektrycznego na zmiennych przekrojach spieku).

Wszystkie powyższe metody formowania spieków takie jak:

- Prasowanie Matrycowe,
- Formowanie Wtryskowe (MIM),

- Prasowanie izostatyczne na zimno (CIP),
- Prasowanie izostatyczne na gorąco (HIP),
- Plazmowa,

wykorzystują proces prasowania i spiekania za pomocą odpowiednich urządzeń wyposażonych w matryce (MIM i plazmowa) lub izostatycznego ciśnienia (CIP i HIP). Nie jest to jednak jedyna możliwość kształtowania detali na bazie proszków metali.

Technologie druku 3D

Do dynamicznie rozwijających się metod wytwarzania należą niewątpliwie techniki addytywne znane również technikami druku 3D, które wykorzystują różne sposoby łączenia materiałów, z reguły proszków, np. poprzez zgrzewanie, spiekanie, topienie i klejenie [106-127]. Produkcja komponentów metalicznych, w zależności od przyjętej metody wytwarzania addytywnego wykorzystuje materiał wyjściowy w różnej postaci tj. proszki, blachy, taśmy i druty. W tabeli 3 sklasyfikowano techniki produkcji addytywnej w odniesieniu do rodzaju zastosowanego materiału.

Tab.3 Klasyfikacja metod produkcji addytywnej [128]

Metody produkcji addytywnej materiałów	
Ceramicznych i z tworzyw sztucznych: <ul style="list-style-type: none">• natryskiwanie (z ang. Binder Jetting)• fotopolimeryzacja,• natryskiwanie (z ang. Material Jetting),• wyciskanie (z ang. Material Extrusion).	Metalicznych: <ul style="list-style-type: none">• natryskiwanie (z ang. Binder Jetting),• spiekanie (a ang. Powder Bed Fusion),• zgrzewanie (z ang. Sheet Lamination),• napawanie (z ang. Directed Energy Deposition).•

Metody wytwarzania addytywnego materiałów z tworzyw sztucznych wykorzystują procesy fotopolimeryzacji, natrysku (Material Jetting, Binder Jetting) lub wyciskania polimeru przez specjalną dyszę (Material Extrusion). We wszystkich wymienionych technikach następuje utwardzenie tworzywa sztucznego, a w przypadku zastosowania proszków ceramiki

utworzenie kompozytu ceramicznego na osnowie polimerowej (Binder Jetting, Material Jetting), który następnie jest poddawany procesowi spiekania w piecu w celu usunięcia polimeru i zagęszczenia struktury materiału ceramicznego.

Ważnym aspektem z punktu widzenia tematyki podjętego tematu pracy są technologie umożliwiające wytwarzanie elementów z materiałów metalowych, takie jak Binder Jetting jak również wykorzystujące procesy topienia lub spiekania proszku metali za pomocą wiązki lasera, strumienia elektronów lub plazmy (z ang. Powder Bed Fusion PBF, Directed Energy Deposition – DED), a także zgrzewania rezystancyjnego lub ultradźwiękowego (z ang. Sheet Lamination).

Metoda Binder Jetting wykorzystuje układ sterowanych numerycznie dysz natryskowych i ruchomej platformy, na którą specjalna rolka nanosi proszek metalu lub ceramiki o średnicy ziaren poniżej 20 μ m. Na utworzoną w ten sposób warstwę proszku natryskiwana jest specjalna żywica polimerowa, która pełni funkcję lepiszcza i spaja naniesione drobiny proszku tworząc kompozyt. Grubość tego kompozytu wynosi od 50 do 400 mikrometrów w zależności od parametrów proszku tj. kształtu i wielkości ziaren. Następnie platforma obniża się o wysokość odpowiadającą grubości utworzonej warstwy i proces rozpoczyna się od nowa. Po osiągnięciu zadanych wymiarów detalu, poddaje się go następnie obróbce cieplnej i spiekaniu, co pozwala na usunięcie żywicy i uformowanie właściwego komponentu [129,130]. Metoda Binder Jetting umożliwia drukowanie komponentów z udziałem proszków różnych materiałów, w tym ich mieszanin dlatego też znalazła szerokie zastosowanie w druku nie tylko materiałów ceramicznych i metalicznych, ale również kompozytowych. Binder jetting sprawdza się także jako alternatywna metoda produkcji komponentów z metali wysokotopliwych, takich jak molibden i niob eliminując konieczność stosowania specjalnych pras i matryc formujących. Zastosowanie metody Binder Jetting wraz z późniejszym spiekaniem metodą HIP stanowi atrakcyjną metodę wytwarzania komponentów spiekowych z metali wysokotopliwych.

W metodzie Powder Bed Fusion wykorzystuje się urządzenia pracujące na podobnej zasadzie jak w Binder Jetting. Różnica polega na zastosowaniu czystego proszku metalu (bez obecności polimeru), który jest spiekany bądź przetapiany przy użyciu wiązki elektronów lub promienia lasera, w celu utworzenia warstwy litego materiału. Wielokrotne powtarzanie tego procesu pozwala otrzymać lity komponent, który w większości

przypadków poddaje się następnemu spiekaniu i obróbce cieplnej lub ciepłno-chemicznej w piecu, zapewniając tym samym kształtowanie końcowych własności fizycznych komponentu tj. gęstość, przewodność cieplna, chropowatość, znacząco poprawiając jego parametry mechaniczne tj. R_m , R_e i twardość. Dla przykładu Nath i współpracownicy wykazali, że obróbka cieplna komponentu ze stali nierdzewnej 420 wytworzonego metodą PBF przy zastosowaniu wiązki lasera spowodowała wzrost o 50% wytrzymałości na rozciąganie, w porównaniu do wartości otrzymanej na analogicznej próbce bez obróbki cieplnej. Jednocześnie zauważono, że nakładanie kolejno warstw o grubości $10\mu\text{m}$ pozwala uzyskać znacznie lepsze parametry wytrzymałościowe elementu końcowego, takie jak R_m , R_e i twardość, w porównaniu do wartości otrzymanych przy stosowaniu warstw o grubości $30\mu\text{m}$. [131]. Zaletą metody PBF jest mniejsza porowatość komponentu i lepsze parametry wytrzymałościowe w porównaniu do tych jakie oferuje technika Binder Jetting.

Inną metodą produkcji addytywnej metali jest technika laminacji z arkuszy blach lub taśm (z ang. Sheet Lamination). Zamiast proszku materiał wyjściowy do budowy komponentu stanowi arkusz cienkiej blachy lub taśmy o grubości $100\div 150\mu\text{m}$ nawinięty na rolkę podajnika. Proces tworzenia kolejnych warstw materiału polega zatem na zgrzewaniu rezystancyjnym lub ultradźwiękowym o częstotliwości 20kHz wybranej części blach z powierzchnią podłoża [132]. Ponieważ finalny komponent składa się z trwale ze sobą połączonych pakietów blach, przypomina tradycyjne elementy kompozytowe wytwarzane w procesie laminacji. Powierzchnie blach, które nie zostały poddane procesowi zgrzewania są odcinane mechanicznie za pomocą noży lub termicznie przy użyciu lasera. Zaletą metody Sheet Lamination jest możliwość wytwarzania wielkogabarytowych komponentów i brak konieczności stosowania dodatkowej obróbki cieplnej w przypadku komponentu wytworzonego z tego samego rodzaju blach. W metodzie Sheet Lamination możliwe jest również stosowanie naprzemienne blach metalicznych, arkuszy polimeru, lub ceramiki w wyniku czego powstaje laminat, który po obróbce cieplnej w piecu i spiekaniu pozwala wytworzyć różne materiały kompozytowe. Wady tej technologii wynikają z warstwowej budowy komponentu, co stwarza ryzyko delaminacji, jak również powoduje znaczną anizotropię własności mechanicznych [132].

Ostatnią metodą wykorzystywaną do wytwarzania addytywnego jest Direct Energy Deposition. Jest to rozwinięcie znanej w spawalnictwie metody napawania i natrysku cieplnego, które stosowane są już od wielu lat m.in. do regeneracji lub naprawy wielkogabarytowych części maszyn i narzędzi. Za pomocą techniki DEM możliwe jest wytwarzanie komponentu warstwa po warstwie poprzez topienie drutu lub proszków metali i ich stopów tj. stale, stopy tytanu, niklu, chromu i Inconel, a przy użyciu wiązki elektronów i komory próżniowej również stopów miedzi, aluminium i metali wysokotopliwych [133]. W metodzie tej zazwyczaj nie jest wymagana komora do zasypu proszku, podobnie jak ruchoma platforma do ustalania grubości nakładanych warstw. Zamiast tego najczęściej stosuje się zautomatyzowane ramię robota, na którym zainstalowana jest głowica lasera, elektroda łukowa lub dysza plazmowa wraz z podajnikiem drutu bądź proszku. Obszar oddziaływania promienia lasera lub łuku plazmowego jest zabezpieczony przed utlenianiem poprzez kontrolowany nadmuch gazów obojętnych (najczęściej argonu). Zaletą metod DED jest możliwość produkowania komponentów wielkogabarytowych, w krótszym czasie niż inne metody addytywne. Wadą metod DED jest mała dokładność tolerancji wymiarowych co wymusza konieczność zastosowania dodatkowej obróbki wykańczającej komponentu. W tabeli 4 zestawiono wady i zalety stosowania technik produkcji addytywnej. Metody produkcji addytywnej znalazły zastosowanie w wytwarzaniu różnych komponentów, w tym także produkowanych dla przemysłu kosmicznego, a w szczególności komór spalania silników raketowych wykonanych ze stopów Cu-Cr, Inconel 625 i 718 [136]. Możliwość wytwarzania komór o skomplikowanych kształtach, w tym zmiennych przekrojach za pomocą technik addytywnych otwiera nowe perspektywy dla projektantów i konstruktorów napędów raketowych. W ostatnich latach poczyniono znaczne postępy w technikach wytwarzania addytywnego również z wykorzystaniem metali wysokotopliwych i stopów wysokiej entropii, czego dowodem jest raport z sierpnia 2021 roku Amerykańskiej Agencji Kosmicznej NASA i Południowo-Zachodniego Instytutu Naukowego SwRI [135]. W raporcie tym porównano różne techniki wytwarzania addytywnego komór spalania silników raketowych z tradycyjnymi metodami opartymi na obróbce mechanicznej, plastycznej i elektroerozyjnej. W rezultacie dowiedziono, że metody produkcji addytywnej w szczególności DED i Powder Bed Fusion (SLM i EBM)

Tab.4 Zestawienie zalet i wad wybranych technik wytwarzania addytywnego [134,135]

Technologia produkcji addytywniej	Zalety	Wady
Powder Bed Fusion Selektywne Spiekanie Laserowe (z ang. Selective Laser Sintering - SLS)	-możliwość zastosowania proszków materiałów ceramicznych, niektórych metali i tworzyw sztucznych,	-niska temperatura spajania nie pozwala zastosować proszków metali trudnotopliwych -wymagana dodatkowa obróbka cieplna w tym spiekaniu, -duża porowatość i stosunkowo niskie parametry wytrzymałościowe detalu,
Powder Bed Fusion Selektywne przetapianie laserowe, przetapianie wiązką elektronów (z ang. Selective Laser Melting - SLM, Electron Beam Melting - EBM)	-możliwość stosowania proszków metali, -bardzo dobre parametry wytrzymałościowe detalu w tym gęstość bliska teoretycznej, -niska porowatość, -możliwość produkcji materiałów reaktywnych takich jak stopy litu i magnezu przy zastosowaniu metody EBM, -dokładność wymiarowa,	-brak możliwości produkcji wielu materiałów ceramicznych ze względu na ich wysoką (powyżej 1000°C) temperaturę topnienia, -wymaga specjalnych komór co ogranicza skalowalność tej technologii i tym samym rozmiary produkowanych komponentów, -stosunkowo niska prędkość wytwarzania, -niska tolerancja wymiarowa może wymagać dodatkowej obróbki wykańczającej,
Metoda laminacji (z ang. Sheet Lamination)	-możliwość produkcji komponentów wielkogabarytowych, -duża dostępność materiałów w formie blach i folii umożliwia szerokie spektrum zastosowań, -możliwość wykonania zarówno półproduktu do spiekania jak i litego, metalicznego komponentu, -możliwość łączenia różnych materiałów w kompozyt,	-ryzyko delaminacji między warstwami komponentu, -duża różnica parametrów wytrzymałościowych w wyniku znacznej anizotropii struktury (budowa warstwowa),

CD.

Technologia produkcji addytywnej	Zalety	Wady
Natrysk z wykorzystaniem osnowy polimerowej (z ang. Binder Jetting)	<ul style="list-style-type: none"> -możliwość łączenia proszków różnych materiałów, -niska temperatura procesu, - umożliwia wykonanie alternatywnego półfabrykatu o skomplikowanych kształtach z przeznaczeniem do dalszego spiekania (w metalurgii proszków może zastąpić metodę CIP), 	<ul style="list-style-type: none"> -wymagana dodatkowa obróbka cieplna (usunięcie osnowy polimerowej i spiekanie), -duża porowatość i stosunkowo niskie parametry wytrzymałościowe detalu,
Napawanie materiału (z drutu lub proszku) (z ang. Direct Energy Deposition)	<ul style="list-style-type: none"> -możliwość napawania materiału w różnych płaszczyznach, -możliwość produkcji komponentów wielkogabarytowych, - stosunkowo krótki czas procesu, - wyższa porowatość detalu niż uzyskana w metodach PBF, - dobre parametry wytrzymałościowe detalu, 	<ul style="list-style-type: none"> - mała dokładność tolerancji wymiarowych detalu wymusza często jego dodatkową obróbkę wykańczającą, - duże naprężenia wewnątrz struktury detalu w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury,

pozwalają na wykonanie tego samego komponentu w czasie od 2 do 10 razy krótszym od tradycyjnych metod wytwarzania przy jednoczesnym zachowaniu redukcji kosztów przynajmniej o 50%. Dodatkowo metody produkcji addytywnej pozwalają na wytworzenie komponentu, którego kształt lub rozmiary uniemożliwiają jego wykonanie metodami tradycyjnymi, tj. obróbki skrawaniem i elektroerozyjnej. Wciąż trwają prace nad udoskonalaniem technik produkcji addytywnej, w tym wytwarzania komponentów z metali wysokotopliwych m.in. takich jak wolfram, molibden, niob i ich stopów. Trudność w optymalizacji parametrów technologii wynika z wysokiej temperatury topnienia tych metali, jak również w przypadku wolframu i molibdenu dobrego przewodnictwa cieplnego i wysokiej temperatury przejścia wolframu w stan kruchy. Dodatkowym wyzwaniem jest

podatność tych metali na utlenianie w wysokich temperaturach bez możliwości skutecznej pasywacji. Dobre rezultaty uzyskuje się przy zastosowaniu technik z wykorzystaniem wiązki elektronów (EBM), która dzięki dużej gęstości skutecznie topi nawet proszki wolframu w warunkach próżniowych, bez ryzyka utlenienia [137-143]. Bardzo dobre rezultaty uzyskał Mireles i współpracownicy, którzy metodą SLM Powder Bed Fusion wyprodukowali próbki ze stopu niobu C103, które następnie przetestowali za pomocą symulatora do badań wytrzymałościowych Gleeble 3500 w temperaturze 1093°C, w atmosferze argonu. Otrzymany przez zespół Mirelesa uśredniony wynik wytrzymałości na rozciąganie 245MPa przy wydłużeniu próbki na poziomie 37% okazał się lepszy od wyników dla analogicznego materiału wyprodukowanego poprzez topienie w piecu elektronowym z późniejszą obróbką ubytkową. Mireles wyjaśnił dobre rezultaty próby wytrzymałościowej drobnoziarnistością struktury materiału wynikającą z dużej szybkości krzepnięcia, jak również w wyniku utworzenia się dyspersyjnych tlenków cyrkonu po przetopieniu warstwy wierzchniej laserem [144].

2.2 Struktura i własności molibdenu i niobu oraz ich stopów

Molibden, niob i ich stopy są najbardziej atrakcyjnymi, metalicznymi materiałami konstrukcyjnymi do zastosowań wysokotemperaturowych, w szczególności z uwagi na ich relatywnie niską cenę jak również ogólną dostępność na rynku metali.

Proces ich produkcji zaczyna się od pozyskania rudy, gdzie najzasobniejszą dla niobu jest kolumbit występujący w otoczeniu złóż tytanu, cyrkonu i tantalu (m.in. w Skandynawii, Brazylii, Rosji), natomiast dla molibdenu – molibdenit, który występuje często w pobliżu złóż miedzi na przykład w Ameryce Południowej (Chile). Rudę niobu, oczyszcza się mechanicznie, rozdrabnia na mniejsze frakcje i poddaje procesowi flotacji. Następnie przetwarza się chemicznie z wykorzystaniem amoniaku do postaci wodorotlenku niobu i poprzez przepłukiwanie, filtrację oraz kalcynowanie otrzymuje się nieorganiczny związek chemiczny tlenku niobu Nb_2O_5 . Tlenek niobu Nb_2O_5 stanowi bazę do produkcji niobu metalicznego i jego związków stosowanych w przemyśle takich jak $NbCl_5$ (jako kwas Lewisa do aktywacji alkenów), NbC (podstawowy składnik twardych materiałów węglkowych do produkcji narzędzi), $LiNbO_3$ (wykorzystywany m.in. w optyce nieliniowej

laserów do podwajania częstotliwości fali świetlnej) i innych. Produkcja niobu metalicznego lub stopów Fe-Nb polega na redukcji tlenku niobu za pomocą aluminium i topieniu w piecach łukowych (żelazo-niob) bądź elektronowych (niob metaliczny). Na podobnej zasadzie wytwarza się niob metaliczny w postaci proszku o wysokiej czystości, gdzie stosując dwu lub trzykrotne przetapianie w piecach elektronowych uzyskuje się wysokiej jakości materiał stanowiący podstawę do produkcji stopów niobu tj. C103, Nb1Zr czy Inconel. W przypadku produkcji proszku niobu przeprowadza się redukcję K_2NbF_7 za pomocą sodu lub stosuje się metodę polegającą na redukcji Nb_2O_5 magnezem [145]. Największy udział w zużyciu niobu w skali globalnej przypisywany jest przemysłowi metalurgicznemu (91%), gdzie niob stosuje się w charakterze dodatku stopowego dla stali tj. HSLA (ang. High-Strength low-alloy steels), nierdzewnych i stopów niobu. Przyczyną takiej tendencji jest coroczny 8% wzrost zapotrzebowania światowej gospodarki na stale z zawartością niobu, który według prognoz z 2015 roku ma się utrzymać co najmniej do 2025 roku [146]. Niob jest m.in. cennym dodatkiem do stali nierdzewnych, w tym żarowytrzymałych gdzie wiążąc węgiel zapobiega korozji międzykrystalicznej. Dla przykładu roczna, światowa produkcja stopów żelaza z dodatkiem niobu w 2014 roku wyniosła 59 700 ton, z czego 87% pochodziło z Brazylii gdzie znajdują się największe złoża rudy niobu [146]. Powyższe dane nie uwzględniają okresu pandemii COVID-19, w wyniku której zdolności produkcyjne wielu kopalń i zakładów produkcyjnych zostały obniżone, jak również rozpoczęcia konfliktu zbrojnego na Ukrainie w 2022 roku. Według najnowszego raportu Mordor Intelligence roczne, ogólnoświatowe zapotrzebowanie na niob metaliczny w 2023 roku osiągnie wartość 97 000 ton. Ponadto przewiduje się, że w roku 2028 wzrośnie do 190 000 ton [147].

Rudę molibdenu otrzymuje się podobnymi metodami jak rudę niobu z tą różnicą, że po procesie flotacji powstaje disiarczek molibdenu MoS_2 , który po wygrzewaniu w atmosferze tlenowej utlenia się do tritlenku molibdenu MoO_3 . W kolejnym etapie tritlenek molibdenu redukuje się dwustopniowo w atmosferze wodorowej najpierw w temperaturze $400\div 650^\circ C$ do ditlenku molibdenu, a następnie w temperaturze $650\div 950^\circ C$ do czystego proszku molibdenu. Proszek molibdenu jest materiałem bazowym do produkcji spieków molibdenu i jego stopów, a także związków chemicznych na bazie molibdenu tj. heptamolibdenian amonu i oktamolibdenian amonu mających zastosowanie w produkcji nawozów

sztucznych, disiarczek molibdenu MoS_2 (otrzymywany również po procesie flotacji), który jest skutecznym środkiem smarnym szczególnie w warunkach bardzo niskiej wilgotności, błękit molibdenowy Mo_5O_{14} wykorzystywany jako barwnik w przemyśle włókienniczym i inne [145]. Całkowita światowa produkcja tritlenku molibdenu w 2014 roku wyniosła 267 000 ton w tym 101 000 ton pozyskano w Chinach gdzie znajdują się największe złoża rudy tego metalu, 56 300 ton w USA, oraz 49 000 ton w Chile. W tym samym roku największym zapotrzebowaniem na molibden odznaczyły się Chiny (33% wolumenu rocznej światowej produkcji), na drugim miejscu zaklasyfikowano Europę (odpowiednio 25%), a na trzecim miejscu były USA i Japonia (po 11%) [146]. Podobnie jak w przypadku niobu i jego stopów największe światowe zapotrzebowanie na molibden występuje w przemyśle metalurgicznym (87%) gdzie Mo stanowi dodatek stopowy do stali narzędziowych do pracy na gorąco, szybkochnących, konstrukcyjnych, nierdzewnych oraz stopów molibdenu [145]. Zgodnie z najnowszym raportem Imarc Impactful Insights roczne, ogólnoświatowe zapotrzebowanie na molibden metaliczny w 2022 roku osiągnęło wartość 5590 ton i prognozuje się wzrost do 6600 ton w 2028 roku [148].

Dodatek molibdenu w stalach nierdzewnych zwiększa ich odporność korozyjną, zwłaszcza w obecności jonów chloru i podnosi temperaturę pełzania w stalach żarowytrzymałych. Oprócz tego wzmacnia twardość stali konstrukcyjnych tworząc węgliki i silnie zwiększa hartowność, a także zapobiega kruchości odpuszczania [149].

W Europie największymi producentami półfabrykatów i komponentów z molibdenu i niobu jest austriacka firma Plansee oraz amerykańska firma H.C.Starck. Firmy te opracowały różne komercyjne stopy na bazie molibdenu i niobu w tym MHC, TZM, MoNb10, HPM z przeznaczeniem do konkretnych zastosowań w przemyśle tj. komponenty grzejne, osłony termiczne, wkładki robocze do obróbki plastycznej na gorąco stopów miedzi, mosiądzu i inne. Liczne modyfikacje struktury molibdenu i niobu, w tym warstwy wierzchniej pozwoliły uzyskać nowe własności użytkowe dla tych materiałów co zostało udokumentowane w literaturze [4-6,23-31,150].

Zwiększenie żarowytrzymałości molibdenu i niobu, a w szczególności ich żaroodporności może rozszerzyć obszar ich możliwych zastosowań, na przykład w dziedzinie napędów rakietowych szczególnie ekologicznych wykorzystujących 98% nadtlenu wodoru spalany w temperaturze 1700°C.

Niob i molibden to metale wysokotopliwe z grup przejściowych układu okresowego pierwiastków. Wybrane własności w zestawieniu z innymi wysokotopliwymi metalami tj. tantal i wolfram przedstawiono w tabeli 5 [150-155].

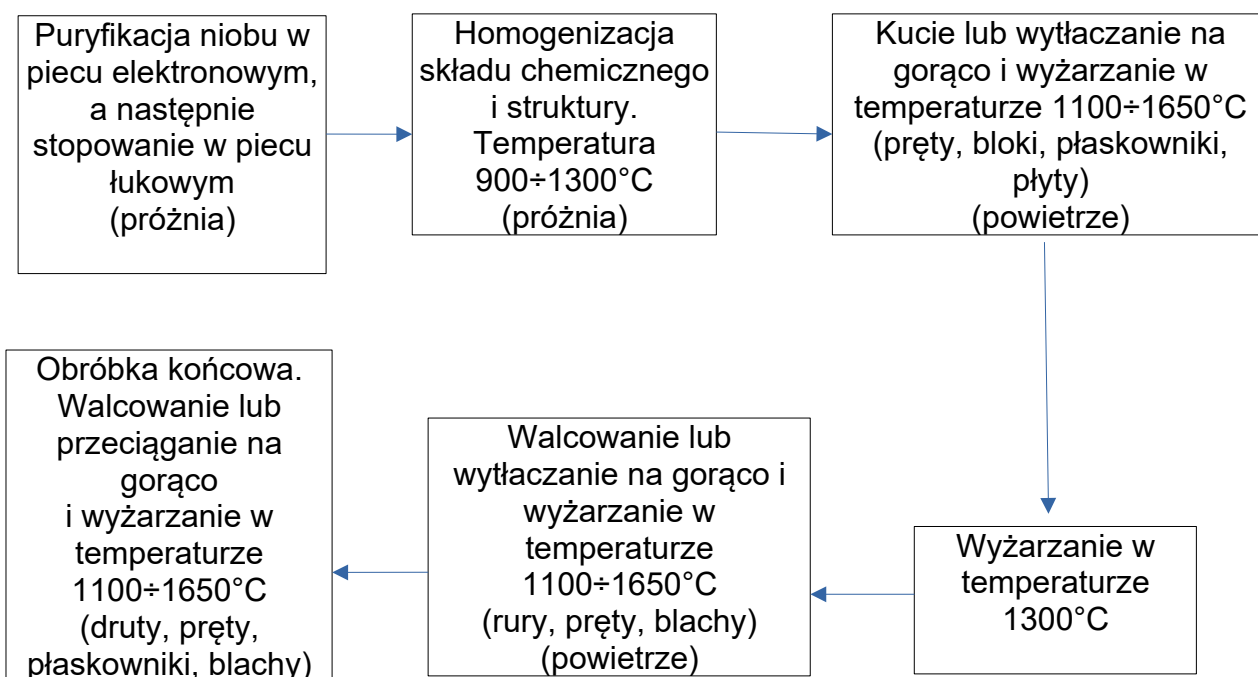
Tab.5 Zestawienie wybranych właściwości metali wysokotopliwych [150-156]

Własności	Pierwiastki			
	Nb	Mo	Ta	W
Gęstość w 20°C [g/cm ³]	8,75	10,2	16,6	19,3
Temp. Topnienia [°C]	2468	2617	2996	3410
Współczynnik Rozszerzalności Liniowej dla 600°C [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	8,3	5,8	6,7	4,6
Przewodność cieplna dla 600°C [W/(m*K)]	0,15	0,28	0,16	0,30
Moduł Younga 25°C [GPa]	97	325	185	400
Temperatura przejścia w stan kruchy [°C]	-126	-248	27	302
Struktura krystaliczna (20°C)	A2			

Zarówno niob jak i molibden w postaci nieDOMIESZKOWANEJ krystalizują w sieci przestrzennie centrowanej A2, która charakteryzuje się brakiem płaszczyzn poślizgowych i posiada cztery kierunki poślizgu czyli kierunki najgęstszego ułożenia atomów. W rezultacie materiał o sieci A2 trudniej ulega odkształceniom niż na przykład sieć A1, ponieważ sieć A1 charakteryzuje się aż czterema płaszczyznami poślizgowymi i sześcioma kierunkami poślizgu. Ze względu na te cechy niob i molibden nie są materiałami łatwo obrabialnymi metodami obróbki plastycznej. W przypadku niobu proces obróbki plastycznej zachodzi zgodnie z diagramem ideowym (Rys.3) [87].

W pierwszej kolejności przeprowadza się proces puryfikacji poprzez topienie w piecu elektronowym, ponieważ im wyższa czystość chemiczna niobu tym lepsza ciągliwość

i odporność chemiczna, a także niższa temperatura przejścia w stan kruchy. Tak przygotowany materiał poddaje się następnie stopowaniu w piecu łukowym również w atmosferze próżni.



Rys.3 Diagram ideowy produkcji półfabrykatów z niobu i jego stopów [87]

Najczęstszymi dodatkami stopowymi molibdenu i niobu poprawiającymi parametry wytrzymałościowe są wolfram, wanad oraz tantal natomiast w celu poprawy odporności korozyjnej w tym na korozję gazową stosuje się dodatki cyrkonu, tytanu i hafnu. Następnie w piecu próżniowym cały materiał poddaje się procesowi homogenizacji w zakresie temperatury 900÷1300°C. W ostatnim etapie przeprowadza się proces obróbki plastycznej dwu lub trzy stopniowy z dodatkowym wyżarzaniem w temperaturze 1300°C mającym na celu redukcję naprężeń walcowniczych [87]. Obróbkę plastyczną przeprowadza się w atmosferze powietrza, a utlenioną powierzchnię usuwa się mechanicznie poprzez frezowanie i szlifowanie. W zależności od potrzeb klienta materiał może być wyżarzony lub w stanie umocnienia po obróbce plastycznej. Finalny półfabrykat zostaje pocięty do standardowych rozmiarów zgodnie z ofertą handlową producenta.

Produkcja molibdenu rozpoczyna się od procesu mieszania proszku molibdenu z proszkami dodatków stopowych takich jak ren, wolfram, niob, i tlenki lub węgliki w tym

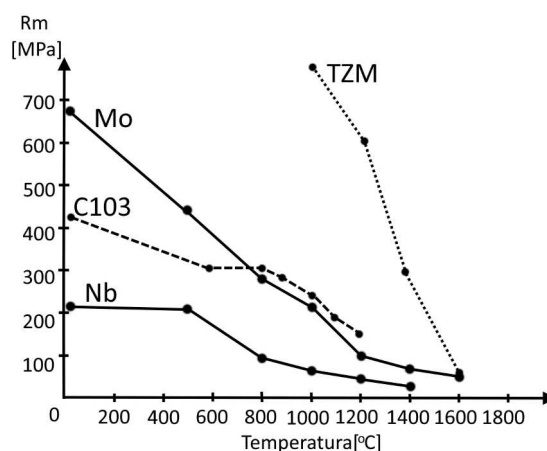
La_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , TiC , HfC , ZrC . Jednorodną mieszaninę proszków poddaje się następnie prasowaniu (CIP) lub prasowaniu z jednoczesnym spiekaniem (HIP lub spiekanie plazmowe) w temperaturze $1800\div 2200^\circ\text{C}$. Najczęściej formuje się materiał spiekowy o gęstości bliskiej teoretycznej w celu zapewnienia najwyższych parametrów wytrzymałościowych. Molibden w postaci nieomieszkiwanej za wyjątkiem elektrod do topienia szkła nie ma znaczącego zastosowania w przemyśle w charakterze materiału konstrukcyjnego, ze względu na niskie parametry wytrzymałościowe i bardzo dużą podatność na korozję tlenową w wysokich temperaturach, spowodowaną brakiem pasywacji powierzchni. Molibdenowe półfabrykaty spiekowe poddaje się obróbce plastycznej na gorąco w temperaturze $1200\div 1500^\circ\text{C}$, z reguły jest to walcowanie, kucie, przeciąganie lub tłoczenie. Końcowym etapem produkcji jest czyszczenie powierzchni poprzez trawienie chemiczne i pakietowanie do standardowych wymiarów handlowych. W przypadku produkcji stopu wysokiej czystości podobnie jak w przypadku niobu wykorzystuje się technikę topienia proszków w piecu elektronowym. W ten sposób produkowane są na przykład katody magnetronowe Mo10Nb (90%Mo-10%Nb), które znalazły zastosowanie do nanoszenia powłok antykorozyjnych na czujnikach styków ITO (tlenków indu i cyny) w ekranach paneli dotykowych [157]. W zastosowaniach konstrukcyjnych stosuje się wyłącznie stopy niobu lub molibdenu (Tab.6).

Na rysunku 4 przedstawiono porównanie zmian wytrzymałości na rozciąganie w funkcji temperatury dla wybranych stopów molibdenu (TZM) i niobu (C103) w odniesieniu do metali nieomieszkiwanych [158,159]. Dodatki stopowe tj. cyrkon i tytan (stop TZM) jak również hafn i tytan (stop C103) znacząco poprawiają wytrzymałość na rozciąganie w/w stopów, aż do temperatury 1300°C . W tak wysokich temperaturach znaczenie mają inne negatywne zjawiska tj. rekrytalizacja i pełzanie.

Zjawisko rekrytalizacji (pierwotnej) polega na rozroście ziarn i „odnowie” struktury krystalicznej metalu co w rezultacie przywraca właściwości materiału, które posiadał przed zgniotem. Rekrytalizacja pierwotna zachodzi przy charakterystycznych wartościach temperatury (w tzw. temperaturze rekrytalizacji T_r). Rozrost ziarn jest uzależniony od wielu czynników tj. temperatury topnienia (T_t) materiału, energii błędu ułożenia (EBU), czystości chemicznej metalu, w tym rodzaju i ilości dodatków stopowych oraz wtrąceń niemetalicznych, jak również od wielkości zmagazynowanej energii odkształcenia po

Tab.6 Zestawienie wybranych stopów molibdenu i niobu oraz ich składu chemicznego [155,158]

Materiał	% [wagowo]														
	Mo	W	Ta	Nb	Re	C	O	Si	K	Y	La	Ce	Ti	Zr	Hf
Mo	99,97														
TZM	osnowa					0,025							0,5	0,08	
TZC	osnowa					0,100							1,2	0,3	
MHC	osnowa					0,080									1,2
ML	osnowa						<0,15				<0,85				
MY	osnowa						<0,12			<0,43		<0,06			
MZ	osnowa						0,43							1,24	
K-Si-Mo	osnowa						<0,07	<0,07	<0,03						
Mo3-9.7Nb	osnowa			<9,7											
Mo10.7Ta	osnowa		10,7												
Mo41-47.5Re	osnowa				<47,5										
Mo10-50W	osnowa	<50													
Nb				99,9											
Nb1Zr				osnowa										1,0	
C-103				osnowa									1,0		10
FS-85		10	28,0	osnowa										1,0	
WC-3009		9		osnowa											30
Nb46.5Ti				osnowa									46,5		



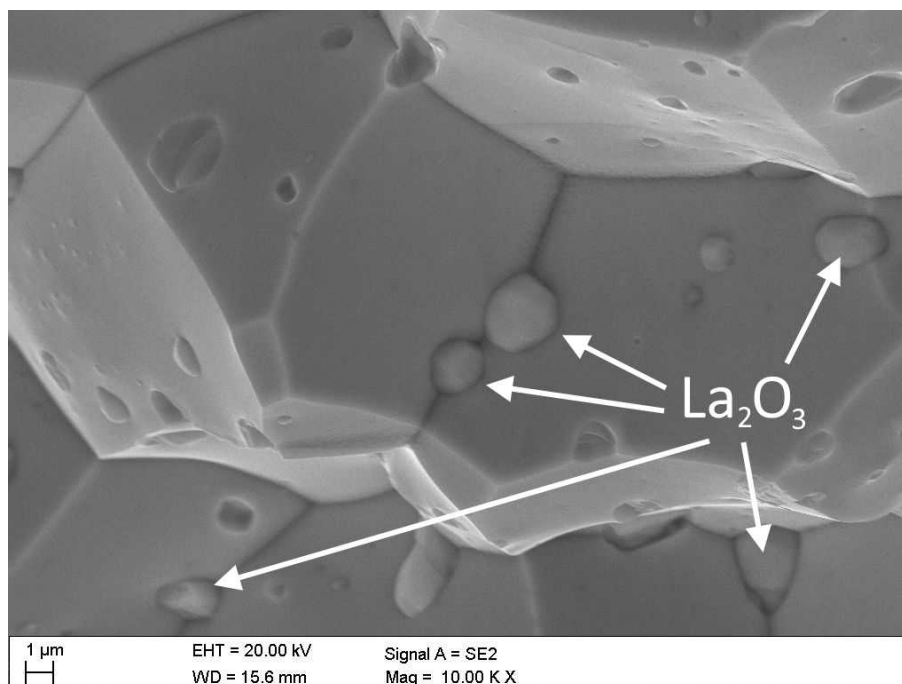
Rys.4 Wykres zmian wartości wytrzymałości na rozciąganie w funkcji temperatury dla wybranych stopów molibdenu i niobu [158, 159]

zgnicie, a także czasu wyżarzania. Dlatego też metale o czystości technicznej 99,95% charakteryzują się niską T_r ustaloną umownie jako $0,4 T_t$. W przypadku stopów metali rozrost i migracja granic ziarn jest hamowana poprzez dodatki innych pierwiastków, pory i wydzielenia dyspersyjne obcych faz, w wyniku czego zjawisko rekrytalizacji wymaga znacznej aktywacji cieplnej i zachodzi w wyższej temperaturze tj. $T_r = 0,3 \div 0,6 T_t$. Dla materiałów kompozytowych o złożonej strukturze wielofazowej temperatura rekrytalizacji

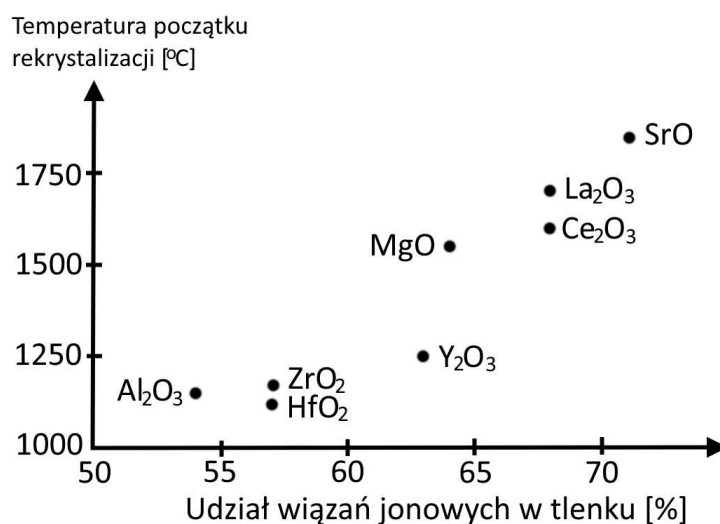
może stanowić nawet $0,8T_t$. Wzrost zmagazynowanej energii odkształcenia w materiale powoduje obniżenie temperatury rekrytalizacji. Czynniki zwiększające ilość zmagazynowanej energii odkształcenia są następujące: zwiększenie stopnia zgniotu i szybkości odkształcania, obniżenie temperatury odkształcania oraz drobnoziarnistość struktury. Rozrost ziarna w wyniku rekrytalizacji prowadzi do poprawy własności plastycznych materiału poprzez obniżenie granicy plastyczności R_e oraz twardości. Jeżeli struktura odkształconego materiału jest niehomogeniczna w wyniku czego istnieje tekstura lub obszary o większym zagęszczeniu niektórych faz to podczas wyżarzania może wystąpić zjawisko tzw. rekrytalizacji wtórnej, które charakteryzuje się szybkim rozrostem tylko niektórych ziarn. W rezultacie ziarna o mniejszej wielkości, których granice posiadają dużą energię powierzchniową zostają zastąpione przez rozrastające się ziarna o niższej energii. W ten sposób możliwe jest wytworzenie w materiale struktury gruboziarnistej, a nawet monokrystalicznej co jest wykorzystywane do produkcji łopatek turbin. Aby kontrolować proces rekrytalizacji w warunkach eksploatacyjnych, w celu zachowania wymaganych własności wytrzymałościowych materiału stosuje się m.in. dodatki stopowe, które mogą tworzyć dyspersyjne fazy po granicach ziarn. Przykładowo dla stopów molibdenu takimi dodatkami są tlenki w tym La_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 skutecznie hamujące rozrost i migrację granic ziaren podnosząc tym samym temperaturę rekrytalizacji (Rys. 5-7) [149,160].

Dla stopów niobu dodatkami stopowymi podnoszącymi temperaturę rekrytalizacji są hafn i tytan. Korzystne jest również wytworzenie w materiale tekstury czyli ziaren o podobnej orientacji co znacząco utrudnia migrację granic ziaren.

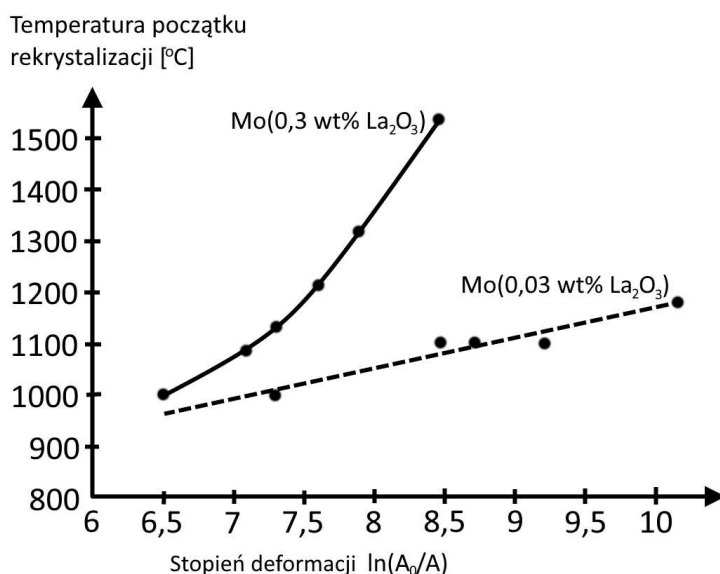
Innym zjawiskiem wpływającym negatywnie na wytrzymałość materiałów w wysokich temperaturach jest pełzanie szczególnie podczas eksploatacji komór spalania silników rakietowych jak również łopatek turbin i komór spalania silników odrzutowych. Pełzanie powoduje odkształcanie materiału przy mniejszych wartościach naprężeń, w porównaniu do tych występujących w temperaturze pokojowej i rośnie wraz ze wzrostem temperatury oraz czasu. Titran i współpracownicy wykazali, że zjawisko pełzania dla stopu niobu C103 jest funkcją stanu naprężeń i wielkości ziarna struktury oraz temperatury [161]. Wykazali, że stop C103 o drobnoziarnistej strukturze szybciej ulega pełzaniu niż ten o dużej wielkości ziaren. Jest to spowodowane najprawdopodobniej mechanizmem odkształcania



Rys.5 Przekrój poprzeczny struktury stopu ML po wygrzewaniu w temperaturze 1700°C (atmosfera wodoru) w czasie 100godzin. Widoczne drobnodispersyjne wydzielenia tlenków lantanu pomiędzy ziarnami molibdenu. Badania własne (SEM).



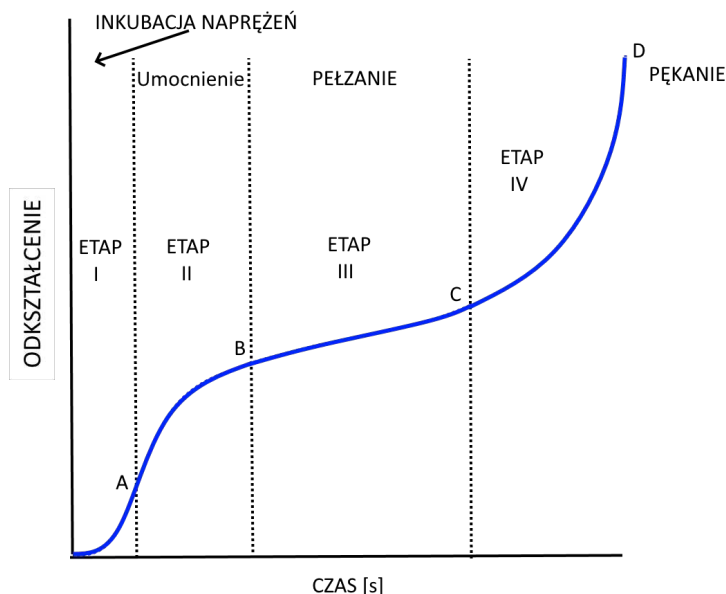
Rys.6 Wpływ rodzaju tlenków i ich udziału w wiąznach jonowych dyspersyjnych faz na temperaturę początku rekrytalizacji stopów molibdenu (dla zawartości objętościowej tlenków 2%) [158]



Rys.7 Porównanie dwóch materiałów na bazie molibdenu z różną ilością dodatku tlenków lantanu i ich wpływ na wzrost temperatury rekrytalizacji w funkcji deformacji (odkształcenia) struktury [158]

w trakcie pełzania gdzie poślizg po granicach ziaren jest tym trudniejszy im ta granica jest większa. Dlatego też niektóre łopatkę turbin silników odrzutowych produkuje się jako monokrystaliczne stosując kontrolowaną rekrytalizację [149,162,163]. Innym sposobem ograniczającym negatywny wpływ pełzania jest modyfikacja struktury materiału poprzez wydzielenie po granicach ziaren trudno rozpuszczalnych faz dyspersyjnych w postaci tlenków lub węglików. Takie fazy mogą skutecznie blokować ruch dyslokacji i proces ich wspinania po granicach ziaren. Na rysunku 8 przedstawiono przykładową krzywą pełzania, którą uzyskuje się po przeprowadzonym badaniu odporności na pełzanie.

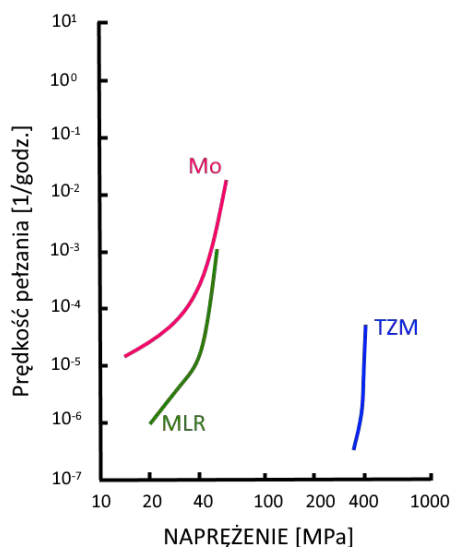
Badanie odporności na pełzanie jest długotrwałe (może potrwać w sposób ciągły nawet kilka lat) i jest prowadzone przy małych prędkościach odkształcenia w stałej, wysokiej temperaturze. Celem badania jest wyznaczenie tzw. granicy pełzania tzn. naprężenia, które w zadanych warunkach i określonym czasie spowoduje wydłużenie próbki o konkretną wartość (dla łopatek turbin po dziesięcioletniej próbie jest to zwykle 0,1% nominalnego wymiaru). Urządzenia na których przeprowadza się testy odporności na pełzanie nazywane są pełzarkami [149]. Dla konstruktorów wykorzystujących metale wysokotopliwe w różnych projektach, odporność na pełzanie w wysokiej temperaturze jest informacją kluczową z punktu widzenia planowanej eksploatacji. Dlatego też informacje



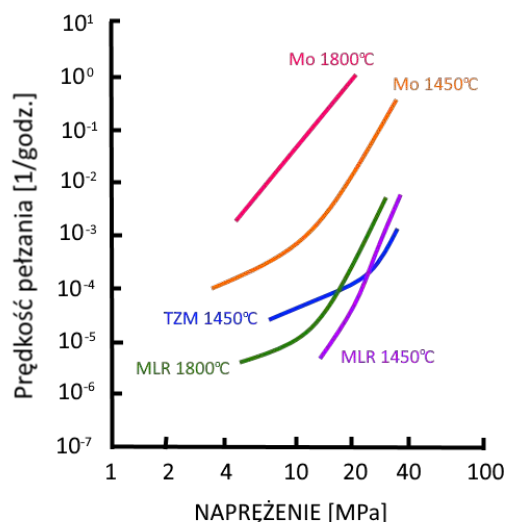
Rys.8 Krzywa pełzania. Zależność procentowej wartości odkształcenia w funkcji czasu [164]

na temat podatności materiału na pełzanie są podawane przez producentów metali wysokotopliwych np. firmę Plansee (Rys.9-11) [157,165].

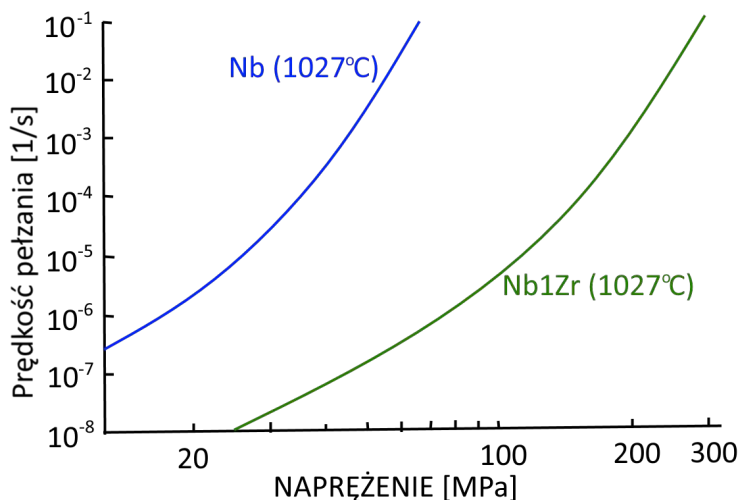
Stopy niobu i molibdenu znajdują zastosowanie m.in. w komorach spalania silników rakietowych oraz jako elementy grzejne w piecach przemysłowych, co jest spowodowane dobrymi parametrami wytrzymałościowymi w wysokich temperaturach, oraz relatywnie niską gęstością (Tab.5) w porównaniu do wolframu, tantalu, renu lub irydu. W przemyśle kosmicznym i lotniczym od lat wykorzystuje się stopy niobu, głównie C103 lub Nb1Zr. Niestety, jak dotąd nie jest możliwe stworzenie stopu niobu który jednocześnie charakteryzowałby się bardzo dobrą wytrzymałością w wysokich temperaturach, odpornością na korozję gazową w tym utlenianie, a także zachowując dobrą obrabialność w trakcie kształtowania. Aby zwiększyć parametry wytrzymałościowe stosuje się dodatki wolframu lub tantalu, natomiast żeby podwyższyć ich odporność korozyjną stosuje się hafn i tytan. Dlatego też planując użycie stopu niobu należy wybrać pomiędzy dobrą wytrzymałością w wysokich temperaturach, odpornością na korozję gazową lub dobrą obrabialnością ułatwiającą wykonanie komponentu w wąskich tolerancjach. Zależność tą zauważył Philips i współpracownicy co zostało przedstawione na wykresie (Rys.12)[89]. Od 1965 roku rozwój niobu i jego stopów został praktycznie zahamowany w wyniku zbyt



Rys.9 Prędkość pełzania w funkcji naprężenia dla różnych materiałów na bazie molibdenu. Zależność dla stałej wartości temperatury 1100°C



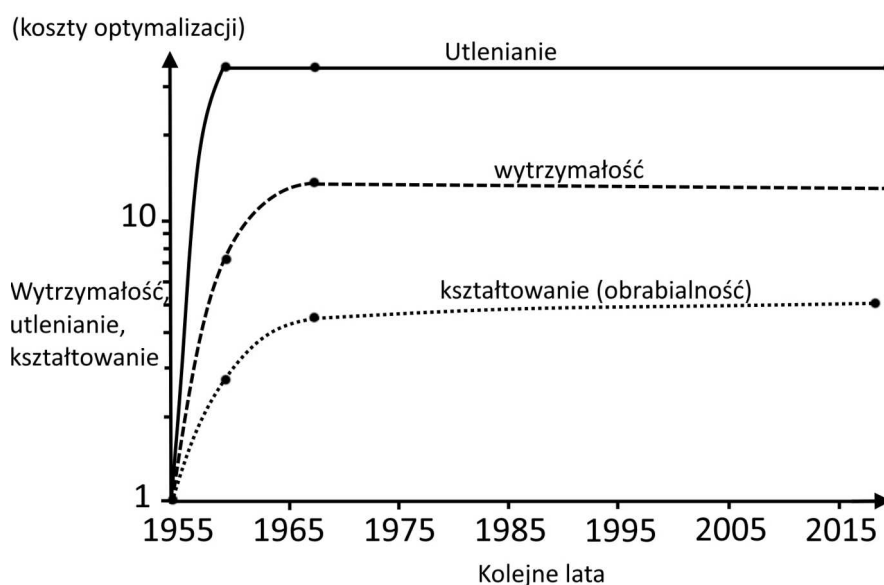
Rys.10 Prędkość pełzania w funkcji naprężenia dla różnych materiałów na bazie molibdenu. Zależność dla różnych wartości temperatur



Rys.11 Porównanie prędkości pełzania czystego niobu i stopu Nb1Zr w funkcji naprężenia. Zależność dla stałej wartości temperatury 1027°C [165]

wysokich kosztów wytworzenia materiałów o lepszych parametrach wytrzymałościowych, odporności korozyjnej czy łatwości obróbki. Dlatego też obecnie dostępne są komercyjnie tylko dwa rodzaje stopów niobu do zastosowań konstrukcyjnych – C103 i Nb1Zr, które cechują się dobrymi parametrami wytrzymałościowymi tj. granicą plastyczności,

wytrzymałością na rozciąganie czy odpornością na pełzanie, w stosunku do kosztów ich wytworzenia. Od kilku lat następuje jednak intensywny rozwój technologii wytwarzania addytywnego w ślad za którymi następuje także rozwój stopów niobu i molibdenu dlatego też przewiduje się, że zostaną opracowane nowe rodzaje materiałów o znacznie lepszych parametrach użytkowych.



Rys.12 Zestawienie kosztów optymalizacji trzech parametrów użytkowych niobu od początku zastosowania w przemyśle. Wytrzymałość i odporność na utlenianie zdefiniowana dla temperatury 1366K w czasie 10 godzin. Nie uwzględniono nowoczesnych technik wytwarzania addytywnego [89]

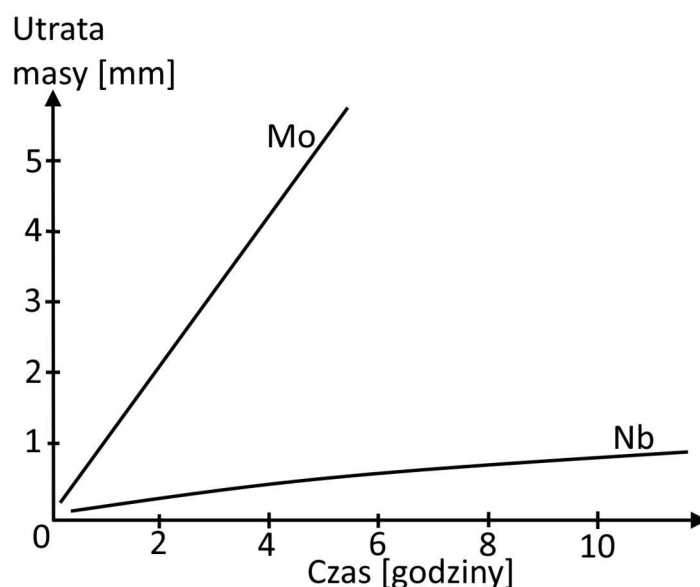
Oprócz technologii kosmicznych i lotniczych stopy niobu znalazły także szerokie zastosowanie w medycynie (implanty) i jubilerstwie (biżuteria) ze względu na dobrą biogodność z organizmem człowieka. Niob jest wykorzystywany również jako składnik cewek nadprzewodzących i superprzewodników czego dowodem jest 600 ton stopu niob-tytan, który został użyty do budowy Wielkiego Zderzacza Hadronów w Szwajcarii [146]. Dzięki niskiej reaktywności w kontakcie z niektórymi metalami w postaci ciekłej tj. Ag, Bi, Cd, Cs, Cu, Ga, Hg, K, Li, Mg, Na i Pb, tygle niobowe wykorzystywane są do produkcji monokryształów metodą Czochralskiego, jak również materiałów polikrystalicznych metodami metalurgicznymi [157]. W urządzeniach do nakładania powłok metodami PVD, zastosowano m.in. tzw łódki lub tygielki niobowe ze względu na ich niską reaktywność

chemiczną. W wyniku przepływu prądu elektrycznego przez tygiel następuje jego rozgrzanie do temperatury umożliwiającej odparowanie materiału powłokowego umieszczonego w formie proszku lub granulatu wewnątrz tygielka [157].

Oдноśnie molibdenu i jego stopów to są one używane jako zamiennik komponentów cyrkonowych w reaktorach jądrowych nowego typu, a także jako osłony termiczne i radiacyjne. W przemyśle samochodowym wykorzystywany jest drut molibdenowy do rozpylania metodami natryskowymi jako powłoka na powierzchniach roboczych pierścieni tłokowych do silników spalinowych. Stop Mo-La₂O₃ (ML) jest stosowany na grzałki lub pojemniki na wsad w piecach przemysłowych, w tym tunelowych pracujących w temperaturze nawet do 1700°C w atmosferze próżni, wodoru lub gazów obojętnych. W przemyśle oświetleniowym stopy ML wykorzystywane są jako materiał drutu wspornikowego żarnika żarówek i promienników ciepła, jako komponent (igła nawojowa) do produkcji żarników-skrętek wolframowych, a także jako wyposażenie specjalne pieców stosowane w formie płyt i tzw „carriersów” do obróbki cieplnej rurek ceramicznych do lamp wyładowczych. W przemyśle szklarskim ze względu na niższą rezystancję wykorzystuje się dwustronnie gwintowane pręty molibdenowe o czystości 99,97%, średnicy 30÷100mm i długości 1500 lub 2000mm przeznaczone do grzania rezystancyjnego wsadu piecowego z ciekłego szkła.

W ostatnich latach firma Plansee wprowadziła do oferty grzałki molibdenowe z dodatkiem cyrkonu (1,25%) i tlenków cyrkonu ZrO₂ (1,70%), które charakteryzują się dobrą przewodnością elektryczną zachowując jednocześnie wyższą wytrzymałością na pełzanie i odporność korozyjną w porównaniu do właściwości czystego molibdenu. Pozostałe metaliczne wyposażenie pieców do topienia szkła tj. mieszalniki, rynny i elementy zabudowy wykonuje się ze stopu TZM, często stosując na ich powierzchni dodatkową powłokę antykorozyjną na bazie krzemków nanoszoną metodami natryskowymi [157]. Ze stopu TZM produkuje się także mocno obciążone komponenty pieców do obróbki cieplnej i ciepłno-chemicznej tj. ruszty, osłony termiczne, kosze i prowadnice.

Główną przeszkodą w szerszym stosowaniu molibdenu i jego stopów jest ich niska odporność na utlenianie w wysokich temperaturach, która jest znacznie niższa nawet od odporności na utlenianie dla niobu (Rys.13) [158].



Rys.13 Wykres odporności na utlenianie molibdenu i niobu w funkcji czasu w temp. 1100°C [158].

2.2.1 Odporność molibdenu i niobu na korozję tlenową

Ważnym zagadnieniem z punktu widzenia tezy niniejszej rozprawy doktorskiej jest zjawisko utleniania niobu i molibdenu zwłaszcza w wysokich temperaturach, ponieważ proces oksydacji jest zjawiskiem korozyjnym, w którym reagent w postaci tlenu oddziałuje z powierzchnią materiału zmieniając jego strukturę i własności. Korozja tlenowa związana jest z transportem masy (jonów/atomów tlenu i tlenków materiału podłoża) dlatego najskuteczniejszym sposobem jej zapobiegania jest wytworzenie stabilnej bariery dyfuzyjnej w warstwie wierzchniej materiału, która zatrzyma lub bardzo spowolni ruch atomów w kierunku podłoża.

Proces utleniania metali ma różną dynamikę w zależności od stężenia tlenu, temperatury, czasu oddziaływania atmosfery tlenowej, jak również własności fizyko-chemicznych metali. Niedomieszkowane metale grupy przejściowej tj. W, Mo, Ta i Nb nie są odporne na oksydację w temperaturach powyżej 600°C, a najbardziej narażony na ten rodzaj korozji jest molibden [166-174]. Powstające na powierzchni tlenki nie są stabilne w podwyższonych temperaturach ze względu na stosunkowo niską temperaturę parowania. Ulegają zatem sublimacji nie tworząc na powierzchni bariery dyfuzyjnej. Proces oksydacji metali przebiega według poniższego wzoru (1) [170]:



gdzie:

Me – metal

A,B – liczba atomów uczestniczących w reakcji

W celu obliczenia ubytku masy w testach korozyjnych utleniania stosowana jest następująca zależność (2) [170]:

$$Z = \frac{(dm/A)}{dt} \quad (2)$$

gdzie:

Z – ubytek/przyrost masy metalowej próbki w wyniku utleniania [mg/cm²]

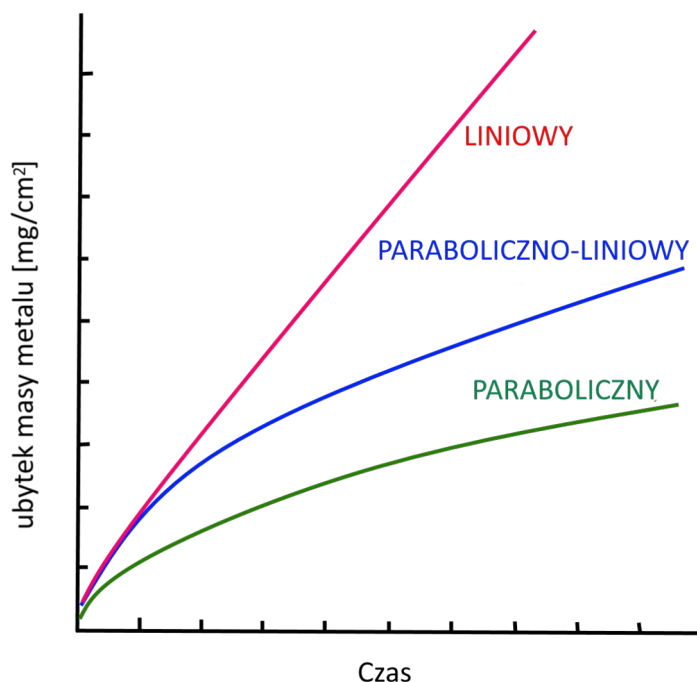
dm – ilość tlenu zużytego w reakcji utleniania [mg] (lub ubytek masy metalu [mg])

A – pole powierzchni metalu nad którym zachodzi utlenianie [cm²]

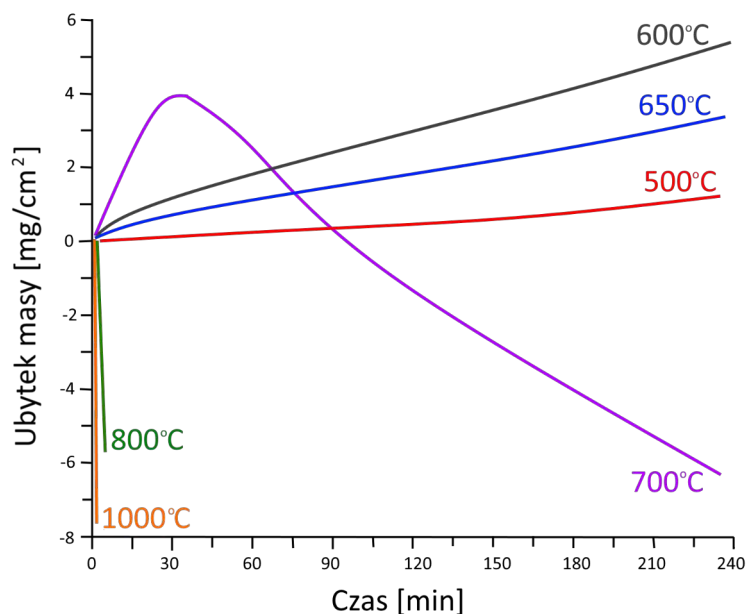
dt – czas w którym zachodziła obserwowana reakcja utleniania [min]

W zależności od kinetyki ubytku masy powierzchni metalu poddanego oksydacji, wartość „Z” można przedstawić w formie trzech różnych krzywych utleniania co zostało pokazane na wykresie Rys.14.

W przypadku braku pasywacji powierzchni metalu w wyniku utleniania mamy do czynienia z charakterystyką liniową. Powierzchnia metalu nie jest chroniona, a ubytek masy ma charakter stały – liniowy. Jest to charakterystyczne na przykład dla molibdenu w temperaturze powyżej 790°C (Rys.15). Jeśli w trakcie oksydacji powierzchnia metalu ulega częściowej pasywacji (na przykład w określonym zakresie temperatury) krzywa utleniania przyjmuje charakter paraboliczno-liniowy, natomiast paraboliczny charakter krzywej jest przypisany do pełnej pasywacji powierzchni, co oznacza znaczne spowolnienie, a w rezultacie nawet całkowite zatrzymanie procesu korozji tlenowej. Proces utleniania dla niobu i molibdenu przebiega odmiennie co wynika m.in. z różnej zdolności do tworzenia stabilnych tlenków na powierzchni przeciwdziałających korozji.



Rys. 14 Przykład krzywych utleniania metali [170]



Rys.15. Zmiana masy molibdenu w trakcie utleniania na powietrzu dla zadanych temperatur [167]

Dla molibdenu jest to tlenek MoO_3 o temperaturze topnienia T_t i sublimacji T_s odpowiednio 802 i 1155°C, podczas gdy dla różnych odmian tlenku niobu 1940, 1901 i 1512°C dla odpowiednio NbO , NbO_2 i Nb_2O_5 [175].

Dla molibdenu proces utleniania zachodzi w trzech następujących po sobie etapach [140].

1. Formowanie na powierzchni molibdenu ditlenku molibdenu MoO_2 wg reakcji (3):



Prędkość formowania się ditlenku molibdenu zależy od procesu dyfuzji, czyli od czasu oddziaływania, temperatury i różnicy stężeń tlenu w atmosferze i warstwie wierzchniej molibdenu.

2. Dalsze utlenianie tlenku MoO_2 do tritlenku MoO_3 wg reakcji (4):



Proces formowania się tritlenku molibdenu zachodzi po granicach ziaren struktury warstwy wierzchniej. Następuje przebudowa sieci krystalicznej tlenku z jednoskośnej (MoO_2) na rombową (MoO_3) [172].

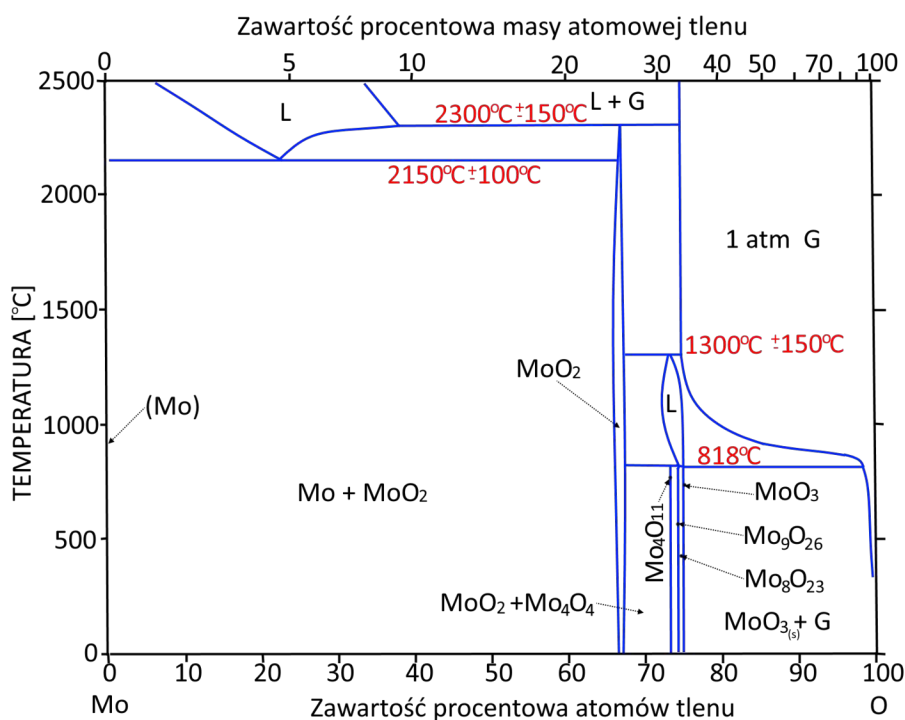
3. Sublimacja tlenku MoO_3 wg reakcji (5):



Sublimacja tritlenku molibdenu zachodzi również po granicach ziaren struktury, przy czym nie ma wpływu na ilość atomów metalu biorących udział w reakcji utleniania. Na tym etapie tritlenek MoO_3 o rombowym układzie sieci krystalicznej ulega sublimacji przekształcając się wcześniej do niestabilnej formy sieci sześcienniej [172].

Na rysunku 16 przedstawiono diagram równowagi fazowej molibden-tlen, na którym można zidentyfikować rodzaje tlenków molibdenu powstających dla odpowiednich wartości stężeń.

Proces utleniania molibdenu (zmiana wartości masy w funkcji czasu) został przedstawiony graficznie na Rys. 15. Dla temperatury powyżej 700°C proces utleniania molibdenu przy zawartości tlenu 21% (powietrze) przebiega bardzo intensywnie w charakterystyce liniowej. W temperaturach poniżej 700°C kinetyka utleniania molibdenu przyjmuje charakter paraboliczno-liniowy.



Rys.16 Układ fazowy molibden-tlen [172,173]

Dla niobu proces utleniania zachodzi w trzech etapach [170].

1. Formowanie roztworu tlenu w niobie w warstwie wierzchniej metalu zgodnie ze wzorem:

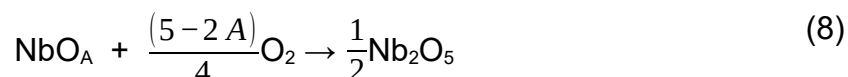


2. Dalsze utlenianie prowadzi do powstania ditlenku niobu zgodnie z poniższym wzorem:

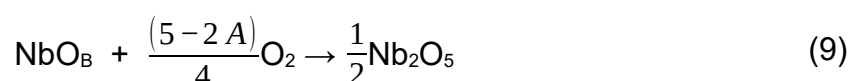


W wyniku tego procesu nie zmienia się masa niobu ze względu na przemianę struktury sieci krystalicznej [170].

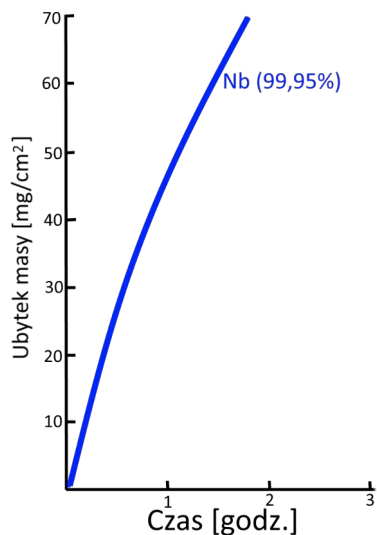
3. Poprzez dalsze utlenianie zaczynają zarodkować po granicach ziaren struktury nowych tlenków typu Nb_2O_5 zgodnie z reakcją (8) .



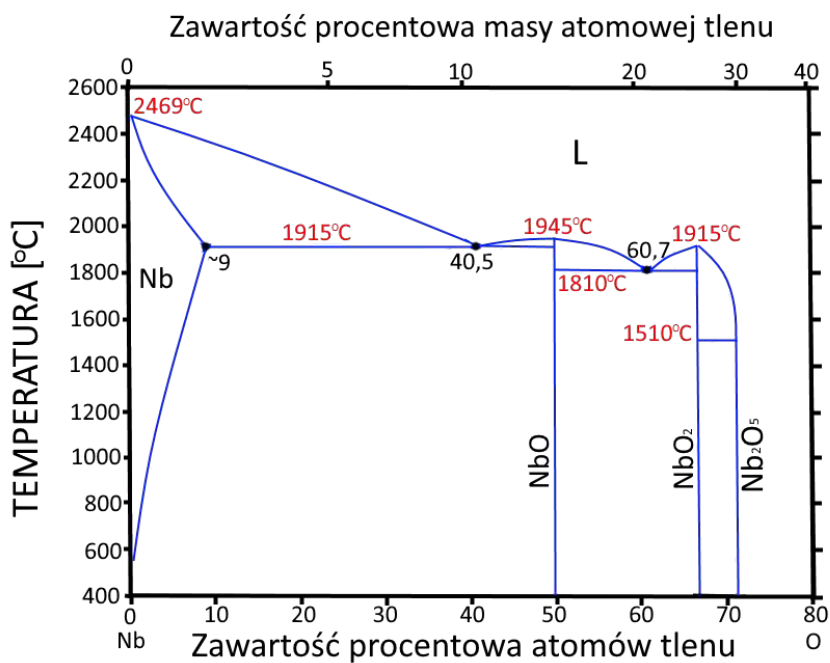
Równocześnie powstają tlenki typu Nb_2O_5 ze struktur tlenkowych NbO_B (etap 2) (9) .



Utlenianie niobu w zakresie temperatury $400\div 850^\circ C$ jest intensywniejsze niż w przedziale $850\div 1700^\circ C$. Jest to spowodowane nieuszczelnością powstających faz NbO i NbO_2 , które nie tworzą skutecznej bariery dla ruchu atomów tlenu. Po kilkugodzinnym wygrzewaniu w temperaturze powyżej $850^\circ C$ powstają monokryształy tlenków Nb_2O_5 , które krystalizują na utlenionej powierzchni. Struktury Nb_2O_5 mają tendencję do zarodkowania również w porach i mikroszczelinach na powierzchni materiału powodując efekt uszczelnienia i spowolnienia dalszego utleniania. Zjawisko to jest efektywniejsze w temperaturze powyżej $1000^\circ C$, gdzie proces krystalizacji faz Nb_2O_5 ulega przyspieszeniu [228]. Zarodkowanie struktur Nb_2O_5 i przebudowa tlenków NbO i NbO_2 do postaci Nb_2O_5 powoduje jednak wzrost kruchości warstewki tlenkowej, co może powodować wzrost naprężeń, pęknięcia, a w rezultacie jej rozszczelnienie [176]. Kinetyka procesu utleniania niobu przyjmuje charakter paraboliczny. Jest to rezultat częściowej pasywacji powierzchni niobu tlenkami Nb_2O_5 , co jak wspomniano powyżej hamuje ubytek masy niobu spowodowany korozją tlenową (Rys. 17). Na rysunku 18 pokazano układ równowagi fazowej niob-tlen, na którym można zaobserwować rodzaje tlenków niobu powstających dla odpowiednich stężeń tlenu.



Rys.17.Zmiana masy niobu w trakcie utleniania na powietrzu w temperaturze 1100°C [168]



Rys. 18 Układ fazowy niob-tlen [173]

2.3 Metody modyfikacji warstwy wierzchniej molibdenu i niobu

Własności warstwy wierzchniej materiałów metalowych mogą być modyfikowane za pomocą szerokiego spektrum technik, w tym przede wszystkim stosowanych w zakresie inżynierii powierzchni.

Wybór metody zależy od wielu czynników w tym:

- środowiskowych, w których użytkowany jest komponent tj. korozyjność, obniżona lub podwyższona temperatura, rodzaj i wartość obciążeń mechanicznych, wilgotność, zasolenie i inne,
- własności fizyko-chemicznych materiału poddanego obróbce tj. temperatura topnienia, przewodność cieplna, rozszerzalność i emisyjność cieplna, reaktywność chemiczna,
- rozmiaru komponentu i wymaganych tolerancji wymiarowych,
- zakładanych kosztów eksploatacji, norm jakościowych, BHP, ekologii, itp.

Metale takie jak wolfram, tantal, molibden i niob ze względu na wysoką temperaturę topnienia w postaci stopów stosowane są jako materiały konstrukcyjne lub do produkowania komponentów o specjalnym przeznaczeniu. Dlatego też większość technik modyfikacji warstwy wierzchniej tych metali ma na celu zwiększenie ich odporności korozyjnej, żarowytrzymałości i żaroodporności, a rzadziej poprawianie na przykład własności mechanicznych lub walorów estetycznych. Do najczęściej stosowanych technik modyfikacji lub wytwarzania warstwy wierzchniej w zastosowaniach wysokotemperaturowych należą metody CVD, PVD, natryskiwanie i napawanie cieplne oraz obróbki cieplno-chemiczne (w tym tzw. pack cementation) i galwaniczne [177-188]. Ze względu na małą skalę ingerencji w strukturę warstwy wierzchniej, bardzo rzadko stosuje się techniki implantacji jonów, epitaksji z fazy ciekłej lub gazowej czy fotolitografii. Powłoki i warstwy krzemkowe można wytwarzać metodami [189-206]:

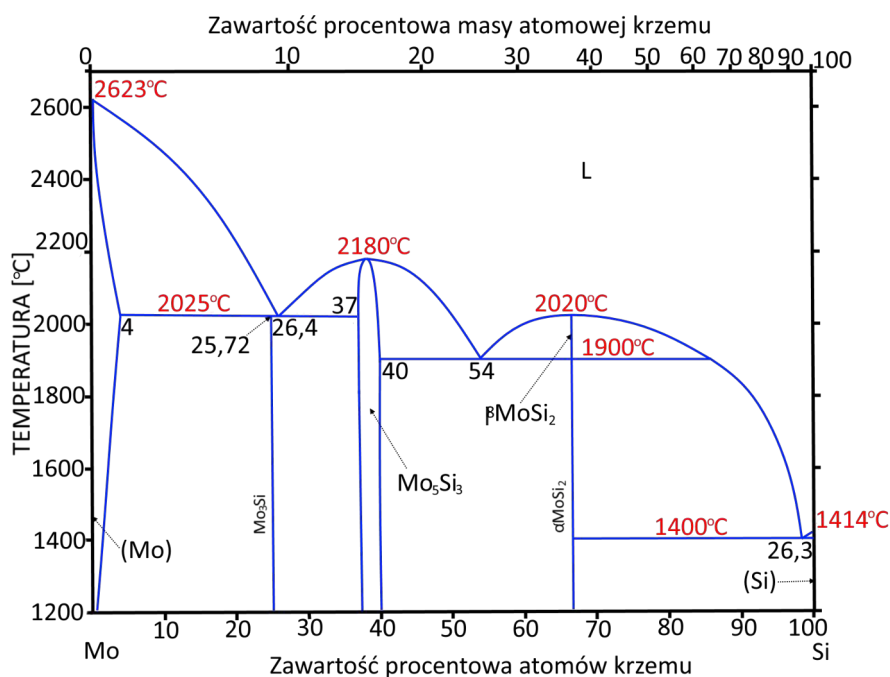
- obróbki cieplno-chemicznej (kontaktowo-gazową z ang. Pack Cementation lub jej odmianą Halicide Activated Pack Cementation - HAPC),

- wygrzewania w stopionych solach,
- zanurzeniowo w ciekłym krzemie,
- spiekania powłoki proszkowej (z ang. tzw. slurry process),
- napawania łukiem plazmowym lub laserem,
- metodami natrysku plazmowego,
- CVD lub CVI (z ang. Chemical Vapour Infiltration).

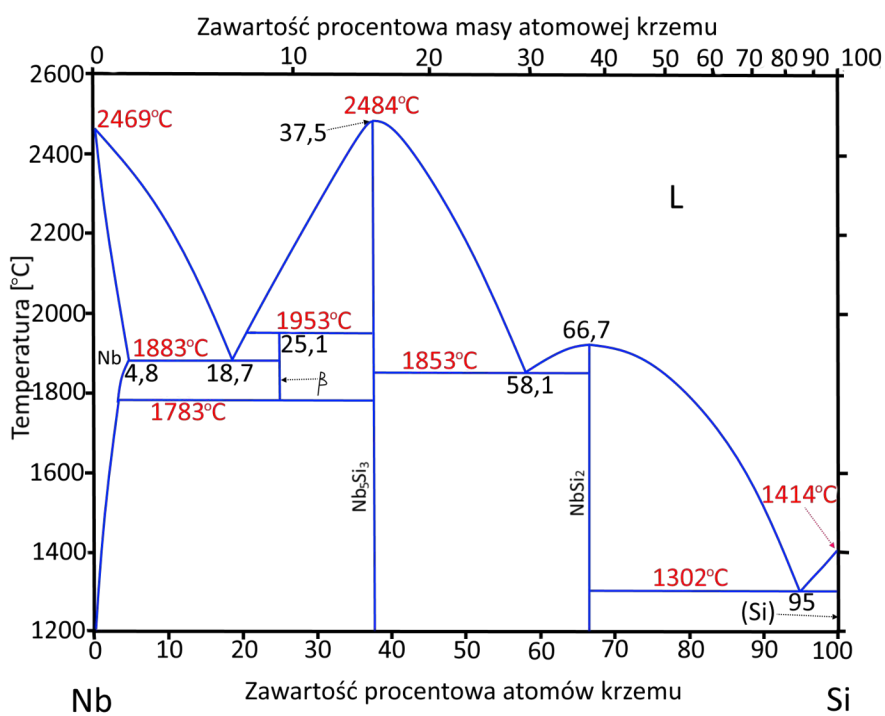
Ze względu na wybraną w niniejszej pracy metodę modyfikacji warstwy wierzchniej, szerszego omówienia wymagają techniki obróbki ciepłno-chemicznej, polegającej na wytwarzaniu warstw krzemowych na podłożach metali wysokotopliwych. Warstwy krzemkowe charakteryzują się bardzo wysoką odpornością na utlenianie (wyższą niż alumidkowe) w temperaturach nawet do 1600°C [189,190,198,207-219]. Pomysł modyfikowania warstw wierzchnich krzemem zakłada utworzenie struktur krzemkowych bazujących na atomach metalu podłoża, które mogą być domieszkowane ceramiką na bazie węglików, azotków, borków i tlenków innych metali.

W przypadku krzemków molibdenu oraz niobu powstają różne typy stechiometrii w zależności od stężenia w warstwie wierzchniej atomów krzemu i wartości temperatury. Szczegółowe typy faz powstających podczas krzemowania molibdenu i niobu przedstawiono obrazowo na diagramach (Rys.19,20) [173]. Jak wynika z układów równowagi fazowej (Rys.19,20), dla wartości stężeń krzemu powyżej 65% dominują krzemki MoSi_2 (tetragonalna αMoSi_2 i powyżej 1900°C heksagonalna βMoSi_2) oraz heksagonalna NbSi_2 [198,220]. Powyższe struktury są najczęściej wytwarzane w warstwach krzemkowych [189-219].

Powłoki zabezpieczające przed korozją w tym tlenową, muszą tworzyć szczelną barierę dyfuzyjną w celu ograniczenia lub zatrzymania transportu masy w obu kierunkach od i do podłoża. Grubość powłoki wyznacza się empirycznie w zależności od jej rodzaju i warunków korozyjnych. Powłoki o wysokiej czystości (99,99%) i grubości od kilku do kilkunastu mikrometrów, wytworzone z metali szlachetnych takich jak platyna i iryd zapewniają skuteczną barierę dyfuzyjną zabezpieczającą przez wysokotemperaturowym utlenianiem. Metale te są odporne na oddziaływanie tlenu i nie tworzą z nim żadnych związków chemicznych.

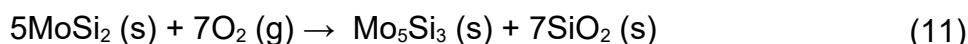
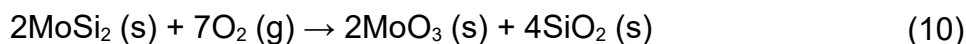


Rys.19 Układ fazowy molibden krzem [173]

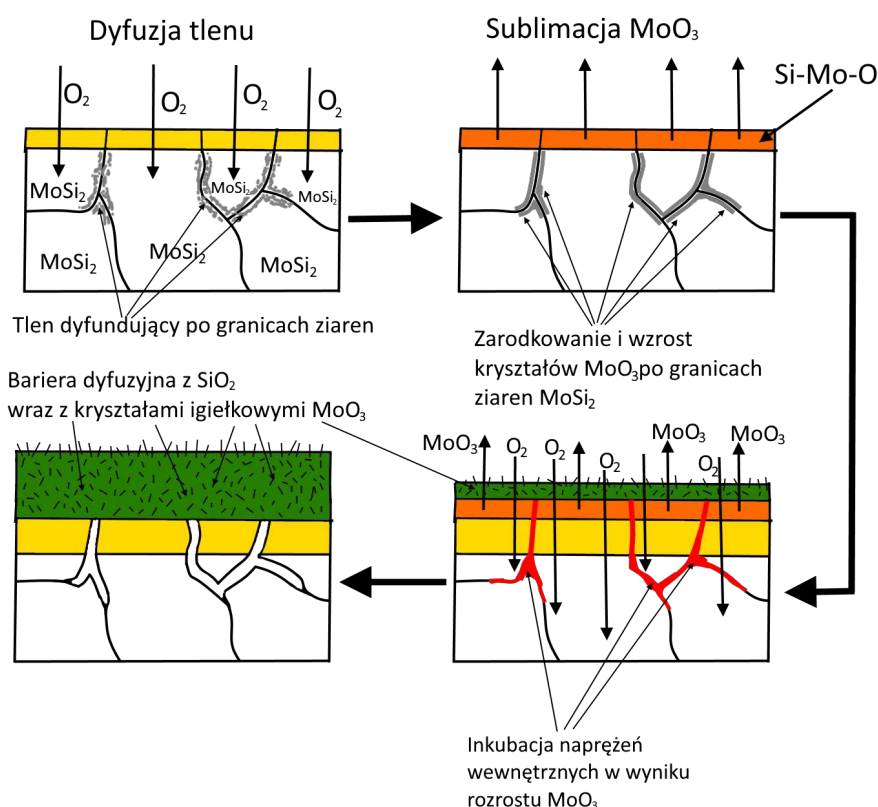


Rys.20 Układ fazowy niob krzem [173]

W przypadku warstw krzemkowych o grubości powyżej 30µm uzyskuje się odporność przed oksydacją w temperaturze wyższej niż 1000°C, co jest spowodowane utworzeniem na powierzchni warstwy szczelnej bariery dyfuzyjnej w postaci SiO₂. W zależności od zakresu temperatury utlenianie MoSi₂ może zachodzić w dwóch wariantach [220,221]:



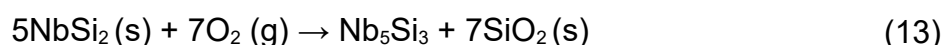
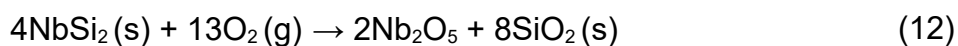
Dla temperatury do 500°C zachodzi reakcja (10). Powierzchnia warstwy krzemkowej MoSi₂ nie jest w tym przypadku skutecznie chroniona przed utlenianiem w wyniku tzw. procesu pestingu, który powoduje powstawanie kryształów igiełkowych tlenku MoO₃ na granicach ziaren MoSi₂, a w szczególności w pęknięciach między nimi (Rys.21) [220-223].



Rys.21 Schemat utleniania MoSi₂ w temperaturze 400-600°C (tzw. pesting oxidation)

Kryształy MoO_3 w temperaturze poniżej 500°C nie ulegają łatwo sublimacji i osłabiają warstwę wierzchnią utrudniając znacznie utworzenie warstewki pasywnej SiO_2 . Dodatkowo MoSi_2 jest w tej temperaturze kruchy, a powstające kryształy MoO_3 po granicach ziaren MoSi_2 zwiększają swoją objętość i sprzyjają rozwojowi pęknięć w krzemkowej warstwie wierzchniej [222,223].

Po przekroczeniu temperatury 600°C proces utleniania warstwy wierzchniej MoSi_2 zaczyna zachodzić zgodnie z reakcją (11) a jego znaczenie rośnie wraz z temperaturą. W rezultacie prowadzi to do powstania w temperaturze 1000°C szczelnej bariery dyfuzyjnej SiO_2 bez kryształów igiełkowych MoO_3 , gdyż ulegają one całkowitej sublimacji ułatwiając dyfuzję tlenu do powierzchni krzemkowej. Dzięki temu powstające fazy SiO_2 tworzą zwartą warstwę, która stanowi skuteczną ochronę przed utlenianiem aż do temperatury 1600°C . Po cyklicznym wygrzewaniu w atmosferze tlenowej przez łączny czas 700 godzin w temperaturze 1600°C na powierzchni warstwy krzemkowej powstaje dodatkowo krzemek molibdenu Mo_5Si_3 , który tworzy się w wyniku zubożenia warstwy wierzchniej MoSi_2 w krzem. Związek Mo_5Si_3 jest stabilny aż do temperatury 2180°C [223]. Oksydacja NbSi_2 przebiega zgodnie z poniższymi reakcjami [200,201]:



W temperaturze do 1000°C reakcja (12) powoduje efekt pestingu związanego z jednoczesnym powstawaniem faz tlenkowych SiO_2 i Nb_2O_5 zarówno na powierzchni jak i w porach i mikropęknięciach warstwy NbSi_2 . To z kolei prowadzi podobnie jak w przypadku MoSi_2 do wzrostu objętości powstających tlenków i tym samym naprężeń w mikropęknięciach warstwy krzemkowej co utrudnia wytworzenie jednolitej warstewki SiO_2 , pasywację powierzchni i powoduje powiększenie istniejących pęknięć. Ze względu na dużą stabilność tlenku Nb_2O_5 i brak jego sublimacji w do 1500°C utlenianie struktury NbSi_2 zachodzi zgodnie z reakcją (12) ponieważ efekt pestingu nie występuje, a warstwa pasywna SiO_2 może skutecznie się formować [224,225]. Podobnie jak struktura Mo_5Si_3 , również związek chemiczny Nb_5Si_3 powstaje bardzo powoli w wyniku wielogodzinnej oksydacji w temperaturach powyżej 1300°C (13). Jest to najprawdopodobniej

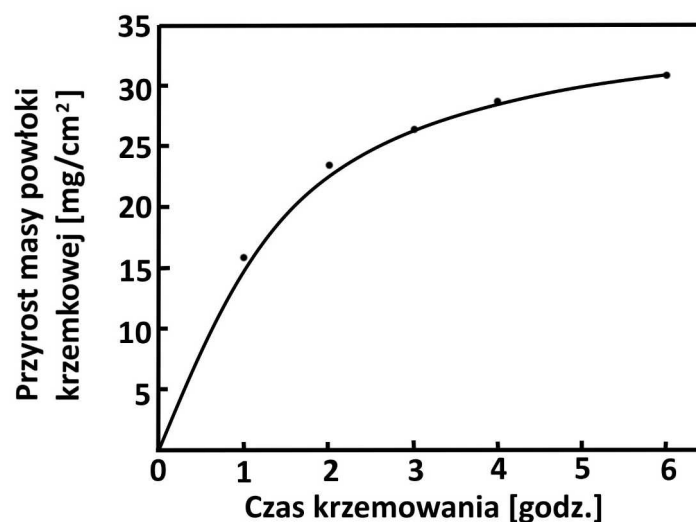
spowodowane ograniczeniem możliwości dyfuzji atomów krzemu w nowo utworzonej warstwie SiO₂ [198,225,226]. Metoda krzemowania pack cementation zachodzi w wysokiej temperaturze w zakresie 1000÷1200°C. Najczęściej stosowany jest proszek czystego krzemu lub węgla krzemu SiC, który miesza się dodatkowo z proszkiem korundowym (pełniącym funkcję wypełniacza). Proszek ten jest źródłem krzemu dla wytwarzanej warstwy krzemkowej.

W metodzie HAPC nośnikami atomów krzemu są halogenki alkaliczne metali np. NaF zawierające najczęściej jony fluoru lub chloru, które pozwalają na transformację krzemu do postaci lotnej SiF_x. Dzięki temu przy wysokim stężeniu par fluorków krzemu w temperaturze 1000÷1200°C, możliwe jest transportowanie atomów krzemu do powierzchni modyfikowanego podłoża (na przykład niobowego) (Rys.22). Proces HAPC przebiega jednakowo dla molibdenu i niobu (oznaczonych jako Me) według poniższych reakcji chemicznych (5-8) oraz jest napędzany przez dyfuzję reaktywną [190,227].

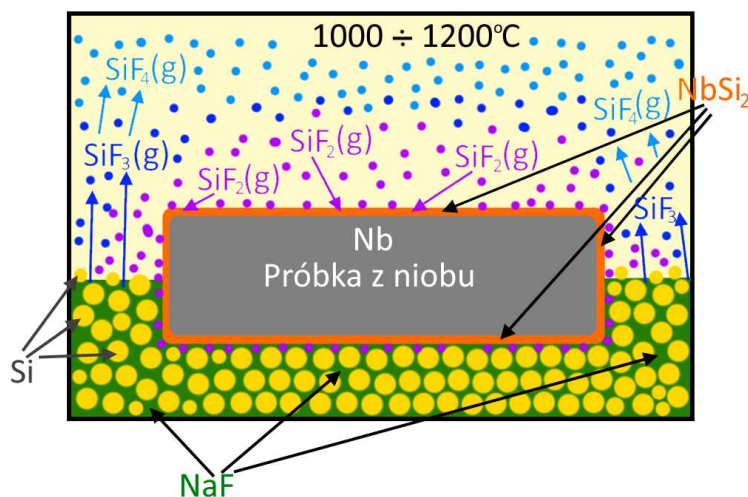


W pierwszej kolejności na metalicznym podłożu powstaje krzemek typu Me₅Si₃ (16) ponieważ posiada mniejszą entalpię tworzenia niż krzemek MeSi₂. Przykładowo dla krzemków niobu entalpia tworzenia związku Nb₅Si₃ jest równa -516,8kJ/mol i jest niższa od entalpii tworzenia dla NbSi₂ odpowiednio -161kJ/mol. Następnie krzemek Me₅Si₃ reaguje z krzemem tworząc związek MeSi₂, który tworzy typową strukturę warstwy krzemkowej (17). Kolejne atomy krzemu dyfundują przez nowo utworzoną warstwę MeSi₂ i po dotarciu do podłoża tworzą kolejne związki zgodnie z reakcją (7) a następnie (8). Proces dyfuzji atomów krzemu do metalicznego podłoża jest tym trudniejszy im większą grubość osiąga warstwa krzemkowa. Dlatego też krzywa przyrostu masy warstwy krzemkowej w funkcji czasu krzemowania przyjmuje charakter paraboliczny na co zwrócił uwagę Xiao i współpracownicy (Rys. 23) [227].

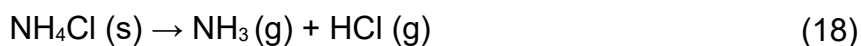
W innej metodzie tj. pack cementation jako gaz nośny dla krzemu stosuje się chlorek amonu NH_4Cl [159]. Ten proces krzemowania jest bardziej skomplikowany od strony chemicznej niż technologia HAPC i zachodzi zgodnie z poniższymi reakcjami (18-28).

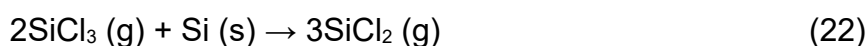
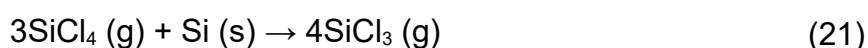
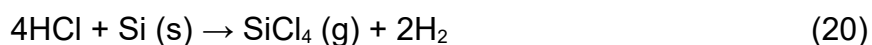


Rys.23 Krzywa przyrostu masy warstwy krzemkowej w zależności od czasu krzemowania metodą pack cementation



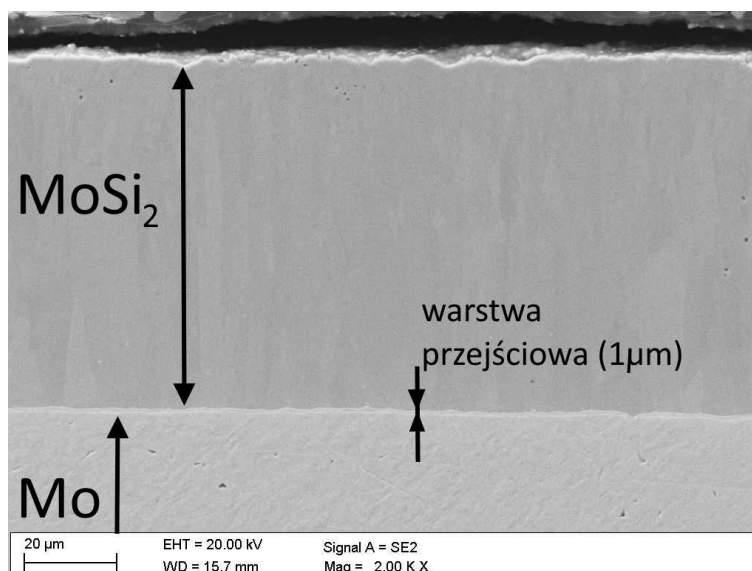
Rys.22 Schemat procesu krzemowania metodą HAPC na przykładzie niobu [214]





Kiedy temperatura procesu przekroczy 350°C chlorek amonu dysocjuje na pary amoniaku i kwasu solnego (18). Wraz ze wzrostem temperatury rośnie ciśnienie gazów prowadząc do dysocjacji amoniaku (19). W dalszej kolejności pary kwasu solnego reagują z proszkiem krzemu co w rezultacie powoduje powstanie lotnych związków czterochloru krzemu i wodoru (20). Czterochlorek krzemu reaguje następnie z krzemem redukując się do niższej stechiometrii i finalnie doprowadzając do powstania chlorku krzemu (21-22). Pary wodoru i chloru łączą się tworząc ponownie pary kwasu solnego (24), który reaguje z materiałem podłoża (np. Mo lub Nb) trawiąc jego powierzchnię i ułatwiając dyfuzję atomów krzemu w warstwę wierzchnią (25-26). Dzięki temu przyspiesza proces powstawania struktur krzemkowych z materiałem podłoża, na przykład NbSi₂ (27,28) [190]. Należy pamiętać, że krzemowanie metodami pack cementation wymaga zastosowania wysokiej temperatury i toksycznych substancji takich jak fluorki i chlorki. Z tego też powodu proces ten należy przeprowadzać w hermetycznych komorach. Grubość wytwarzanych warstw krzemkowych można regulować w zakresie od kilku do kilkuset mikronów. Warstwy o grubości powyżej 100µm w wyniku dużych naprężeń występujących w strukturze oraz kruchości łatwo ulegają uszkodzeniom mechanicznym. Pojawiają się charakterystyczne pęknięcia w warstwie, które również zidentyfikowano na badanych w pracy próbkach. Dopiero w temperaturze powyżej 1000°C krzemki niobu lub molibdenu stają się plastyczne wypełniając szczeliny i pory. Warstwy krzemkowe wytworzone techniką pack cementation tworzą w strukturze materiału bardzo cienką o grubości 0,5÷1,5µm strefę przejściową co jest widoczne na przekroju poprzecznym próbki (Rys.24).

Grubsza strefa dyfuzyjna o łagodnym spadku twardości w kierunku podłoża może wpłynąć korzystnie na zmniejszenie gradientu naprężeń między warstwą krzemkową i podłożem metalicznym ograniczając tym samym ryzyko delaminacji.



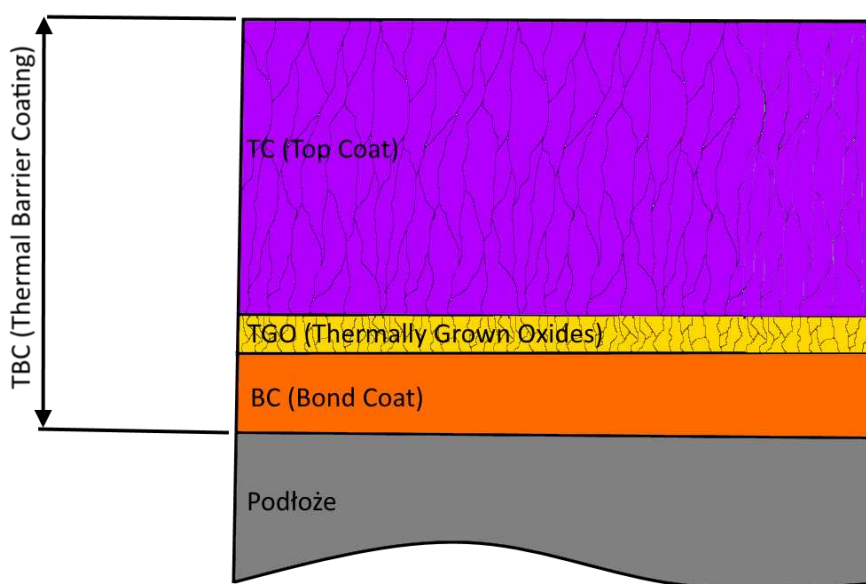
Rys.24 Przekrój poprzeczny warstwy krzemkowej MoSi_2 na molibdenie. SEM (badania własne)

W celu wytworzenia powłok kompozytowych o złożonej strukturze posiadających fazy krzemkowe, stosowane są dodatkowo inne metody modyfikacji lub wytwarzania warstwy wierzchniej. W rezultacie powstają powłoki typu Thermal Barrier Coating (TBC) o ściśle określonej, warstwowej strukturze (Rys.25).

Pierwszą warstwą zaczynając od podłoża jest tzw. Bond-Coat (BC), która jest cienką, metaliczną strefą pośrednią między podłożem i dalszą warstwą znaną jako Thermal Growing Oxides (TGO)(Rys.25). Dla odpowiedniego stopu strefa BC może być zbudowana ze struktur NiCrAlY , NiCoCrAlY lub aluminidów niklu i platyny. Warstewka BC ma grubość od kilku do kilkudziesięciu mikronów i jej zadaniem jest ochrona podłoża przed oksydacją, oraz innymi rodzajami korozji, zmniejszenie naprężeń między warstwą TGO i podłożem, a także poprawa adhezji powłoki do podłoża.

Warstwa TGO jest wytworzona (lub tworzy się w trakcie wysokotemperaturowej oksydacji) w celu wygenerowania bariery dyfuzyjnej dla atomów tlenu pełniąc w pewnym stopniu również barierę chemiczną. Strefa o grubości od kilku do kilkunastu mikronów ma budowę kolumnową, co wynika ze sposobu krystalizacji z powłoki BC. Strefa TGO składa się

z tlenków krystalizujących z metali zawartych w obszarze BC i najczęściej są to Ni, Al, Cr. Ostatnia warstwa (wierzchnia) to tzw. „top coat” (TC). Grubość strefy TC jest największa w powłoce TBC i zawiera się w przedziale od kilkudziesięciu mikrometrów do kilku milimetrów. Top Coat jest przeważnie strukturą ceramiczną, której zadaniem jest izolacja termiczna, jak również ochrona przed korozją w tym oksydacją. Materiałem stosowanym na strefy TC jest często ditlenek cyrkonu stabilizowany tlenkami itru, a w ostatnich latach również $Gd_2Zr_2O_7$ [228] .



Rys.25 Schemat budowy powłoki TBC.

Projektowanie i wytwarzanie powłok typu TBC zależy w dużej mierze od środowiska i warunków pracy pokrywanego komponentu. Warstwy krzemkowe są stosowane również w powłokach TBC, gdzie ze względu na swoje właściwości i kolumnową budowę pełnią najczęściej funkcję strefy TGO lub TC [176-228].

Znane są także inne zastosowania warstw krzemkowych, które pozwalają na wytworzenie na przykład powłok hybrydowych tj. krzemkowo-alumidkowych [235-238], krzemkowo-metalicznych [73], krzemkowo-borkowych [176,219,239] i krzemkowo-cyrkonowych [240-242]. Wytworzenie różnych faz w strukturze krzemkowej pozwala na poprawę własności mechanicznych powłoki, odporności na korozję gazową, a także usprawnia proces krzemowania. Dla przykładu M. Li i współpracownicy dowiedli, że mieszanina proszku

Si-Cu zwiększa szybkość wzrostu i wielkość kryształów NbSi₂ w strukturze warstwy krzemkowej podczas krzemowania metodą pack cementation [73].

2.4 Możliwe aplikacje warstw krzemkowych

Ze względu na dobre własności antykorozyjne w wysokotemperaturowej atmosferze tlenowej, warstwy krzemkowe mogą być wytworzone na powierzchni różnych, obciążonych termicznie komponentów tj. komory spalania silników raketowych, odrzutowych i spalinowych, palniki i układy spalania gazów w przemyśle chemicznym, jak również wyposażenie pieców do topienia szkła, obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej metali.

Silniki raketowe

W silnie utleniających, wysokotemperaturowych środowiskach korozyjnych warstwy krzemkowe mogą stanowić dobrą ochronę przed czynnikami powodującymi degradację podłoża. Oprócz odporności na wysokotemperaturową korozję tlenową wewnątrz komory spalania istotna jest kompatybilność chemiczna powłoki/warstwy z rodzajem użytego paliwa lub utleniacza. Dla przykładu niedomieszkowany molibden i niob rozkłada 98% nadtlenuk wodoru obniżając jego stężenie i zmniejszając skuteczność w procesie spalania paliwa. W temperaturze 66°C molibden całkowicie rozkłada 98% H₂O₂ w czasie 7 dni [243]. Zjawisko to może mieć negatywny wpływ na zamknięty układ chłodzenia molibdenowej komory spalania silnika raketowego satelity, który to układ w przestrzeni kosmicznej stanowi skuteczną alternatywę odbioru nadmiaru ciepła w porównaniu do termicznej radiacji. W takich wypadkach 98% nadtlenuk wodoru może pełnić dodatkową funkcję chłodziwa zewnętrznej powierzchni komory spalania pod warunkiem, że jej powierzchnia nie będzie rozkładała nadtlenuku wodoru w ilości większej niż 10% [244-256]. Krzemki molibdenu mogą zwiększyć kompatybilność zewnętrznej powierzchni komory ze stężonym nadtlenukiem wodoru i znacząco ograniczyć zjawisko katalitycznego rozpadu nadtlenuku. Perspektywa stosowania takich warstw również na wewnętrznych

powierzchniach komór spalania silników raketowych otwiera nowe możliwości w projektowaniu i produkcji komór spalania przy wykorzystaniu materiałów na bazie molibdenu lub niobu. W dotychczasowych zastosowaniach wykorzystuje się domieszkowany molibden TZM jako materiał do budowy komór spalania i dysz silników raket balistycznych, w tym również o wydłużonym kształcie wykorzystujących paliwo stałe. Gotowe, molibdenowe komponenty silników raketowych wykorzystywanych przez przemysł lotniczy, kosmiczny i zbrojeniowy dostarcza m.in. austriacka firma Plansee.

Palniki i przemysłowe układy spalania

W przemyśle chemicznym i petrochemicznym stosowane są specjalne układy spalania toksycznych lub łatwopalnych gazów, w celu ochrony środowiska i zapewnienia bezpieczeństwa dla ludzi i zwierząt. W wysokiej temperaturze (powyżej 1000°C) pary kwasów, silnych zasad czy wodoru ulegają spalaniu w obecności tlenu. W tak trudnych warunkach stosowane są materiały o dużej odporności korozyjnej w wysokich temperaturach takie jak platyna, tantal, niob, stopy żelazo-chrom-nikiel i Inconel. Możliwość wytworzenia krzemków na przykład na powierzchni niobu i/lub tantalu może zwiększyć odporność tych metali na wysokotemperaturową korozję tlenową, co pozwoli obniżyć koszty eksploatacji wielu rodzajów palników i układów transportu gorących gazów.

Komponenty grzejne i części wyposażenia pieców przemysłowych

Wysoka temperatura i środowisko tlenowe to warunki często występujące w piecach przemysłowych do topienia metali i obróbki cieplno-chemicznej. Komponenty wykonane z molibdenu i niobu z wytworzoną dodatkowo warstwą krzemkową są atrakcyjną alternatywą dla powszechnie stosowanych stali żaroodpornych i żarowytrzymałych, jak również metali wysokotopliwych bez powłok i warstw ochronnych. W praktyce przemysłowej opracowane zostały już powłoki i warstwy bazujące na krzemkach i są z powodzeniem stosowane na molibdenowe oprzyrządowanie pieców do topienia szkła (tzw. wanny szklarskie) z grzałkami rezystancyjnymi. Przykładem jest powłoka SIBOR® opatentowana przez austriacką firmę Plansee, wytwarzana na powierzchni molibdenu

TZM metodą natrysku cieplnego [226]. Powłoka SIBOR składa się z kompozycji borosilikatowej wzbogaconej węglem (Si-B-C). Do pokrywania wykorzystano metodę natryskową APS (Atmosphering Plasma Spraying) co pozwala uzyskać powłoki o grubości $100\div 200\mu\text{m}$. Jest to powłoka nie posiadająca charakterystycznej struktury krzemkowej typowej dla otrzymanej metodami CVD pack cementation. Powłoka SIBOR® powstaje bez udziału atomów podłoża i nie posiada budowy kolumnowej. Aby uruchomić nową wannę szklarską w hucie szkła, wewnątrz wanny zasypuje się tuczniem szklanym, który wraz z właściwym granulatem SiO_2 zostaje stopiony. W trakcie topienia molibdenowe grzałki rezystancyjne są narażone na korozyjne oddziaływanie atmosfery powietrza, a w szczególności na utlenianie. Aby zabezpieczyć molibdenowe grzałki przed utlenianiem na ich powierzchni nakłada się wyżej wspomnianą powłokę SIBOR. Borosilikatowa powłoka chroni przed utlenianiem do czasu gdy wsad pieca w postaci tuczni szklanego i piasku zostanie całkowicie stopiony, a powstała ciecz zabezpieczy grzałki przed dalszym dostępem tlenu. Raz uruchomiona wanna szklarska powinna działać kilkanaście lat i nie może być wyłączana z eksploatacji w celu na przykład prac serwisowych, ponieważ w wyłączonej wannie szklarskiej cały wsad ciekłego szkła ulegnie skrzepnięciu wiążąc się w sposób trwały z ceramicznymi ścianami wanny. W wyniku tego tworzy się ceramiczny monolit o wadze dziesiątek ton i objętości w przypadku dużych wanien nawet 1000m^3 , którego rozdzielenie jest praktycznie niemożliwe bez zniszczenia wanny. Dlatego wyłączenie wanny szklarskiej jest równoznaczne z koniecznością zburzenia konstrukcji pieca o masie wielu ton i oczyszczenia terenu pod budowę nowej wanny.

Również molibdenowe grzałki i ekrany radiacyjne używane w piecach do obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej w temperaturze powyżej 1000°C , mogą być zabezpieczane powłokami lub warstwami krzemkowymi. Dzięki temu możliwe jest zastosowanie atmosfer utleniających w temperaturach wyższych od 1100°C zalecanych dla stopów żelazo-chrom. Warto przy tym zaznaczyć, że znane są w przemyśle komponenty grzejne na bazie materiału spiekowego MoSi_2 , które charakteryzują się wysoką odpornością korozyjną i nie wymagają stosowania dodatkowych powłok ochronnych przed utlenianiem. Ze względu na niską plastyczność, grzałki wytworzone ze spieku MoSi_2 są wykonywane na gotowo pod szczególne zalecenia klienta. Firmy oferujące spieki na bazie MoSi_2 to m.in. niemieckie M.E. Schupp Industriekeramik GMBH i Kanthal GMBH.

3. Badania własne

3.1 Cel i teza pracy

Nowe rodzaje paliw raketowych takie jak 98% nadtlenuk wodoru spalane są w wysokiej temperaturze, która wymusza zastosowanie materiałów wysokotopliwych (T_i powyżej 2300°C). Temperatura nadtlenuku wodoru w chwili zapłonu wynosi 2500°C w centrum komory i po dwóch sekundach stabilizuje się do 1500°C. Dlatego materiał przeznaczony na budowę komory spalania silnika raketowego oprócz odporności na wysokotemperaturową oksydację musi się charakteryzować żarowytrzymałością i żaroodpornością. Poza tym pożądane są dobry współczynnik przewodzenia ciepła jak również wysoka emisyjność cieplna. Powyższe wymagania spełnia niewiele materiałów, wśród nich można wymienić między innymi niob, molibden i ich niektóre stopy, jednakże pomimo wielu zalet jakimi się charakteryzują, nie są to materiały odporne na wysokotemperaturową korozję tlenową. Dlatego też uwzględniając powyższe w celu ochrony badanych materiałów zdecydowano o zastosowaniu dodatkowo warstw krzemkowych jako skutecznych barier chemicznych zabezpieczających przed oksydacją. Z danych literaturowych wynika, że skuteczną odporność na utlenianie uzyskuje się dla warstw o grubości minimum 30µm, lecz nie większych niż 100µm, stąd też wybrano trzy warianty grubości warstw krzemkowych 50, 70 i 90µm w celu zbadania ich wpływu na odporność korozyjną podłoży molibdenowych i niobowych w wysokich temperaturach. Ponadto zbadano strukturę i własności mechaniczne wytworzonych warstw w celu oceny możliwości ich zastosowania do zabezpieczenia powierzchni wewnętrznych komór spalania silników raketowych przed wysokotemperaturową korozją tlenową. Z dostępnych technik wytwarzania powłok i warstw krzemkowych wybrano metodę pack cementation, która jest technologią tanią, skalowalną i łatwą do zastosowania dla gotowych komponentów silników raketowych. Warstwy krzemkowe wytworzone metodą pack cementation charakteryzują się bardzo dobrą szczelnością w temperaturach powyżej 1000°C. Zaprojektowano również stanowisko do badań wysokotemperaturowych, w tym odporności na oksydację (Rys.30).

Uwzględniając powyższe jak również dane literaturowe sformułowano następującą tezę pracy doktorskiej:

Dyfuzyjne warstwy krzemkowe wytwarzane w procesie pack cementation na podłożu molibdenowym lub niobowym są skutecznym rozwiązaniem zabezpieczenia powierzchni stopów Mo i/lub Nb przed wysokotemperaturową korozją tlenową.

3.2 Materiał do badań

Zgodnie z danymi literaturowymi oraz własnym wieloletnim doświadczeniem zawodowym, do badań w niniejszej pracy wybrano dwa podłoża tj. molibdenowe i niobowe wytworzone metodą metalurgii proszków (HIP). Ze względu na łatwą dostępność u polskich dostawców metali wysokotopliwych, wybrano niob i molibden o czystości 99,95% w postaci prętów walcowanych o średnicy 50mm w stanie wyżarzonym.

Struktura użytego molibdenu i niobu ze względu na dużą czystość charakteryzuje się wysoką homogenicznością, a brak domieszek na granicach ziaren ułatwił dyfuzję w trakcie procesu krzemowania.

3.3. Metodyka badawcza i aparatura pomiarowa

W celu przygotowania próbek do dalszych badań pręty molibdenowy i niobowy zostały pocięte metodą EDM na plastry o grubości $3\text{mm} \pm 0,1\text{mm}$, a następnie tak przygotowane próbki poddano szlifowaniu na papierach z węglika krzemu o gradacji, kolejno 240, 600, 800 i 1200, przy wykorzystaniu szlifierki STRUERS Tegramin-30 (Rys. 26,27).

Pomiar twardości podłoży Mo i Nb wykonano metodą Vickersa za pomocą twardościomierza FUTURE-TECH FM-ARS 9000. Badanie to miało na celu porównanie twardości próbek przed i po procesie pack cementation.

Proces krzemowania próbek Mo i Nb przy zastosowaniu metody pack cementation, został przeprowadzony w celu wytworzenia trzech wariantów grubości warstw krzemkowych: 50, 70 i $90\mu\text{m}$ przy założonej tolerancji $\pm 15\mu\text{m}$. Proces wytworzenia warstw krzemkowych został przeprowadzony przy współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałowej w Katowicach i zespołem badawczym pod kierownictwem Pana profesora dr hab. inż. Bogusława Mendali. Próbki z warstwami krzemkowymi zostały oznaczone zgodnie z Tabelą 7.

Badania jakościowe, w tym ocenę topografii powierzchni wytworzonych warstw wykonano przy pomocy mikroskopu skaningowego ZEISS - SUPRA 35 EDAX – TRIDENT XM4 przy napięciu przyspieszającym w zakresie 5÷20kV. Uzupełnieniem powyższych badań była obserwacja przekrojów poprzecznych próbek w wariantach 1, 2 i 3 za pomocą mikroskopu metalograficznego ZEISS - Xio Observer przy powiększeniu x500.

Tab.7 Opis próbek po procesie krzemowania

Materiał próbki (fi=50mm , g=3mm)	Uśredniona grubość warstwy krzemkowej [μm]		
	50	70	90
	Wariant 1	Wariant 2	Wariant 3
Mo	M1	M2	M3
Nb	N1	N2	N3



Rys.26 Wybrane próbki z niobu po procesie krzemowania

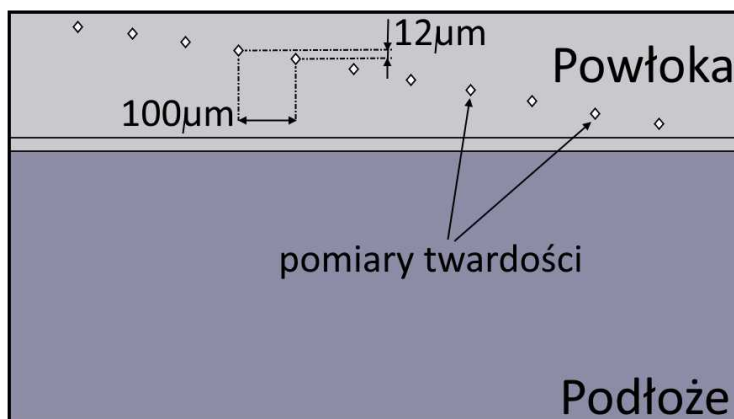


Rys.27 Wybrane próbki z molibdenu po procesie krzemowania

W następnej kolejności wykonano analizę chemiczną EDS jak również ocenę struktury warstwy krzemkowej przy wykorzystaniu elektronów wtórnych (Secondary Electrons - SE) i wstecznie rozproszonych (BackScattered Diffraction – QBSD) przy użyciu mikroskopu skaningowego ZEISS - SUPRA 35 EDAX - TRIDENT XM4.

Do oceny rozkładu mikrotwardości warstwy krzemkowej w funkcji odległości od krawędzi próbki użyto mikrotwardościomierza FUTURE-TECH FM-ARS 9000 przy obciążeniu 50g

w skali Vickersa. Badanie przeprowadzono w trybie automatycznym uzyskując rozkład odcisków wgłębnika twardościomierza zgodnie z poniższym schematem (Rys.28).



Rys.28 Schemat rozkładu odcisków pomiarowych twardościomierza w funkcji odległości od krawędzi próbki

Badania dokonano zgodnie z techniką pomiarową gdzie każdy następny odcisk nie może być w obszarze zmiennych naprężeń wywołanych przez odcisk poprzedni:

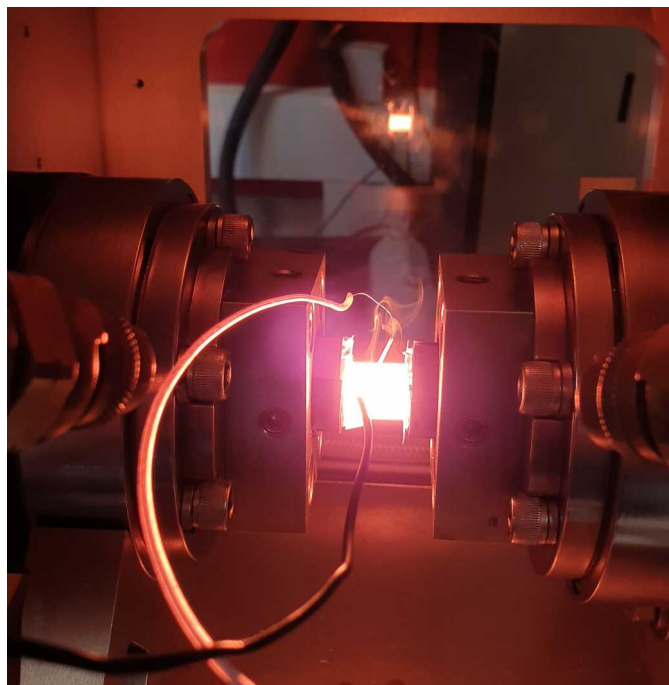
- 1.) dla warstwy krzemkowej $d1 < 10\mu\text{m}$, $d2 < 10\mu\text{m}$,
- 2.) dla podłoża $d1 < 31\mu\text{m}$, $d2 < 31\mu\text{m}$.

Określono również wartość chropowatości powierzchni na wytworzonych warstwach krzemkowych w wariantach grubości 1, 2 i 3. W tym celu zastosowano laserowy mikroskop konfokalny Exciter firmy ZEISS przy użyciu techniki Confoconal Laser Scanning Microscopy (CLSM) i oprogramowania ZEN. Badany obszar powierzchni ustalono na $125 \times 125 [\mu\text{m}]$.

Próbki bez warstw krzemkowych poddano testowi wstępnemu podatności na wysokotemperaturową korozję tlenową w celu oceny makroskopowej stopnia degradacji powierzchni badanych próbek. Uzyskane informacje pozwoliły na dobór parametrów tj. temperatury i czasu ekspozycji dla właściwej próby utleniania wysokotemperaturowego próbek z warstwą krzemkową, na dedykowanym specjalnie do tego celu stanowisku. Wstępny test utleniania w atmosferze powietrza przeprowadzono z wykorzystaniem symulatora Gleeble Hydrawedge 3800II firmy Vishay Precision Group z grzaniem rezystancyjnym (Rys.29).

Próbka molibdenowa lub niobowa o wymiarach $\varnothing=25$, $L=5$ [mm] umieszczona została między kowadełkami z węgliku wolframu, które nagrzewały próbkę z prędkością 300°C/s

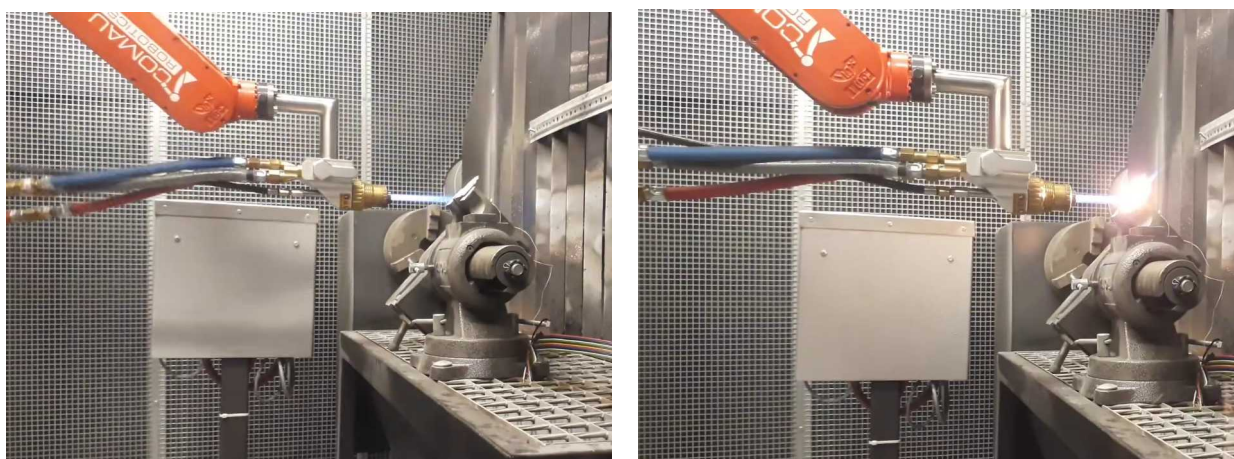
do temperatury 1500°C . Czas wygrzewania w zadanej temperaturze wyniósł 150s po czym nastąpiło chłodzenie na powietrzu do temperatury pokojowej.



Rys.29 Przykładowy test wysokotemperaturowego utleniania przeprowadzany na symulatorze Gleeble Hydrawedge 3800 II. Na rysunku widoczna jest próbka molibdenowa zamocowana między kowadełkami rozgrzewającymi ją do temperatury 1500°C (opracowanie własne)

W trakcie próby temperatura próbki była monitorowana za pomocą termopary platyna-rod, która wcześniej została przymocowana do powierzchni próbki specjalną masą ceramiczną. Po zakończeniu testów wysokotemperaturowego utleniania dokonano identyfikacji struktury SEM próbki molibdenowej i niobowej, jak również analizy składu chemicznego EDS przy pomocy mikroskopu skaningowego ZEISS - SUPRA 35 EDAX TRIDENT XM4. Wyniki przeprowadzonego badania pozwoliły ustalić parametry utleniania wysokotemperaturowego na docelowym, specjalnie przygotowanym stanowisku wyposażonym w instalację do naddźwiękowego natrysku cieplnego powłok metodą High Velocity Oxygen Fuel (HVOF). Źródłem ciepła na opisywanym stanowisku był palnik acetylenowo-tlenowy. Aby zwiększyć skuteczność testu palnik HVOF zainstalowano na ramieniu robota firmy Comau Robotics, co umożliwiło bardzo precyzyjne pozycjonowanie dyszy palnika i znacząco polepszyło powtarzalność testu (Rys.30). Celem zachowania jak największej dokładności i powtarzalności próby zastosowano następujące ustawienia:

- stabilizacja płomienia przed każdą próbą (3 sekundy pracy jałowej),
- stała odległość dyszy palnika od rozgrzewanej próbki, wynosząca 80mm,
- stałe miejsce mocowania próbek w uchwycie,
- stały kąt ustawienia płaszczyzny próbki względem osi płomienia, wynoszący 45°,
- stały czas oddziaływania płomienia na próbkę, wynoszący 30 sekund,
- pomiar temperatury próbki w trakcie testu realizowany za pomocą termopary platyna-rod zamocowanej mechanicznie w otworze na tylnej stronie próbki,
- koniec testu po 30 sekundach, dezaktywacja i wycofanie palnika do pozycji początkowej,
- po zakończonym teście próbka stygnie na powietrzu do momentu osiągnięcia temperatury pokojowej.



Rys.30 Przykładowy test wysokotemperaturowej oksydacji i erozji gazowej wykonany na stanowisku z palnikiem HVOF. Na rysunku widoczna jest próbka M3 zamocowana w uchwycie w trakcie podgrzewania. Po prawej widoczna jest próbka w 25 sekundzie testu (opracowanie własne)

W celu identyfikacji faz i naprężeń występujących wewnątrz struktury wykonano analizę rentgenowską badanych materiałów z użyciem dyfraktometru X'Pert Pro MPD X-Ray firmy Panalytical, wyposażonego w lampę miedzianą emitującą falę promieniowania rentgenowskiego o długości $\lambda_{K\alpha} = 0,154\text{nm}$. Linie dyfrakcyjne wyznaczono dzięki geometrii Bragg-Brentano w zakresie kąta $10\div 120^\circ [2\theta]$ w rozdzielczości $0,05^\circ/50\text{s}$. Otrzymane dyfraktogramy zidentyfikowano za pomocą oprogramowania „Panalytical High Score Plus” w oparciu o dedykowaną bazę danych struktur fazowych PAN-ICSD. Pomiar

naprężeń szczątkowych w wytworzonych warstwach przeprowadzono metodą $\sin^2\psi$ na dyfraktometrze X'Pert Pro MPD firmy Panalytical, stosując filtrowane (Fe) promieniowanie rentgenowskie lampy z anodą kobaltową ($\lambda = 0,179$ nm). Kąt ψ nachylenia próbki względem wiązki pierwotnej zmieniał się w zakresie kątów $0 \div 72^\circ$. Analizy przeprowadzono w dedykowanym oprogramowaniu X'Pert Stress przy użyciu dostępnych metod opisu profilu linii dyfrakcyjnych za pomocą zmodyfikowanej funkcji Lorentza.

Aby dokonać dodatkowej identyfikacji struktury i składu chemicznego analizowanych próbek przygotowano cienkie folie na urządzeniu wyposażonym w Focused Ion Beam przy użyciu mikroskopu Hitachi FB-2100 ze wsparciem SEM/Ga-FIB FEI Helios NanoLab600i. Badanie cienkich folii przeprowadzono przy wykorzystaniu wysokorozdzielczego mikroskopu transmisyjnego S/TEM TITAN 80-300 firmy FEI przy napięciu 300kV z udziałem kolektora wiązkowego CMOES działającego w trybie STEM oraz spektrometru EDS firmy EDAX. Wykorzystując możliwości mikroskopii transmisyjnej wykonano badania w polu jasnym (BF – Bright Field), polu ciemnym (DF – Dark Field) oraz transmisji wysokorozdzielczej HRTEM. Do oceny składu chemicznego warstwy wierzchniej próbek zastosowano spektroskopię EDS.

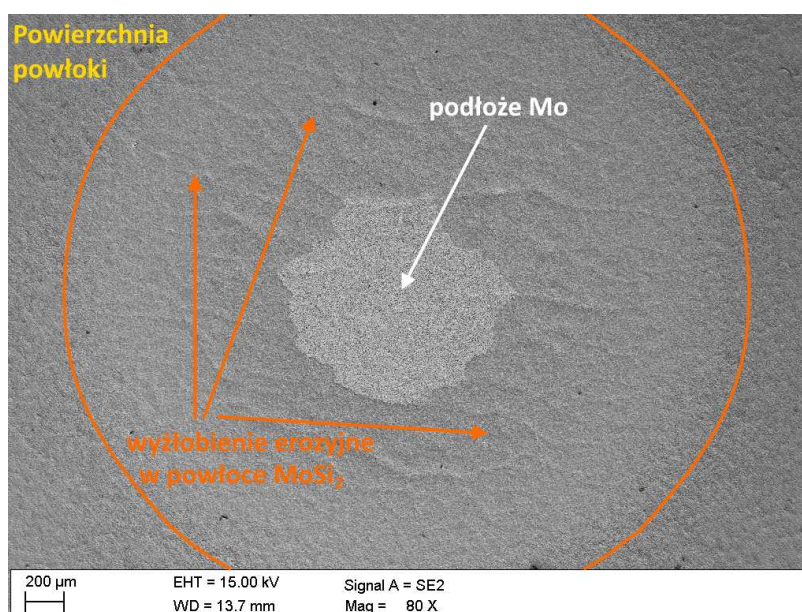
Test odporności na ścieranie warstw krzemkowych przeprowadzono wykorzystując dedykowane stanowisko do prób erozyjnych zgodnie z normą ASTM G76-04 (Rys.31). Parametry próby były następujące:

- materiał erozyjny: proszek Al_2O_3 o średnicy ziarna $50\mu\text{m}$,
- prędkość podawania proszku: 30m/s,
- zużycie proszku: 2g/min,
- kąt padania proszku na powierzchnię próbki: 90° ,
- czas jednostkowego pomiaru: 5min,
- temperatura testu 20°C .

W badaniach odporności na erozję wykorzystano próbki z wytworzoną warstwą M3 i N3, co umożliwiło dobór dłuższego czasu próby i otrzymanie miarodajnych wyników. Czas pomiaru ustalono empirycznie na pięć minut przeprowadzając najpierw próby testowe na próbce M1(Rys.32).



Rys.31 Stanowisko do badań
odporności na ścieranie
metodą erozyjną



Rys. 32 Próbka M1 po próbie erozyjnej w czasie 5 minut. W centrum widoczne wytarcie powłoki odsłaniające warstwę wierzchnią podłoża molibdenowego

W przypadku próbki M1 warstwa krzemkowa została wytarta do metalicznego podłoża po czasie 5 minut.

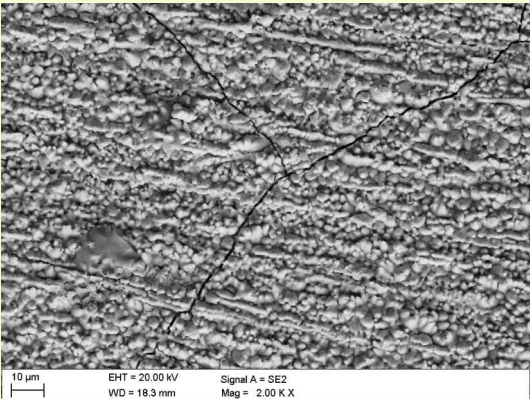
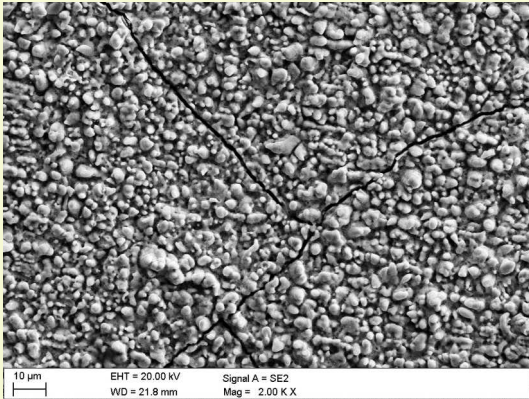
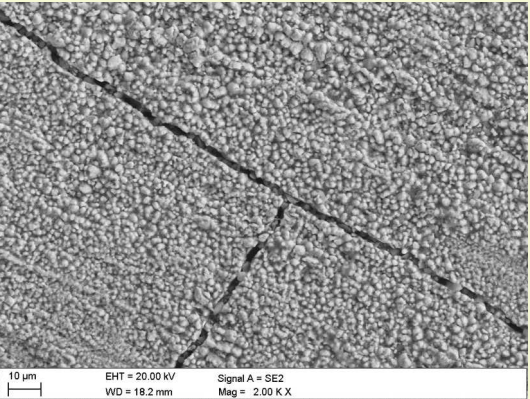
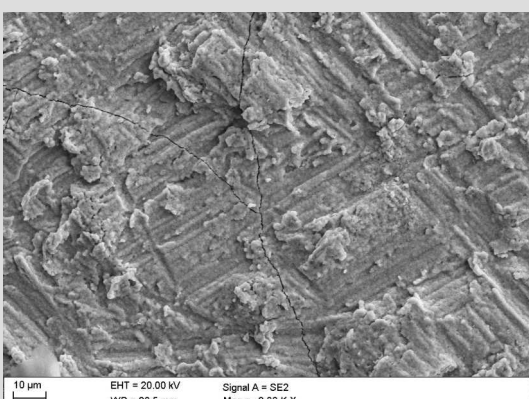
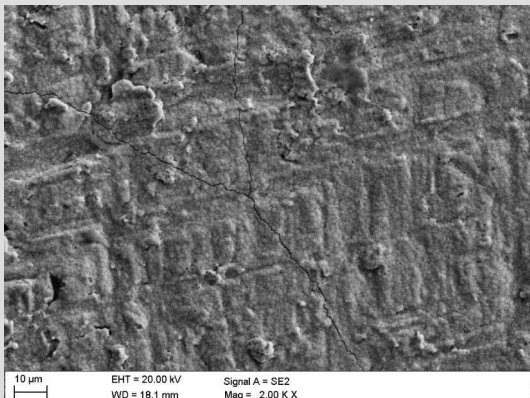
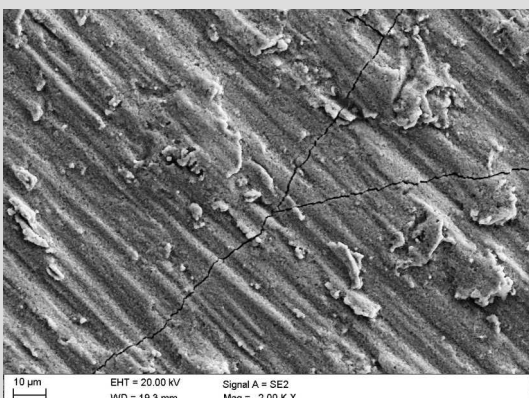
W celu oszacowania ubytku masy wykonano po pięć pomiarów dla próbki M3 i pięć dla N3, mierząc wagę próbki przed i po testach erozyjnych. Różnicę masy określono na wadze laboratoryjnej RADWAG AS 220.R2 z błędem pomiaru $\pm 0,1$ mg. Za pomocą mikroskopu konfokalnego wyznaczono profile wytarcia warstw krzemkowych po próbach erozyjnych. W celach porównawczych przeprowadzono również testy odporności erozyjnej powierzchni próbek molibdenowych i niobowych bez warstw krzemkowych.

4. Wyniki badań i ich interpretacja

4.1 Topografia powierzchni warstwy krzemkowej (SEM i EDS)

Badania topografii i składu chemicznego powierzchni wykonano za pomocą SEM i EDS które potwierdziły, że wytworzone warstwy krzemkowe charakteryzują się typową dla tego rodzaju pokryć chropowatą strukturą (Tab.8), która w przypadku krzemków molibdenu jest jednorodna i przypomina stożki lub gródki (Rys.35-41), natomiast w przypadku krzemków niobu można zauważyć wyraźną nieregularność w postaci pasm i pofałdowań (Rys.42-50). Na powierzchni wszystkich krzemowanych podłoży zaobserwowano pęknięcia charakterystyczne dla tego rodzaju warstw krzemkowych, a szerokość tych pęknięć zestawiono sumaryczne w tabeli (Tab.8). Zaobserwowane pęknięcia powstają najprawdopodobniej w wyniku naprężeń w warstwie wierzchniej, których przyczyną może być różnica współczynnika rozszerzalności cieplnej pomiędzy warstwą krzemkową i metalicznym podłożem, która to różnica najbardziej jest zauważalna w trakcie chłodzenia próbek po procesie pack cementation. Yoon i współpracownicy wykazali, że pęknięcia powstałe w trakcie chłodzenia w warstwie NbSi₂ są skutkiem dużych różnic współczynnika rozszerzalności liniowej, gdzie wartości przyjmują odpowiednio wartości dla Nb ($8,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) i dla NbSi₂ ($11,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [224]. Zbliżone różnice występują również pomiędzy molibdenem ($5,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) i MoSi₂ ($9,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) na co zwrócił uwagę Koch i współpracownicy [257]. Istotny wpływ na zjawisko pęknięcia może mieć również duża różnica temperatury przejścia w stan kruchy pomiędzy warstwą krzemkową i podłożem, która dla MoSi₂ zawiera się w przedziale 900÷1000°C, dla NbSi₂ wynosi 400°C, a dla podłoży molibdenowego i niobowego odpowiednio -248°C i -126°C (Tab.5) [223,224,258-263]. Obecność mikropęknięć może być przyczyną pogorszenia własności mechanicznych warstw krzemkowych i zwiększa ryzyko jej delaminacji lub wykruszenia. Dodatkowo pęknięcia w warstwie krzemkowej mogą powodować jej nieszczelność i tym samym negatywnie wpływają na odporność korozyjną w temperaturze poniżej 1000°C. Obecność pęknięć potwierdzono również w publikacjach naukowych dotyczących powłok, warstw jak i materiałów krzemkowych [222-224,258-263].

Tab.8 Zakres szerokości pęknięć na powierzchni warstw krzemkowych utworzonych na podłożach molibdenowych i niobowych

Próbka z warstwą krzemkową i zakres szerokości pęknięć na powierzchni [μm]	
 <p>10 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE2 WD = 18.3 mm Mag = 2.00 K X</p> <p>M1(0,59÷0,71)</p>	 <p>10 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE2 WD = 21.8 mm Mag = 2.00 K X</p> <p>M2(0,99÷1,04)</p>
 <p>10 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE2 WD = 18.2 mm Mag = 2.00 K X</p> <p>M3(2,10÷2,26)</p>	 <p>10 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE2 WD = 20.5 mm Mag = 2.00 K X</p> <p>N1(0,30÷0,38)</p>
 <p>10 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE2 WD = 18.1 mm Mag = 2.00 K X</p> <p>N2(0,18÷0,28)</p>	 <p>10 μm EHT = 20.00 kV Signal A = SE2 WD = 19.3 mm Mag = 2.00 K X</p> <p>N3(0,46÷0,69)</p>

Analizując strukturę powierzchniową można zaobserwować, że warstwa krzemkowa na molibdenie charakteryzuje się bardziej gruboziarnistą i homogeniczną budową w porównaniu do warstwy krzemkowej na niobie. Gruboziarnista struktura powierzchni warstwy MoSi_2 może być wynikiem znacznego rozrostu ziaren krzemku molibdenu (Rys.34-41) i rezultatem dłuższego czasu procesu krzemowania. Różnica w strukturze warstwy krzemkowej może być spowodowana odmiennym procesem krystalizacji struktur krzemkowych który przebiega odmiennie w zależności od użytego materiału podłoża w wyniku czego powstają różne ich odmiany tj. tetragonalna A2 typu C11b dla MoSi_2 i heksagonalna A3 typu C40 dla NbSi_2 , która jest bardziej podatna na odkształcenia w wyniku istnienia jednej płaszczyzny najgęstszego upakowania z trzema systemami poślizgu [262]. Szerokie pęknięcia w warstwie krzemkowej MoSi_2 mogą być spowodowane przez takie czynniki jak podatność na utlenianie w zakresie temperatury $600\div 1000^\circ\text{C}$ i powstawanie igielkowych kryształów MoO_3 (pest oxidation), oraz ponad dwukrotnie wyższą temperaturę przejścia w stan kruchy dla MoSi_2 w porównaniu do NbSi_2 co ułatwia mechanizm pękania. Fakt istnienia pęknięć w warstwach krzemkowych jest niepokojący z powodu ryzyka ich rozszczelnienia i w rezultacie braku całkowitej ochrony podłoża przed korozją. Zaobserwowane pęknięcia na powierzchni obu rodzaju warstw są równomiernie rozmieszczone a ich gęstość wydaje się nie zależeć od grubości warstwy.

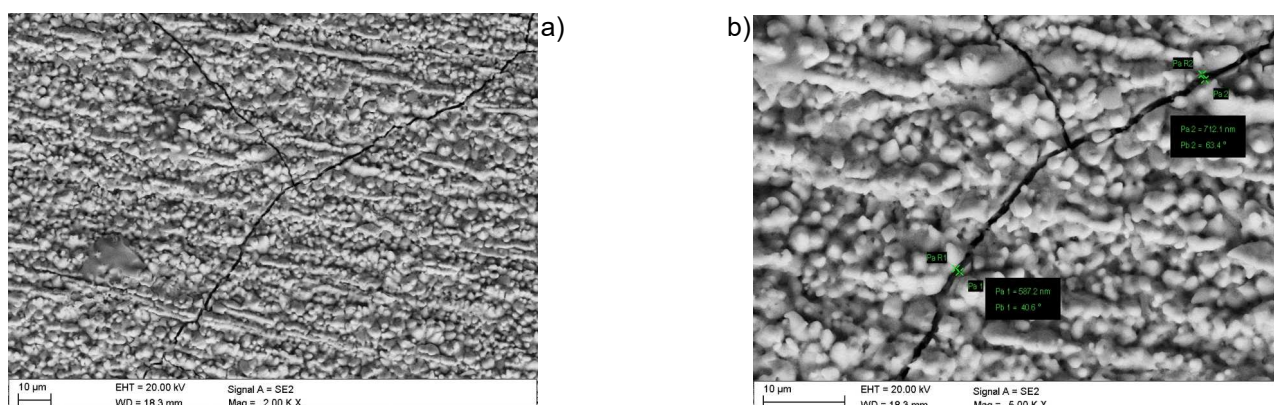
W celu ograniczenia powstawania pęknięć w warstwie krzemkowej można spróbować zmniejszyć prędkość chłodzenia po procesie pack cementation wydłużając czas na relaksację naprężeń cieplnych warstwy krzemkowej i podłoża. Innym sposobem może być domieszkowanie warstwy krzemkowej różnymi fazami typu węgliki, azotki lub tlenkami, które ograniczą rozrost ziarna w procesie rekrytalizacji, oraz zapewnią poprawę własności wytrzymałościowych. Pęknięcia w warstwach krzemkowych mogą się uszczelnić w wyniku wzrostu temperatury powyżej 1000°C gdzie prężność par tlenków MoO_3 jest na tyle wysoka, że łatwo ulegają sublimacji, nie krystalizują w obszarach mikropęknięć i nie powodują ich powiększania. Gdy proces pesting oxidation nie zachodzi wtenczas warstwy SiO_2 mogą bez żadnych przeszkód powstawać na powierzchni krzemkowej chroniąc ją przed dalszą korozją tlenową. Dodatkowo powyżej temperatury 1000°C zarówno krzemki molibdenu jak i niobu przechodzą ze stanu kruchego w stan plastyczny co umożliwia relaksację naprężeń i zapobiega pękaniu warstwy krzemkowej

W celu potwierdzenia obecności głównych pierwiastków stopowych wchodzących w skład wytworzonych warstw wykonano badania spektroskopowe z wykorzystaniem mikroanalizy rentgenowskiej EDS identyfikując tym samym skład chemiczny warstwy krzemkowej. Dla próbki M3 zbadana zawartość atomowa wynosi 73% dla krzemu i 27% dla molibdenu co w przybliżeniu odpowiada proporcji 2:1 (Rys.40). Podobną zależność zaobserwowano dla próbki N3 w której potwierdzono skład, tj. jako 71% dla krzemu oraz 21% dla niobu (Rys.49). Zestawienie wyników analizy EDS dla wszystkich grubości warstw krzemkowych przedstawia Tab.9.

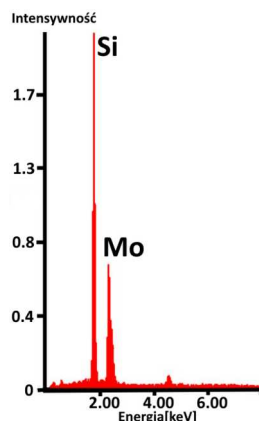
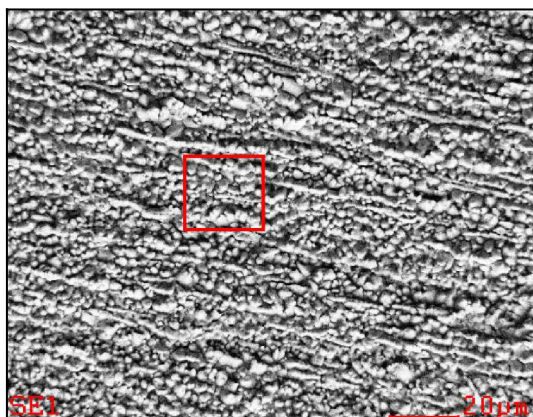
Tab.9 Wyniki analizy EDS dla badanych grubości warstw krzemkowych.

Próbka (grubość warstwy)	Mo lub Nb [% At]	Si [% At]
M1 (50µm)	28	72
M2 (70µm)	25	75
M3 (90µm)	27	73
N1 (50µm)	31	69
N2 (70µm)	30	70
N3 (90µm)	30	70

Dla wszystkich wariantów grubości warstw krzemkowych zawartość procentowa atomów podłoża do atomów krzemu przedstawia się w proporcji 3:7 co może sugerować obecność w warstwie odpowiednio struktury MoSi_2 dla próbek molibdenowych i NbSi_2 dla próbek niobowych.

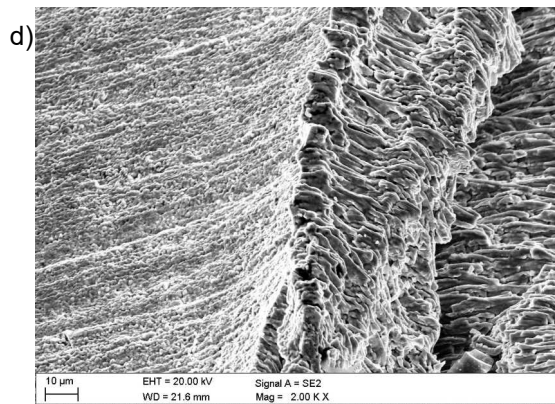
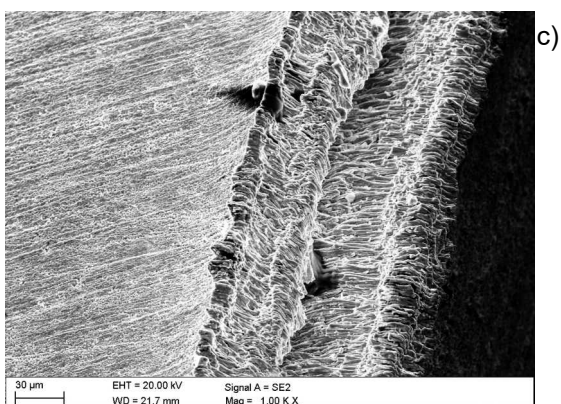
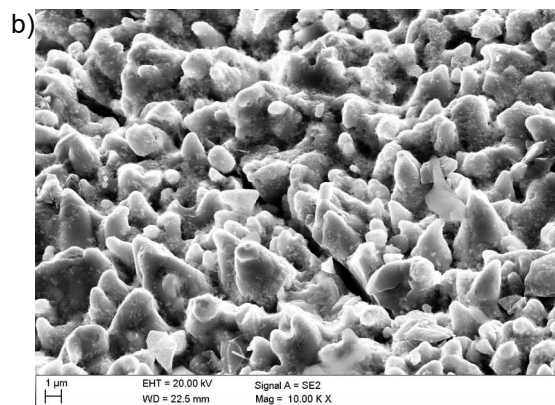
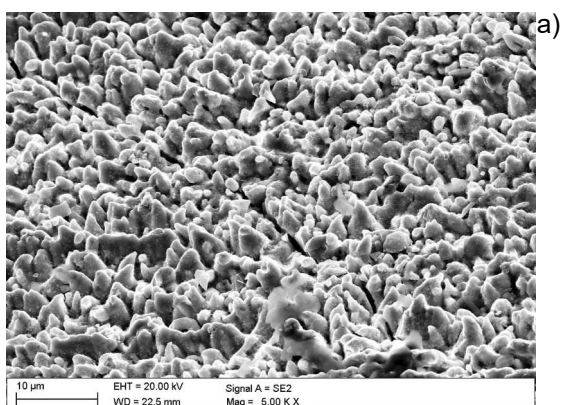


Rys.33 Próbką M1. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu molibdenowym (a);
b) widoczne pęknięcia o szerokości 590÷710nm

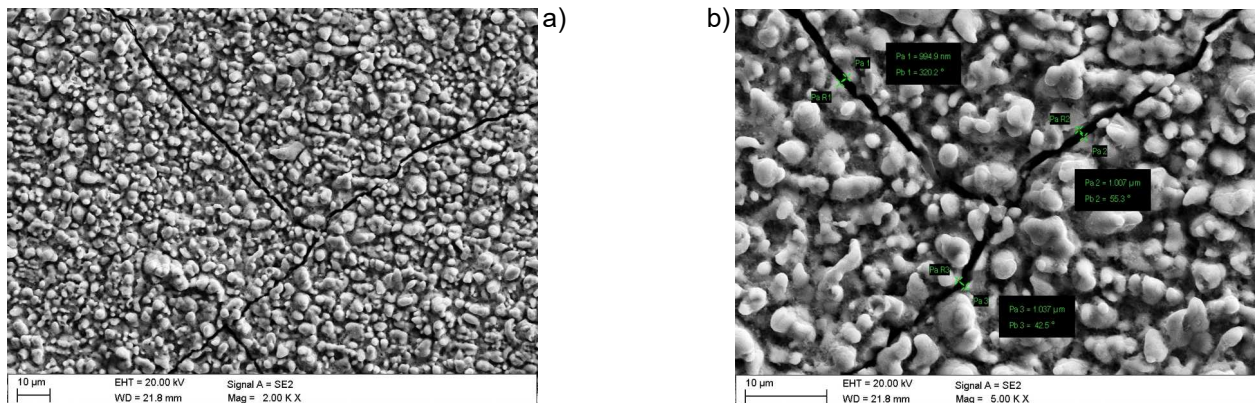


Pierwiastek	Zawartość [% at.]
Si	72,48
Mo	27,52

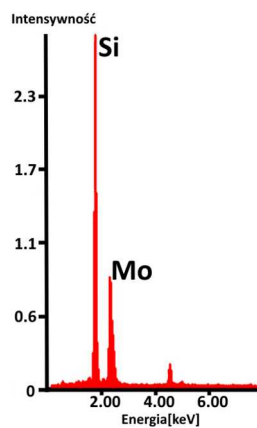
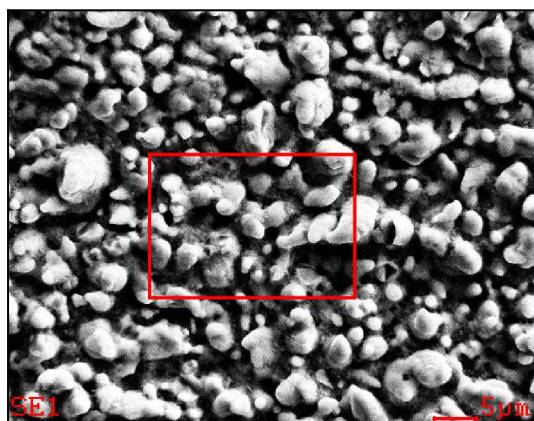
Rys.34 Próbką M1. Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru warstwy krzemkowej na podłożu molibdenowym



Rys.35 Próbką M1. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu molibdenowym (c i d -krawędź próbki);

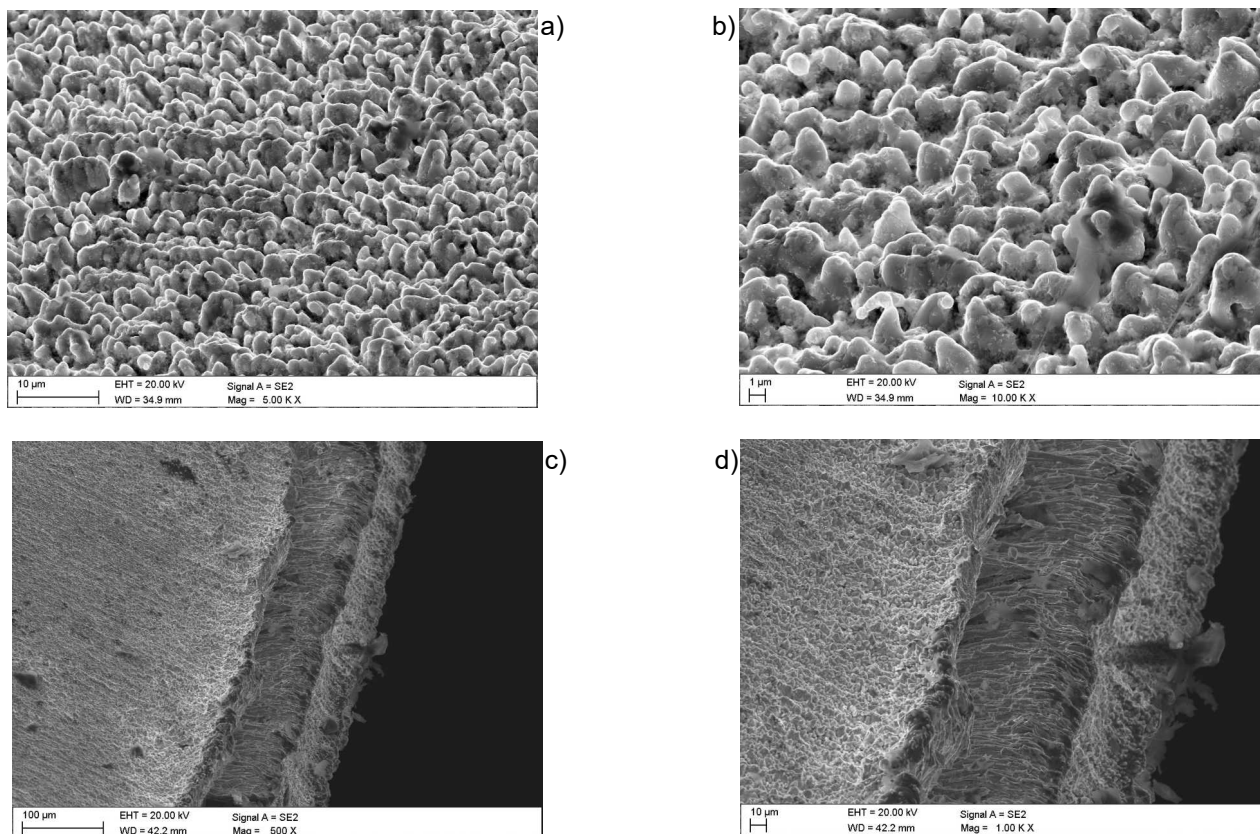


Rys.36 Próbką M2. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu molibdenowym (a);
b) widoczne pęknięcia o szerokości 990÷1040nm

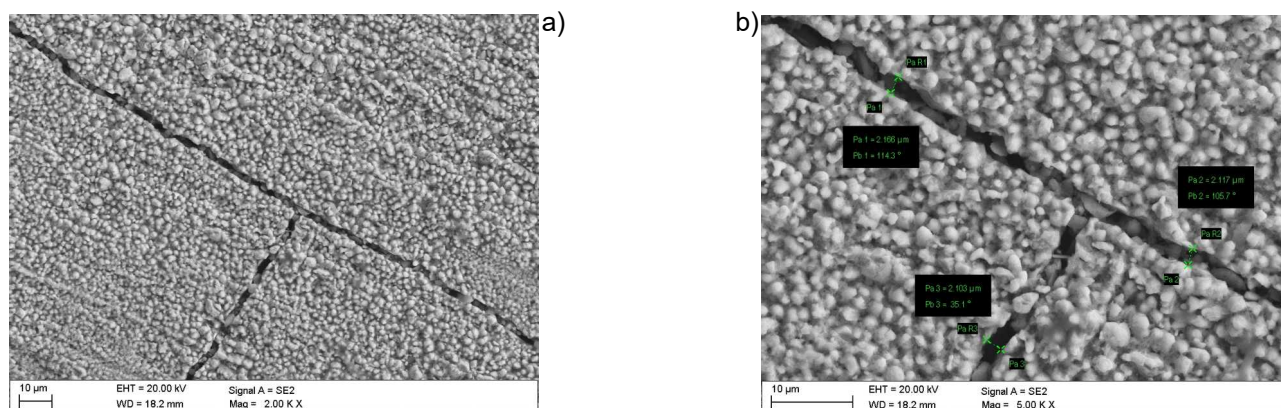


Pierwiastek	Zawartość [% at.]
Si	75,35
Mo	24,65

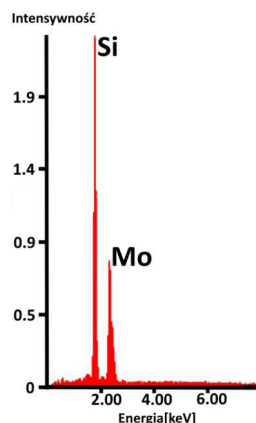
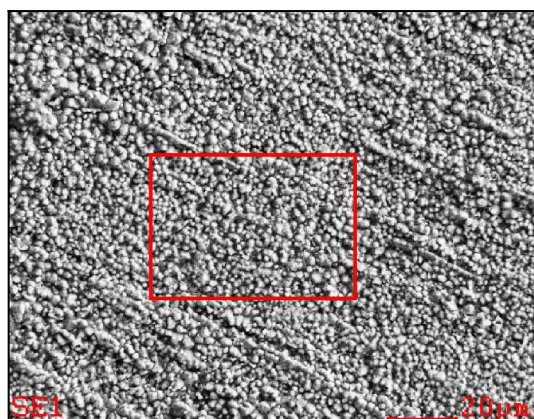
Rys.37 Próbką M2. Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru warstwy krzemkowej na podłożu molibdenowym



Rys.38 Próbką M2. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu molibdenowym
(c i d - krawędź próbki)

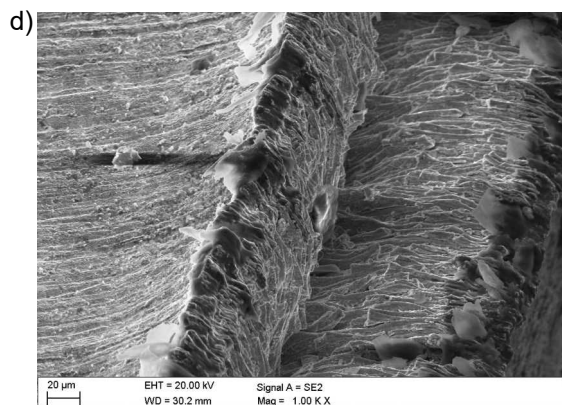
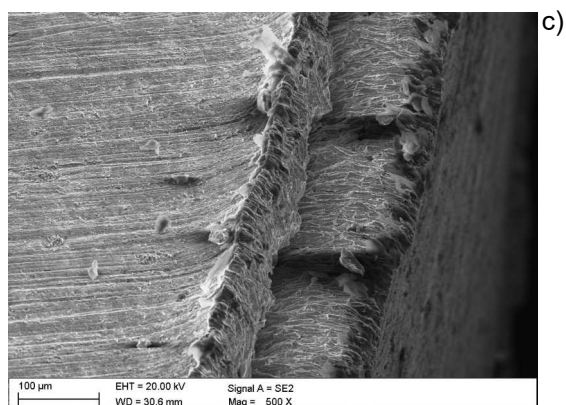
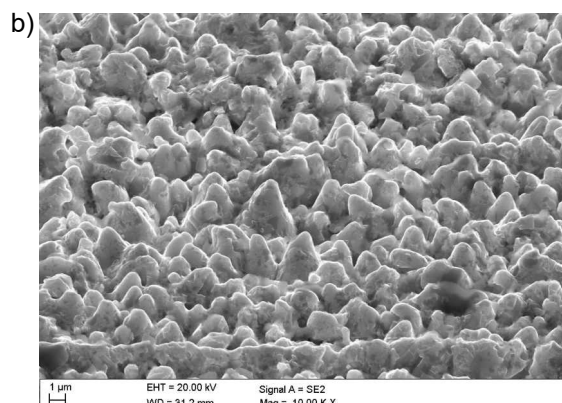
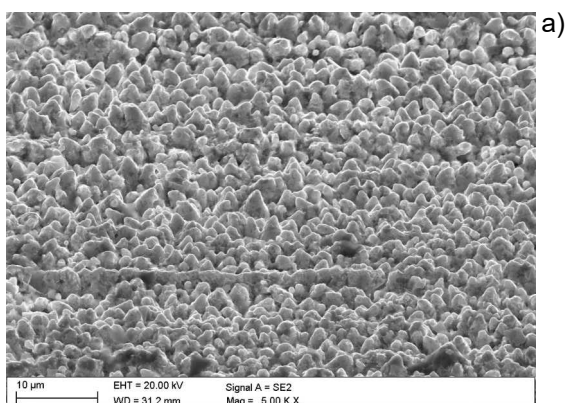


Rys.39 Próbką M3. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu molibdenowym (a);
b) widoczne pęknięcia o szerokości 2100÷2260nm

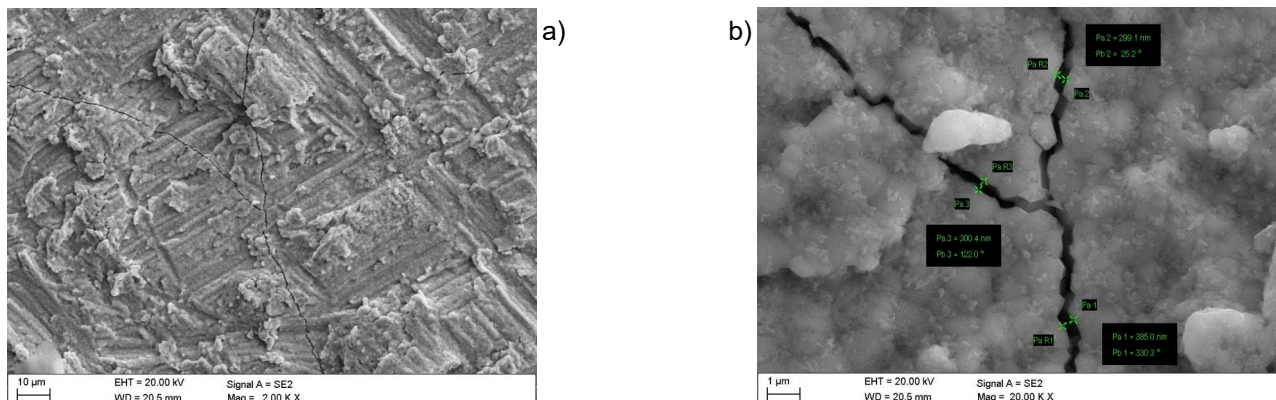


Pierwiastek	Zawartość [% at.]
Si	72,61
Mo	27,39

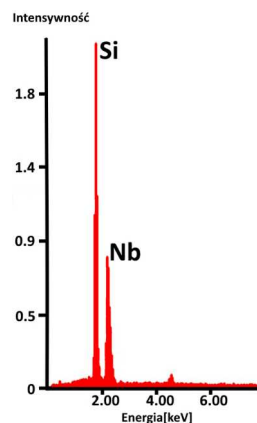
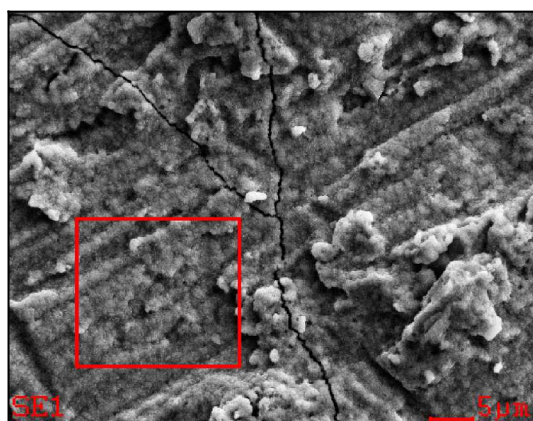
Rys.40 Próbką M3. Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru warstwy krzemkowej na podłożu molibdenowym



Rys.41 Próbką M3. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu molibdenowym (c i d - krawędź próbki)

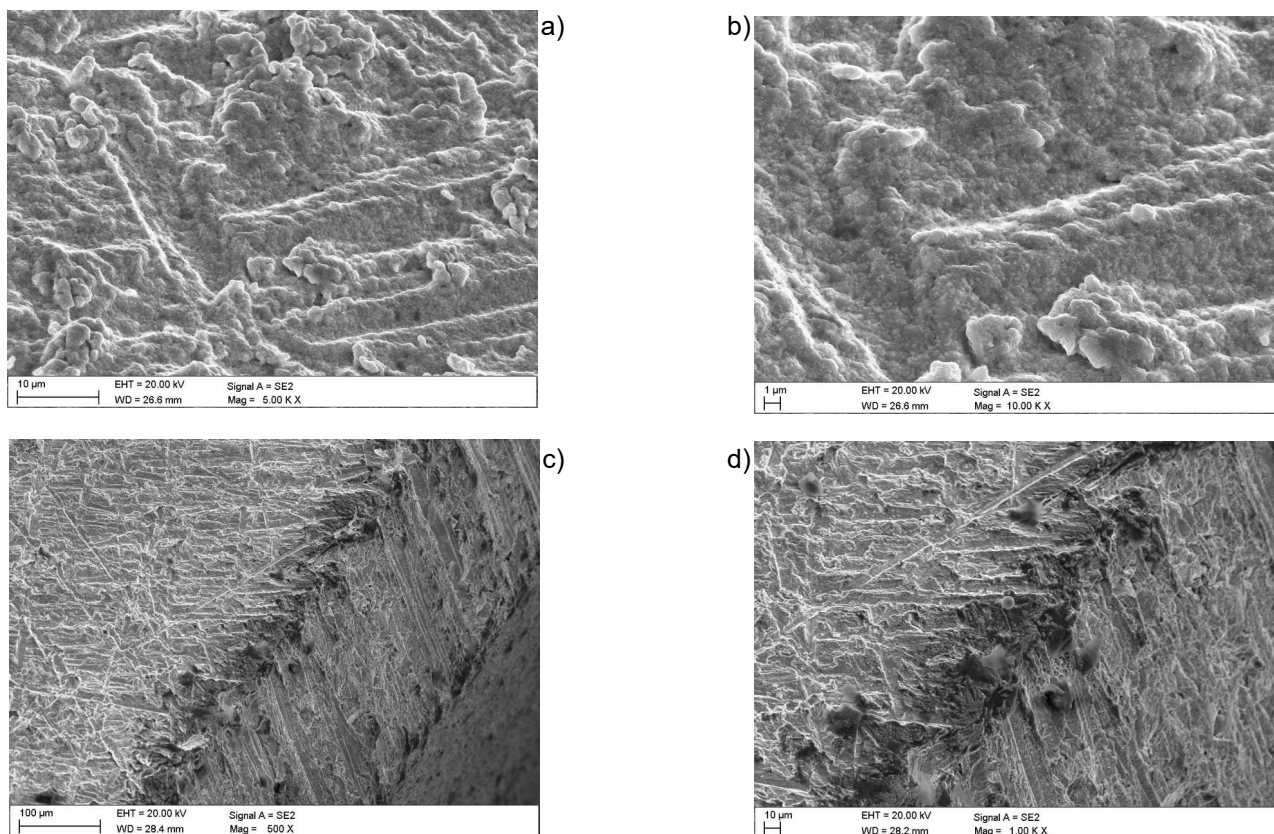


Rys.42 Próbką N1. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu niobowym (a);
b) widoczne pęknięcia o szerokości 300÷380nm

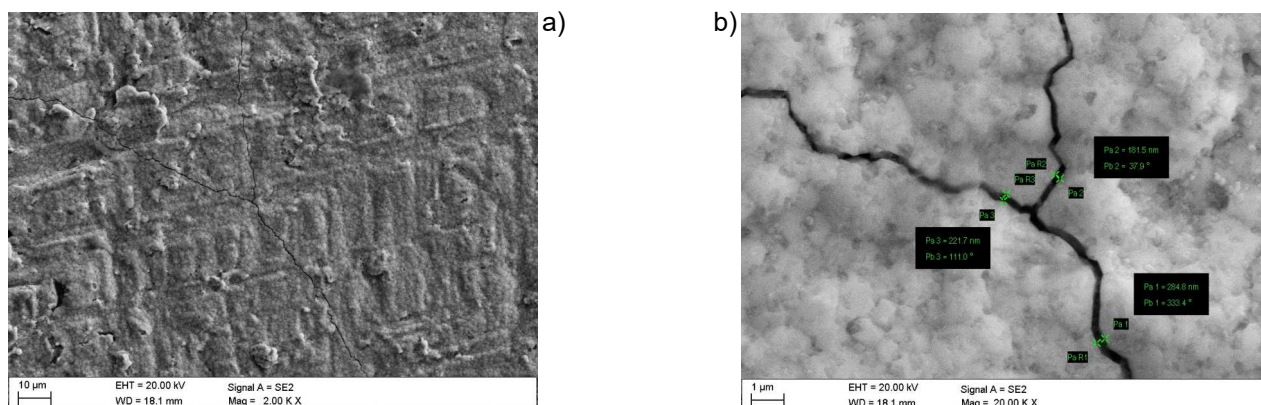


Pierwiastek	Zawartość [% at.]
Si	68,90
Nb	31,10

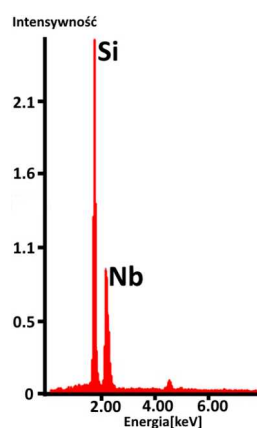
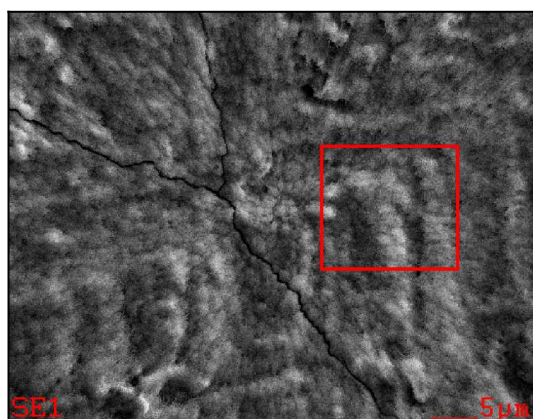
Rys.43 Próbką N1. Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z
zaznaczonego obszaru warstwy krzemkowej na podłożu niobowym



Rys.44 Próbka N1. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu niobowym
(c i d - krawędź próbki)

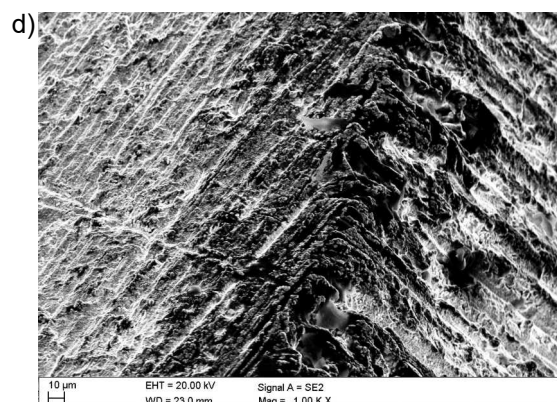
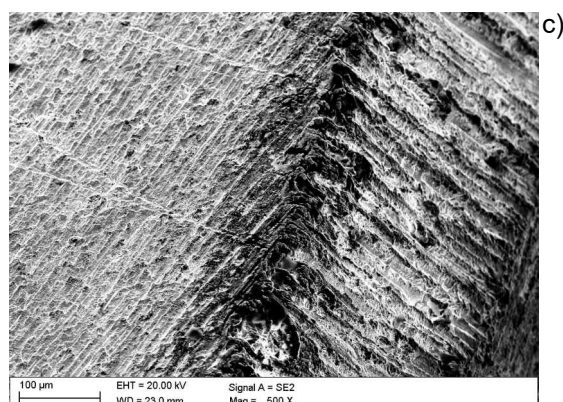
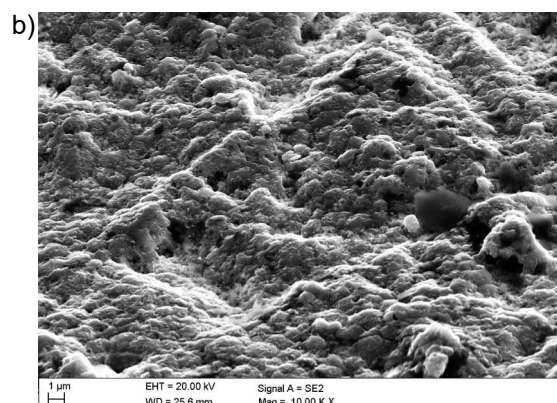
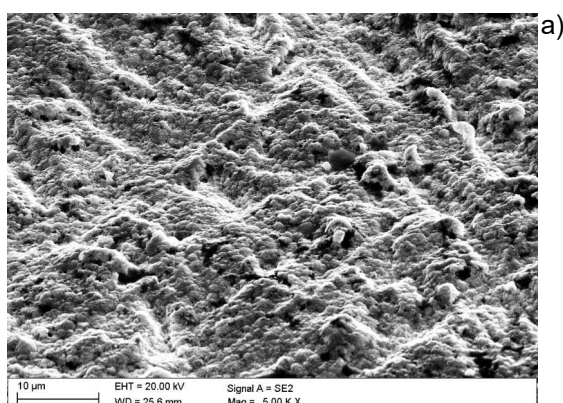


Rys.45 Próbka N2. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu niobowym (a);
b) widoczne pęknięcia o szerokości 180÷280nm

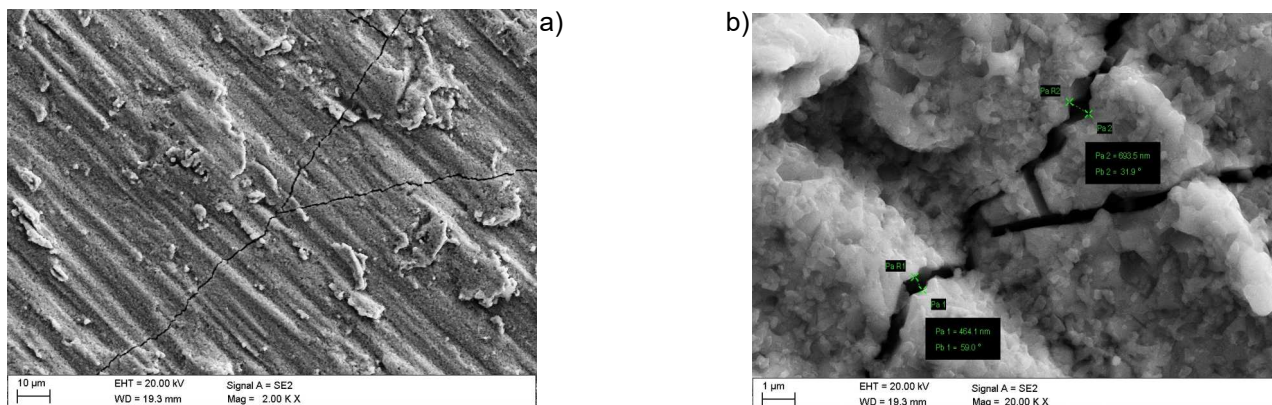


Pierwiastek	Zawartość [% at.]
Si	69,90
Nb	30,10

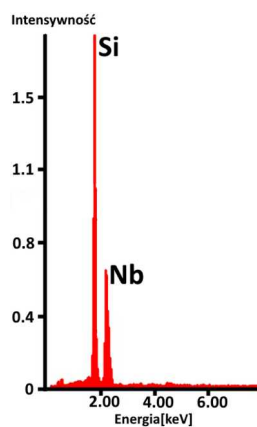
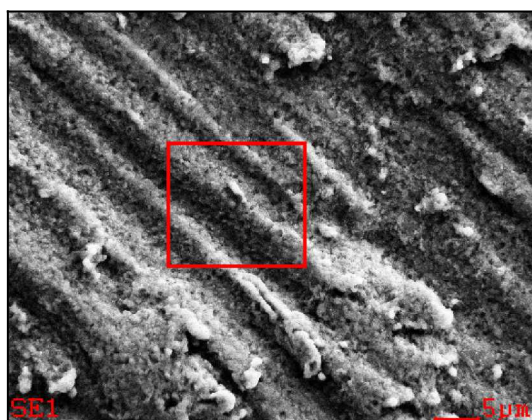
Rys.46 Próbką N2. Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru warstwy krzemkowej na podłożu niobowym



Rys.47 Próbką N2. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu niobowym
(c i d - krawędź próbki)

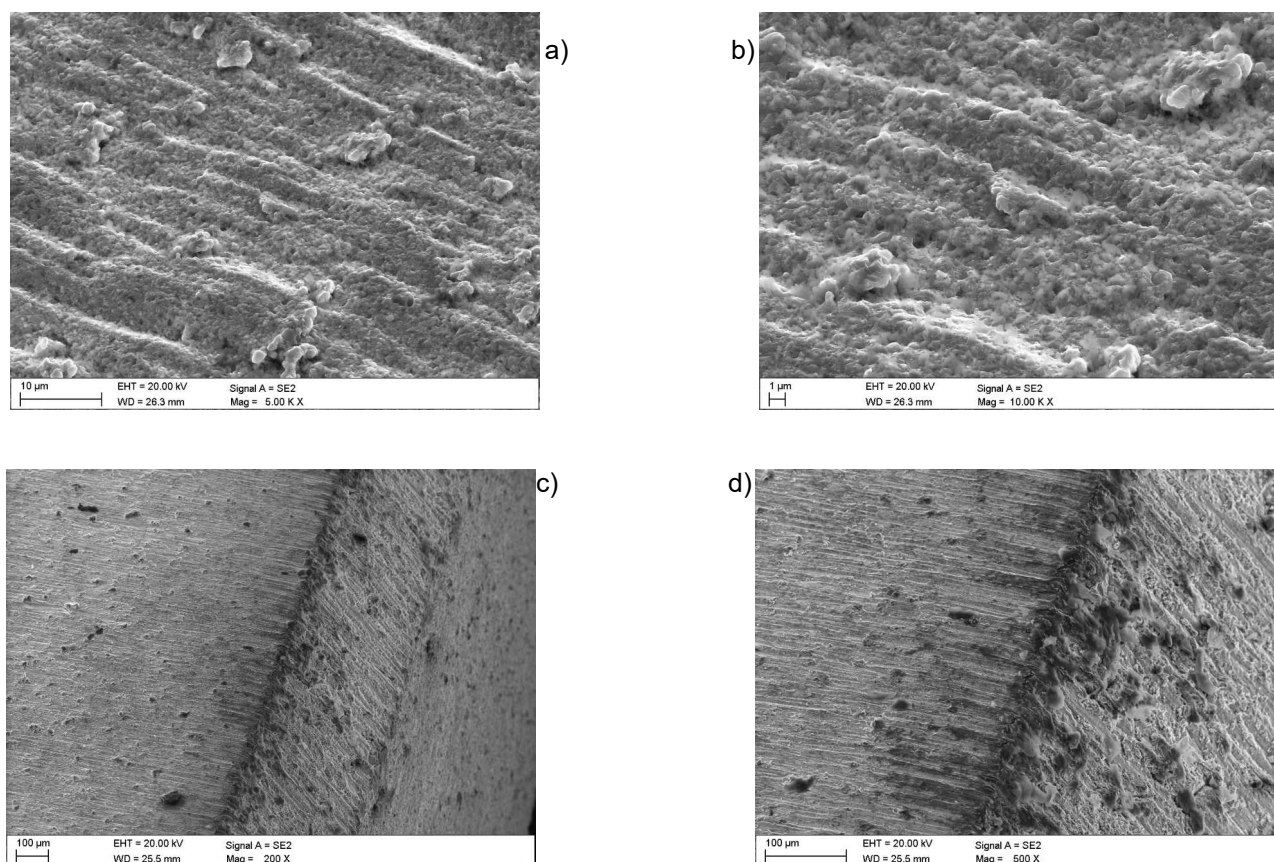


Rys.48 Próbką N3. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu niobowym (a);
b) widoczne pęknięcia o szerokości 460÷690nm



Pierwiastek	Zawartość [% at.]
Si	70,62
Nb	29,38

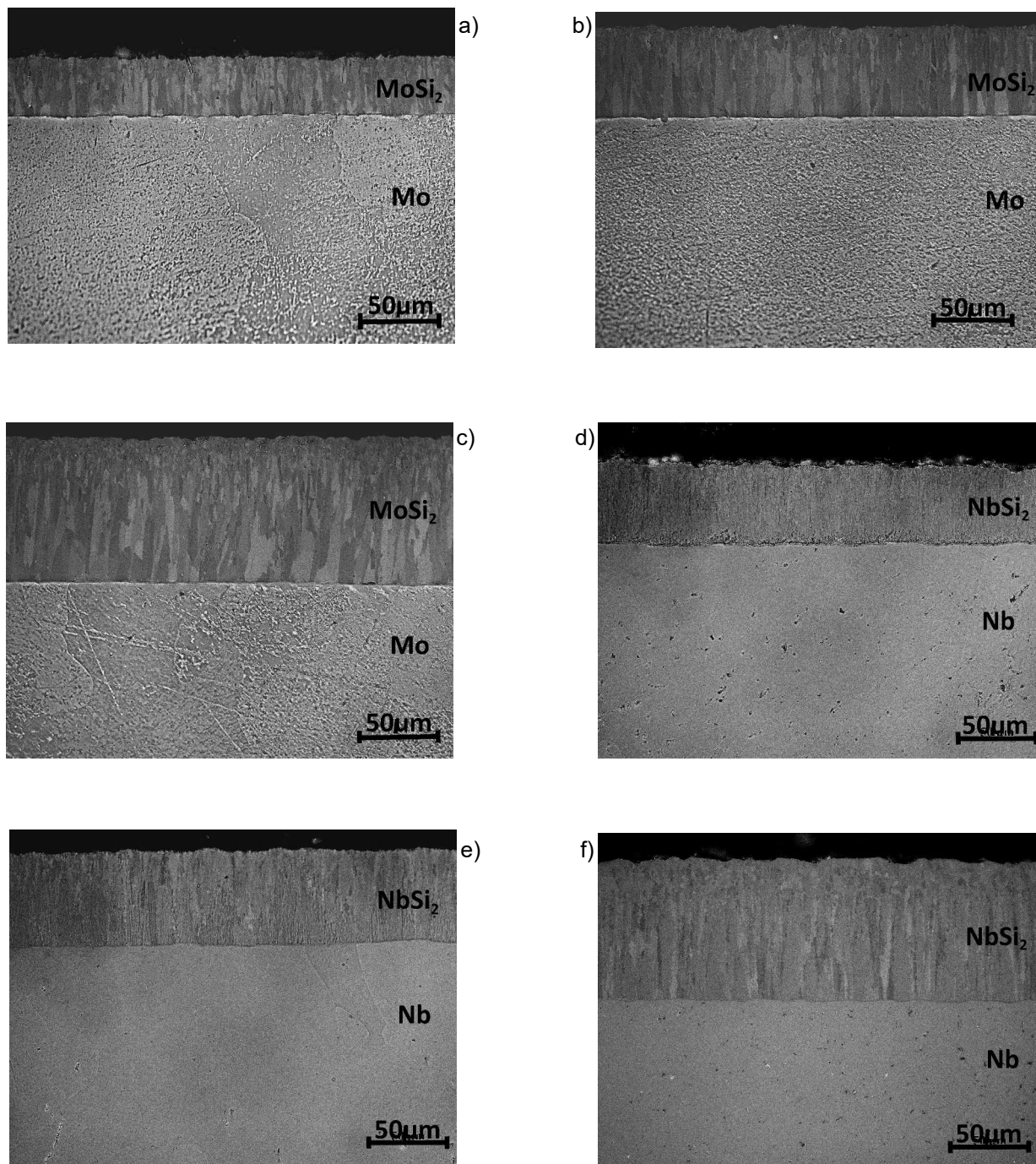
Rys.49 Próbką N3. Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z
zaznaczonego obszaru warstwy krzemkowej na podłożu niobowym



Rys.50 Próbką N3. Topografia powierzchni warstwy krzemkowej na podłożu niobowym
(c i d - krawędź próbki)

4.2 Mikroskopia optyczna (przekrój poprzeczny)

Zdjęcia struktur wytworzonych warstw krzemkowych potwierdzają ich charakterystyczną, poprzeczną, zwartą budowę kolumnową oraz prostopadły wzrost kryształów krzemkowych względem materiału podłoża, co dodatkowo zapewnia charakterystyczną dla powłok TBC teksturę (Rys.51). Zaobserwowana tekstura powstała prawdopodobnie w wyniku kierunkowego odprowadzania ciepła równoległe do kierunku krystalizacji. Fazy krzemków molibdenu są bardziej gruboziarniste niż krzemków niobu, co może przekładać się na większą chropowatość wytwarzanych warstw na podłożach molibdenowych. Gruboziarnista struktura wytworzonej warstwy krzemkowej na podłożu molibdenowym jest najpewniej wynikiem zastosowania dłuższego czasu krzemowania, który powoduje rozrost



Rys.51 Przekrój poprzeczny warstwy krzemkowej i podłoża, powiększenie x500; próbki:

a) M1, b) M2, c) M3, d) N1, e) N2, f) N3

ziaren struktury warstwy i tym samym wzrost naprężeń wewnętrznych, w dużej mierze odpowiedzialnych za widoczne na powierzchni warstwy pęknięcia. Ponadto gruboziarnista

struktura warstwy krzemkowej w praktyce może skutkować powstawaniem szerszych pęknięć w wytworzonych warstwach krzemku molibdenu, w porównaniu do krzemków niobu. Na podstawie wykonanych obserwacji mikroskopowych można stwierdzić, że istnieje zależność pomiędzy wielkością ziarna w strukturze warstwy krzemkowej i grubością warstwy, tj. wraz ze wzrostem grubości warstwy następuje rozrost ziaren jej struktury. Analiza obrazów strukturalnych wskazuje, że warstwy krzemkowe są jednorodne na całym przekroju i dobrze przylegają do podłoża bez widocznych oznak delaminacji. Dodatkowo zaobserwowano w warstwie krzemkowej nieliczne, prostopadłe do podłoża pęknięcia wzdłuż granic ziaren, które występują bez względu na grubość i rodzaj warstwy krzemkowej. Głębokość wspomnianych pęknięć momentami jest równa grubości warstwy i sięga aż do podłoża. Podobnych obserwacji dokonały także inne zespoły badawcze, co może sugerować, że jest to charakterystyczna cecha warstw krzemkowych [222-224,258-263]. Analizowane obrazy strukturalne wskazują, że istnieje bardzo cienka strefa przejściowa pomiędzy krzemkową warstwą dyfuzyjną i podłożem co w praktyce jest przyczyną dużego gradientu naprężeń i najpewniej intensyfikuje mechanizm powstawania pęknięć w warstwie. Ponadto w celach weryfikacyjnych wykonano pomiary grubości wytworzonych warstw krzemkowych na wszystkich rodzajach próbek i potwierdzono ich zgodność z założonymi wartościami tj. 50 μm dla wariantu 1, 70 μm dla wariantu 2 i 90 μm dla wariantu 3.

4.3 Mikroskopia skaningowa SEM (przekrój poprzeczny)

Uzupełnieniem badań metalograficznych były obserwacje wykonane przy użyciu mikroskopii skaningowej, które potwierdziły zwartą, kolumnową budowę warstw krzemkowych (Rys.52-57). Przy zastosowaniu powiększeń 10 i 20kX określono grubość strefy przejściowej występującej pomiędzy podłożem i warstwą krzemkową na wszystkich badanych próbkach a wyniki pomiarów zestawiono w Tab.10. W przypadku warstwy krzemkowej wytworzonej na niobie strefa przejściowa jest znacznie grubsza w porównaniu do strefy przejściowej znajdującej się pod warstwą krzemkową na molibdenie co może oznaczać, że warstwa krzemkowa wytworzona na podłożu niobowym lepiej redukuje

naprężenia oraz charakteryzuje się mniejszą podatnością na pękanie niż analogiczna warstwa na podłożu molibdenowym. Przy wykorzystaniu mikroskopii skaningowej dokonano pomiarów grubości warstw krzemkowych na wszystkich wariantach próbek. Wyniki zestawiono w tabeli 11. Grubość wytworzonych warstw krzemkowych odpowiada w przybliżeniu wartościom założonym w eksperymencie i mieści się w tolerancji $\pm 15\mu\text{m}$ z wyjątkiem próbek M2, których warstwa jest o niecałe $3\mu\text{m}$ cieńsza od zakładanej tolerancji, co jednak nie wpłynęło niekorzystnie na przebieg eksperymentu.

Tab.10 Wyniki pomiarów grubości strefy przejściowej znajdującej się pomiędzy warstwą krzemkową a podłożem

Próbka z warstwą krzemkową	Szerokość strefy przejściowej [nm]
M1	350÷410
M2	440÷510
M3	700÷1050
N1	1150÷1450
N2	1020÷1270
N3	1070÷1210

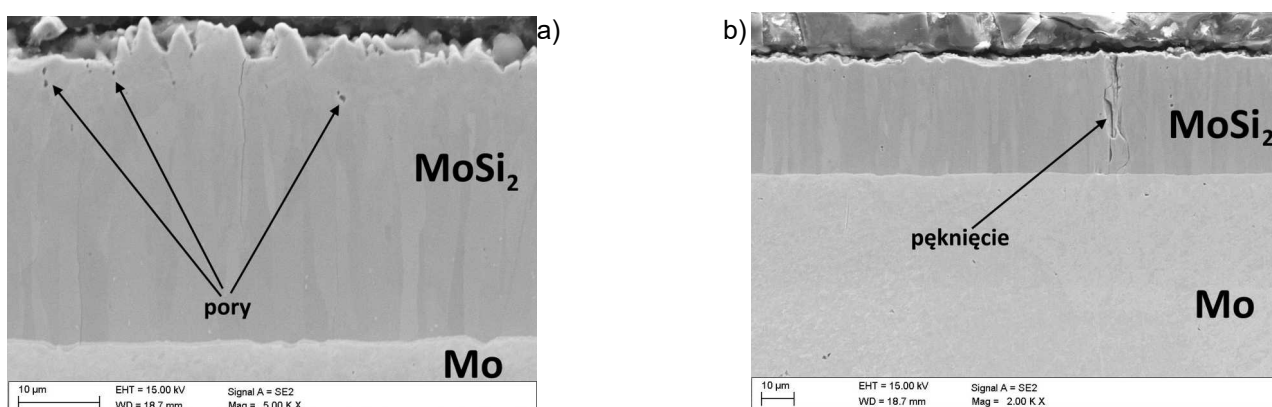
Tab.11 Wyniki pomiarów grubości wytworzonych warstw krzemkowych

Prób.	Grubość warstwy krzemkowej [μm]								
	M1/N1			M2/N2			M3/N3		
	Min.	Maks.	Śred.	Min.	Maks.	Śred.	Min.	Maks.	Śred.
Mo(M)	42,08	48,62	45,27	48,30	60,01	52,75	75,99	82,00	78,69
Nb (N)	47,43	48,62	47,64	65,28	69,70	67,69	85,68	88,00	86,91

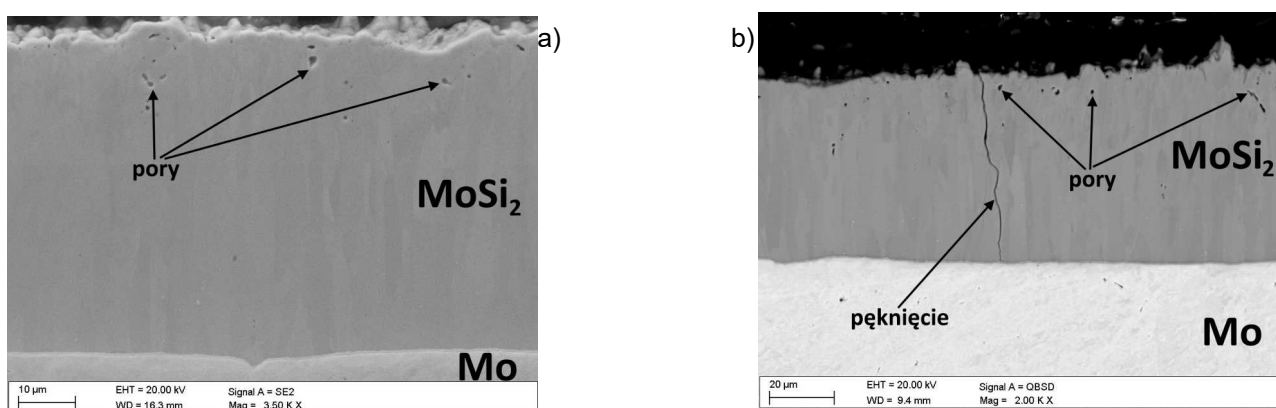
Ponadto wykonane obserwacje w mikroskopie skaningowym umożliwiły pomiar i ocenę skali występujących pęknięć widocznych na powierzchni wykonanych próbek. Były to zarówno pęknięcia prostopadłe do podłoża (Rys. 52b, 53b, 54b) jak również równoległe (Rys.55a-b, 56b). Pęknięcia równoległe zaobserwowano tylko na próbkach niobowych N1 i N2, natomiast pęknięcia prostopadłe były charakterystyczne dla wszystkich próbek molibdenowych M1-M3 oraz wybranych próbek niobowych.

Pęknięcia równoległe są poważną wadą warstwy krzemkowej i często prowadzą do jej całkowitej delaminacji. W przypadku próbek N1 i N2 pęknięcie nastąpiło w odległości odpowiednio 5 i $10\mu\text{m}$ od podłoża, co może świadczyć o kumulacji naprężeń wewnątrz warstwy krzemkowej. Charakterystyka pęknięcia wskazuje, że tego typu uszkodzenie nie

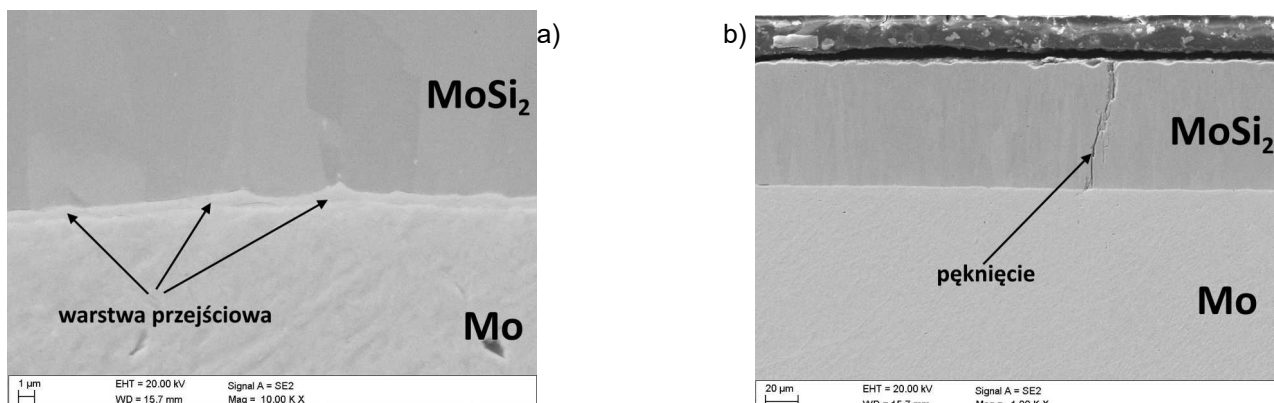
jest spowodowane słabą adhezją warstwy krzemkowej do podłoża. Widoczne na obrazach prostopadłe pęknięcia w warstwach krzemkowych, w szczególności na podłożach molibdenowych, okresami sięgały do podłoża, powodując tym samym miejscowe rozszczelnienie warstwy i brak ochrony podłoża przed działaniem agresywnego środowiska. Częstotliwość występowania tych pęknięć jest bardzo nierównomierna i powoduje, że w pewnych obszarach obserwowanych próbek pęknięcia występują co 1mm, podczas gdy w innych miejscach są obecne co 0,2mm. Ponieważ warstwy krzemkowe charakteryzują się niską plastycznością, możliwe jest także powstawanie porów, mikrowykruszeń i pęknięć, zarówno wzdłużnych jak i poprzecznych, powstałych zwłaszcza w procesie przygotowywania próbek do badań, tj. wskutek zbyt dużych nacisków podczas szlifowania i polerowania. Obserwacje mikroskopowe wskazały występowanie nielicznych porów w warstwach krzemkowych na próbkach M1 i M2 (Rys.52a i 53a-b), nie potwierdzono ich obecności w warstwach krzemkowych na niobie.



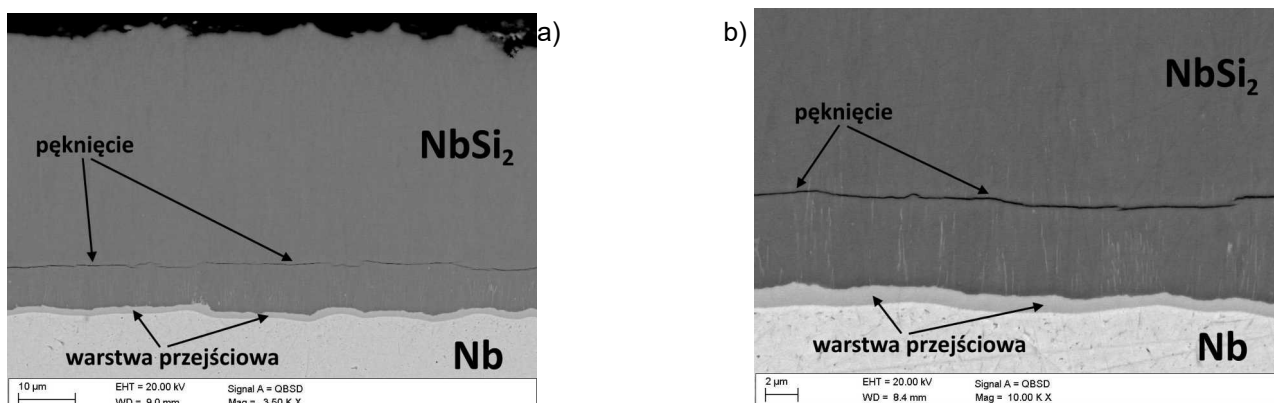
Rys.52 Przekrój poprzeczny warstwy krzemkowej i podłoża. Próbką M1 (a-b)



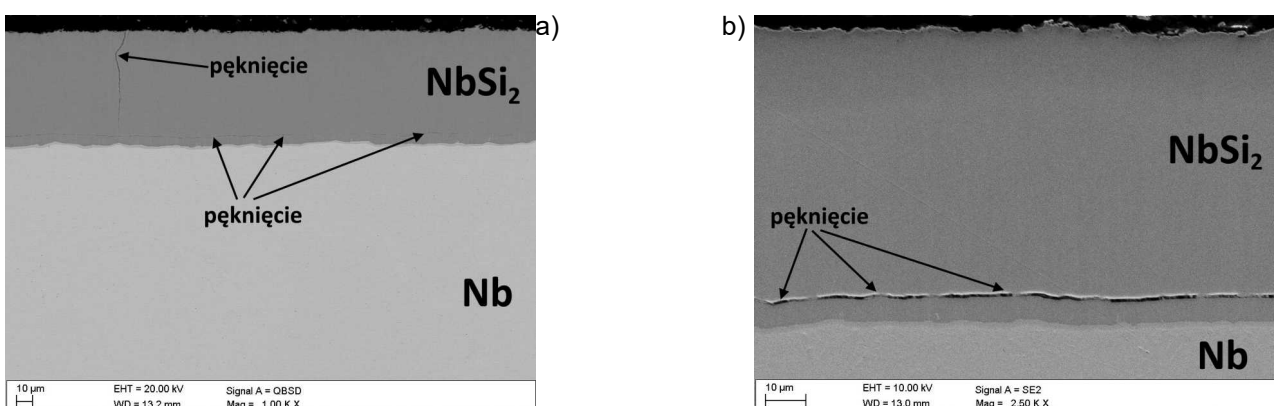
Rys.53 Przekrój poprzeczny warstwy krzemkowej i podłoża. Próbką M2 (a-b)



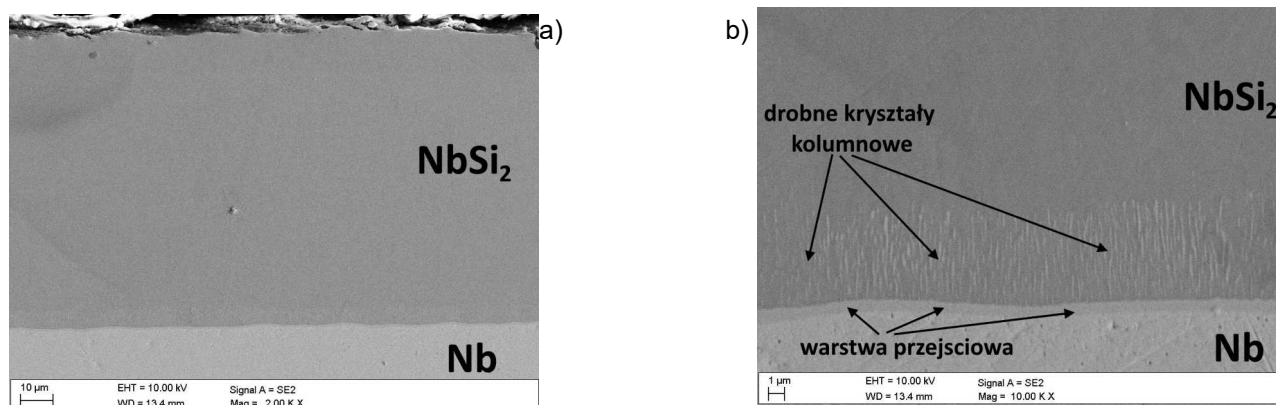
Rys.54 Przekrój poprzeczny warstwy krzemkowej i podłoża. Próbką M3 (a-b)



Rys.55 Przekrój poprzeczny warstwy krzemkowej i podłoża. Próbką N1 (a-b). Widoczne pęknięcie (a-b) i wyraźna warstwa (strefa) przejściowa, nad którą znajduje się obszar drobnych kryształów kolumnowych (b)



Rys.56 Przekrój poprzeczny warstwy krzemkowej i podłoża. Próbką N2 (a-b). Widoczne pęknięcie (b)



Rys.57 Przekrój poprzeczny warstwy krzemkowej i podłoża. Próbką N3 (a-b). Widoczna strefa drobnych kryształów kolumnowych nad warstwą (strefą) przejściową (b)

4.4 Wyniki pomiarów mikrotwardości

Twardość wytworzonej warstwy na całym przekroju jest stała i odpowiada uśrednionym wynikom z pięciu kolejnych pomiarów, tj.: 1230 HV_{0,05} dla krzemków molibdenu i 1160 HV_{0,05} dla krzemków niobu (Tab.12).

Pomimo widocznych różnic w budowie krystalicznej otrzymanych warstw, wyniki pomiarów ich twardości potwierdziły zbliżone wartości, tj.: różnica wyniosła zaledwie ~5%. Tym samym potwierdzono, że twardość warstw jest wielokrotnie wyższa od twardości rdzenia materiału, co może skutkować powstawaniem dodatkowych naprężeń strukturalnych, które powinno się niwelować poprzez wytworzone warstwy przejściowe.

W analizowanych przypadkach nie zaobserwowano jednak strefy przejściowej łagodnego spadku twardości w kierunku podłoża. W każdym z badanych przypadków po przekroczeniu pewnej wartości odległości od krawędzi próbki, charakterystycznej dla każdego rodzaju warstwy (w Tab.12 zaznaczone na kolor zielony) wartość twardości gwałtownie spadała.

Przyczyną takiego stanu może być sekwencyjny mechanizm powstawania warstw krzemkowych polegający na tworzeniu się w początkowej fazie procesu strefy krzemków typu Me₅Si₃, która następnie jest redukowana do MeSi₂, zgodnie z reakcjami chemicznymi 16 i 17 (str.50). W trakcie krzemowania strefa krzemków Me₅Si₃, o grubości w zakresie

Tab.12 Wyniki pomiarów mikrotwardości warstw krzemkowych na podłożach molibdenowych i niobowych

Odległość od krawędzi próbki	Pomiar twardości warstwy HV 0,05 (50gf)					
	M1	M2	M3	N1	N2	N3
12µm	1235	1235	1261	1186	1185	1185
24µm	1235	1261	1288	1186	1162	1162
36µm	1261	1261	1261	1162	1161	1186
48µm	1210	1235	1235	1185	1139	1186
60µm	225	1288	1236	85	1186	1186
72µm	208	211	1210	83	83	1179
84µm	223	218	420	84	80	191
96µm	212	206	221	86	79	81
108µm	203	210	211	86	82	80

400÷1200nm, przemieszcza się w stronę metalicznego podłoża zwiększając tym samym grubość warstwy krzemkowej MeSi_2 [227]. Nie jest możliwa jednak dalsza dyfuzja atomów krzemu przez strefę przejściową Me_5Si_3 , co powoduje wyraźny rozdział pomiędzy metalicznym podłożem i strefą Me_5Si_3 , skutkujący nagłym spadkiem twardości.

4.5 Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni warstw krzemowych

Wyniki z badania chropowatości powierzchni próbek bez warstw, jak również z wytworzonymi warstwami krzemkowymi przedstawiono w tabeli 13.

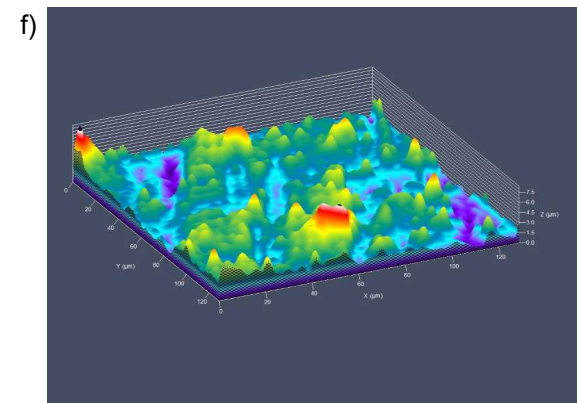
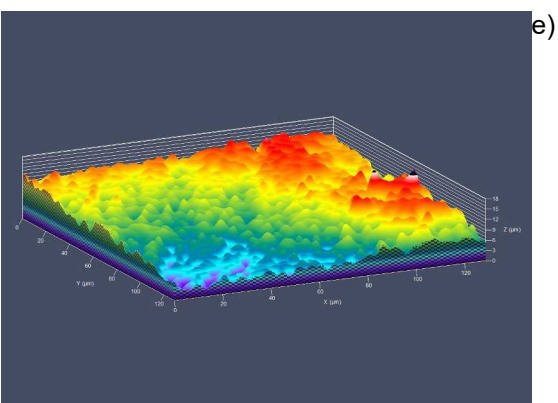
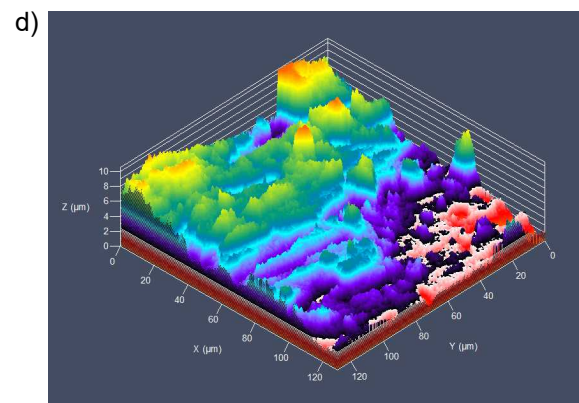
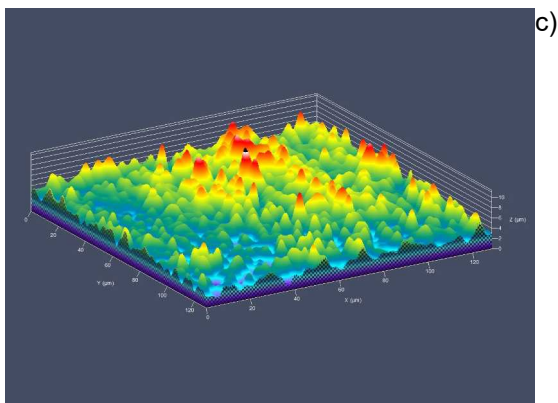
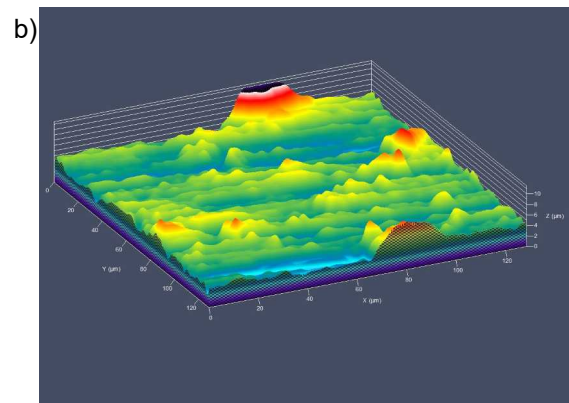
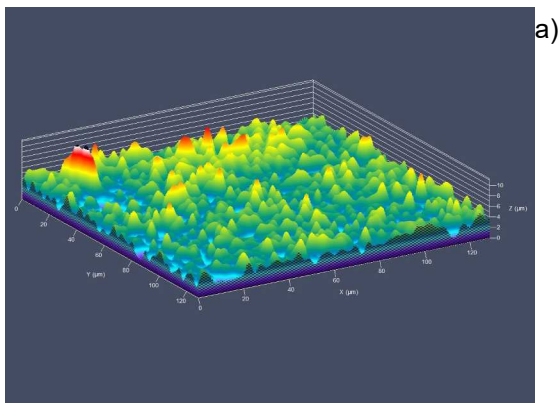
Tab.13 Wyniki pomiaru chropowatości próbek bez i z warstwą krzemkową

Prób.	Chropowatość (Ra) [µm]											
	Bez krzemków			M1/N1			M2/N2			M3/N3		
	Min.	Maks.	Śred.	Min.	Maks.	Śred.	Min.	Maks.	Śred.	Min.	Maks.	Śred.
Mo(M)	0,18	0,31	0,24	1,47	2,36	1,78	1,11	1,79	1,29	0,56	0,82	0,70
Nb (N)	0,51	0,61	0,57	0,78	1,37	1,09	0,66	0,89	0,81	1,18	1,51	1,34

Najniższą chropowatością odznaczały się próbki bez warstw krzemkowych z wartością średnią $0,24\mu\text{m}$ dla molibdenu i $0,57\mu\text{m}$ dla niobu.

Po procesie krzemowania największy wzrost chropowatości zaobserwowano dla warstw o grubości $50\mu\text{m}$, które zostały utworzone przy najkrótszym czasie krzemowania. Analiza otrzymanych wyników chropowatości sugeruje zależność między czasem krzemowania i chropowatością powierzchni warstwy tj.: chropowatość była tym mniejsza im czas procesu był dłuższy. Za wyjątkiem próbek N3 wszystkie pozostałe spełniają tę zależność. Prawdopodobnie dłuższy czas wygrzewania wpływający na rozrost ziaren struktur krzemkowych powoduje ich koagulację i w efekcie wygładzenie powierzchni warstwy. Zależność ta jest związana z wielkością ziarna w strukturze krzemkowej, co zauważono podczas obserwacji na mikroskopie optycznym. Profil chropowatości powierzchni warstw krzemkowych wyznaczony za pomocą mikroskopu konfokalnego przedstawia dużą niejednorodność, która może wynikać ze stanu powierzchni próbek przed procesem krzemowania (Rys.58a-f). Proces szlifowania na papierach o gradacji 1200 nie zapewnił wysokiej gładkości powierzchni, co mogło mieć bezpośredni wpływ na wzrost chropowatości powierzchni warstwy krzemkowej.

Najbardziej równomierny rozkład chropowatości został zaobserwowany na próbkach molibdenowych, co może być wyjaśnione większym rozrostem ziarna warstwy MoSi_2 w porównaniu do ziarna warstwy NbSi_2 (Rys.58a,c,e). Problem chropowatości warstw krzemkowych można rozwiązać na przykład poprzez modyfikację cieplną powierzchni. Moskal i współpracownicy przetopili powierzchnię krzemkową za pomocą wiązki ciągłej lasera diodowego oraz zbadali wpływ tego procesu na strukturę i chropowatość warstw krzemkowych wytworzonych na podłożach Mo i TZM. W rezultacie przeprowadzonego eksperymentu chropowatość powierzchni krzemkowej została obniżona, jednakże powstały dodatkowe, liczne pęknięcia głównie po granicach ziarn oraz ich rozdrobnienie [264].

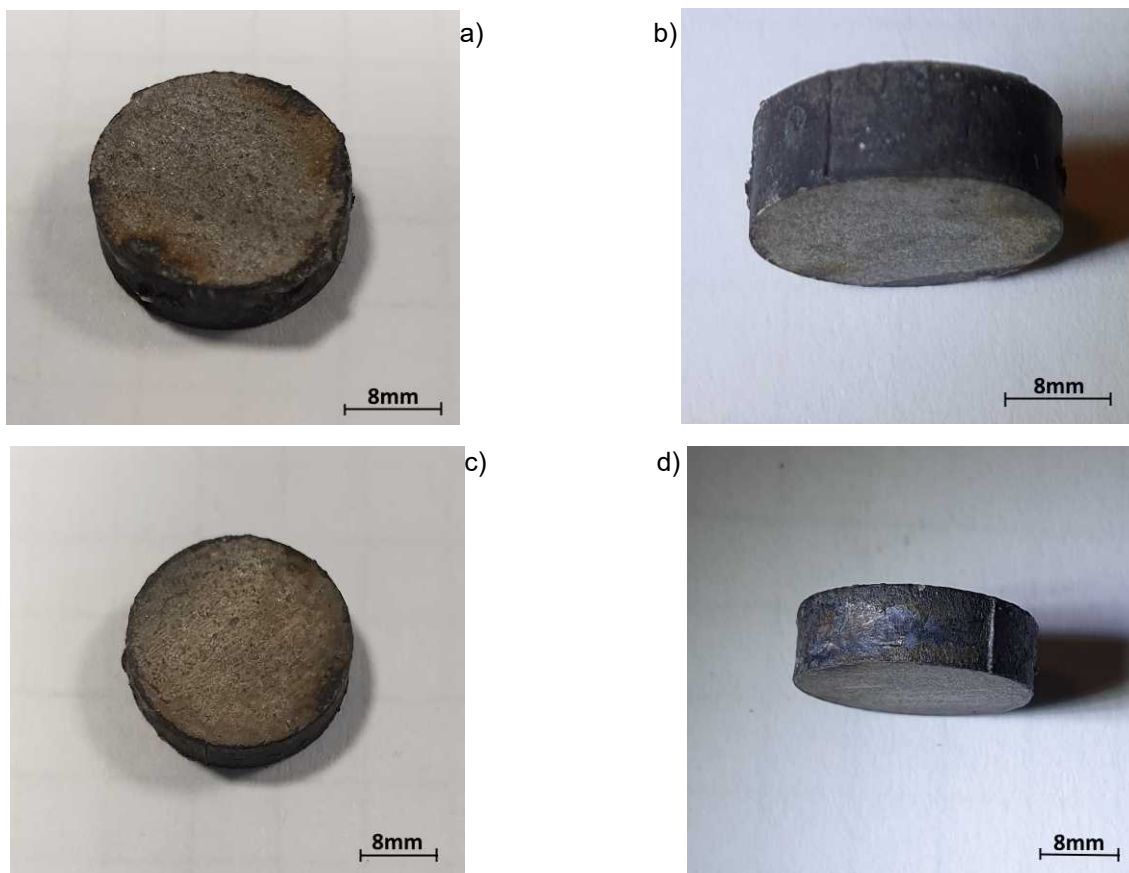


Rys. 58 Morfologia i chropowatość powierzchni warstw krzemkowych; próbka:
a) M1, b) N1, c) M2, d) N2, e) M3 i f) N3

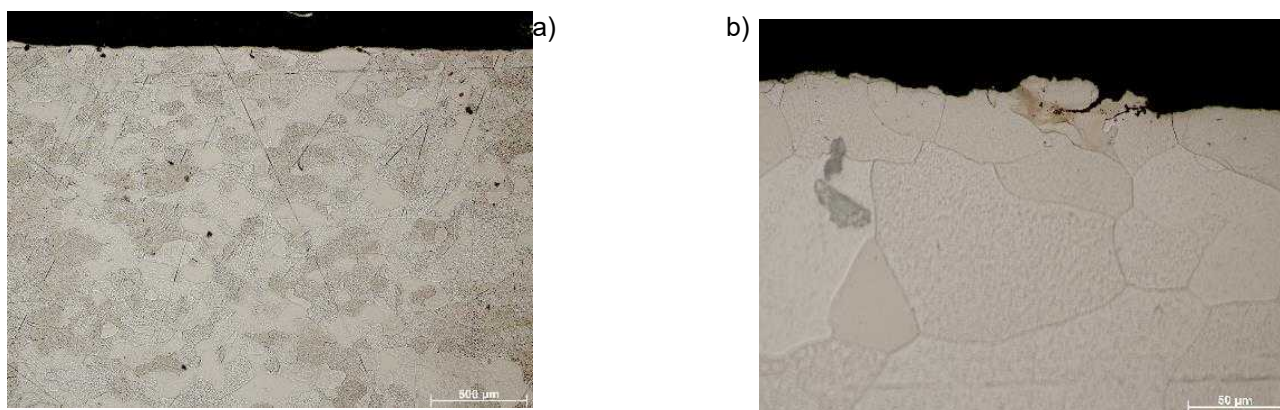
4.6 Wstępny test odporności na wysokotemperaturową korozję tlenową

Wyniki wstępnego utleniania próbek Mo i Nb bez warstw krzemkowych przedstawiono na Rys.59-67. Jak można zaobserwować na zdjęciach (Rys.59) zarówno próbka molibdenowa jak i niobowa nie uległy znaczącej degradacji po teście wysokotemperaturowego utleniania, tj.: nie zaobserwowano nadtopień, mikropęknięć, wykruszeń, itp. defektów. W trakcie testu zaobserwowano, że intensywniejszej degradacji ulegał molibden, czego potwierdzeniem był proces sublimacji tlenków z jego powierzchni odznaczający się charakterystycznym „dymieniem”. Jest to jednoznaczny dowód mniejszej odporności molibdenu na utlenianie w wysokich temperaturach w porównaniu do niobu (Rys.13). W wyniku procesu utleniania na powierzchni obu próbek powstała równomierna warstewka tlenkowa o średniej grubości 25 μ m dla niobu i 5 μ m dla molibdenu, co wskazuje na lepszą stabilność tlenków niobu względem tlenków molibdenu (Rys. 64,66,62,63). Tlenki niobu NbO i Nb₂O₅ nie ulegają sublimacji, pozostając na powierzchni niobu spowalniają proces dalszego utleniania w kierunku charakterystyki parabolicznej (Rys.14,18). Obecność warstewek tlenkowych na powierzchni próbek została również potwierdzona przez analizę EDS (Rys.64,66). W trakcie testu odpornościowego obu badanych materiałów zaobserwowano widoczny rozrost ziaren ich struktury, który najprawdopodobniej został spowodowany zjawiskiem rekrytalizacji powyżej temperatury w przybliżeniu 1100°C dla niobu i 1200°C dla molibdenu (Rys. 60,61). Rozrost ziaren nie jest równomierny co może sugerować istnienie niewielkich naprężeń ściskających wynikających ze sposobu mocowania próbek w uchwycie maszyny Gleeble Hydrawedge 3800 II (próbka jest dociskana przez kowadełko).

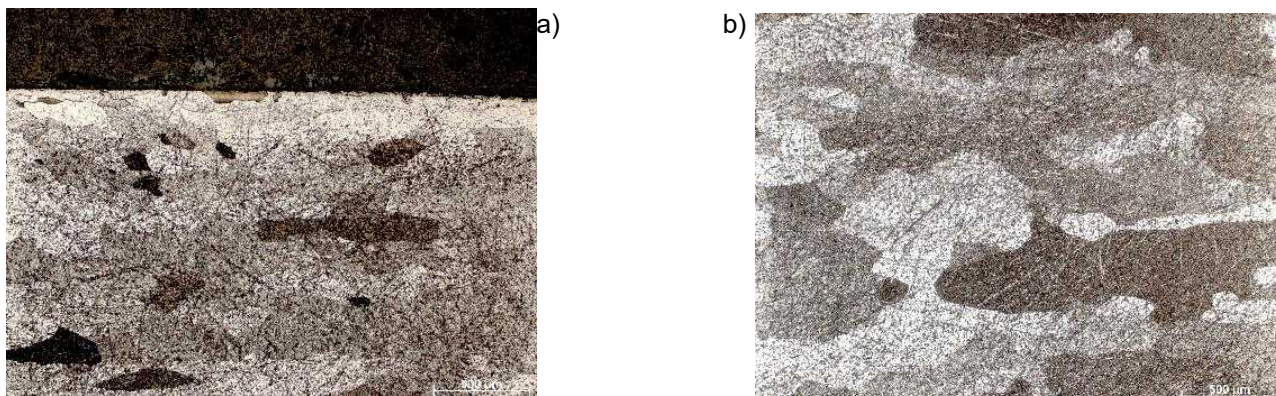
W rezultacie przeprowadzonych wstępnych prób utleniania zaobserwowano niski stopień degradacji próbek. W związku z powyższym zdecydowano o zastosowaniu temperatury 1500°C jako docelowej, w teście wysokotemperaturowego utleniania próbek z wytworzonymi warstwami krzemkowymi, przy wykorzystaniu stanowiska wyposażonego w instalację do naddźwiękowego natrysku ciepłego powłok metodą High Velocity Oxygen Fuel (HVOF).



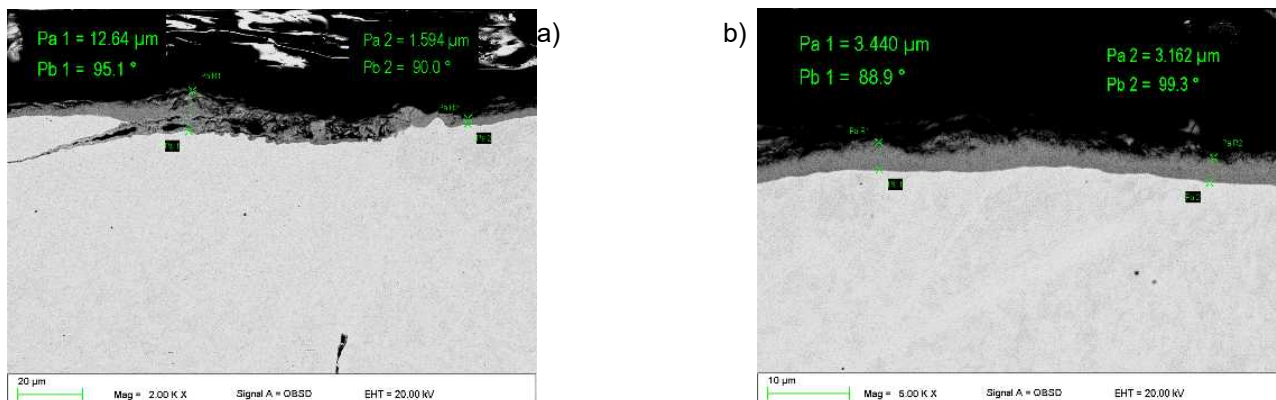
Rys.59 Zdjęcia próbek: molibdenowej (a,b) i niobowej (c,d) bez warstw krzemkowych, wygrzanych w temperaturze 1500°C przez 150 sekund w atmosferze powietrza (badania własne)



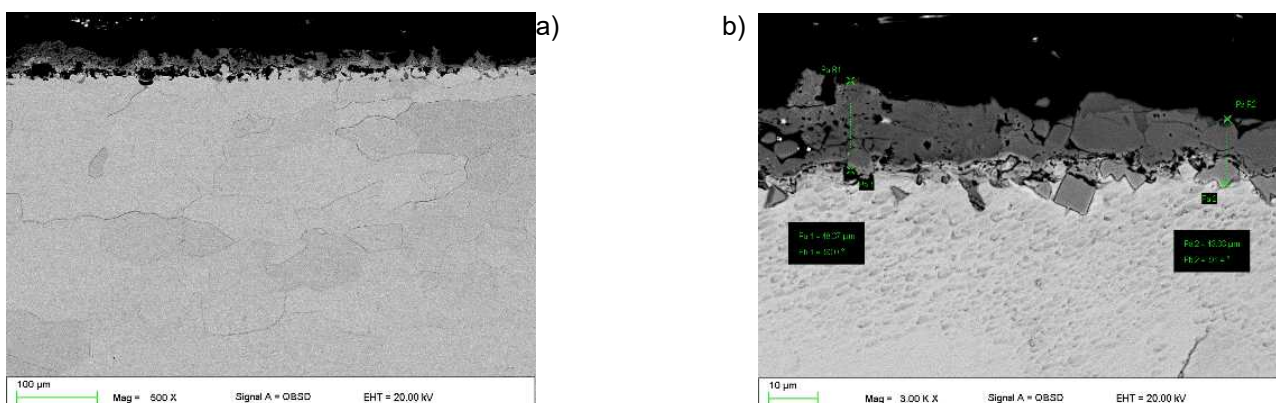
Rys.60 Struktura próbki molibdenowej (a-b) bez warstwy krzemkowej po wygrzaniu w temperaturze 1500°C w atmosferze powietrza. Czas wygrzania – 150 sekund



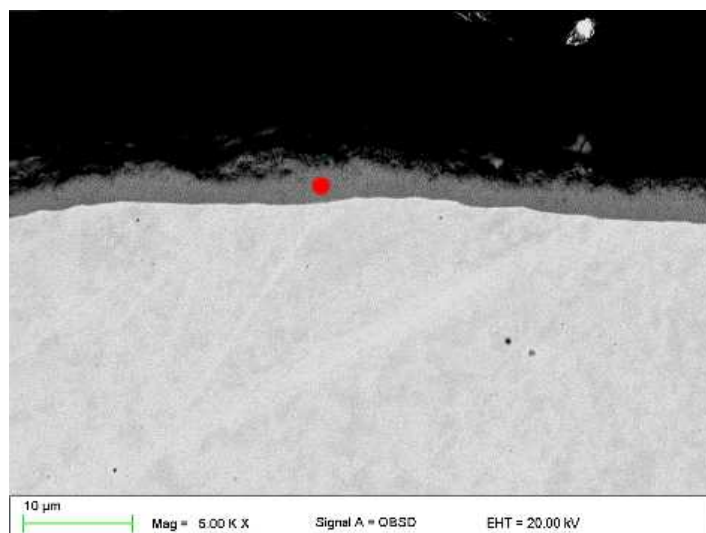
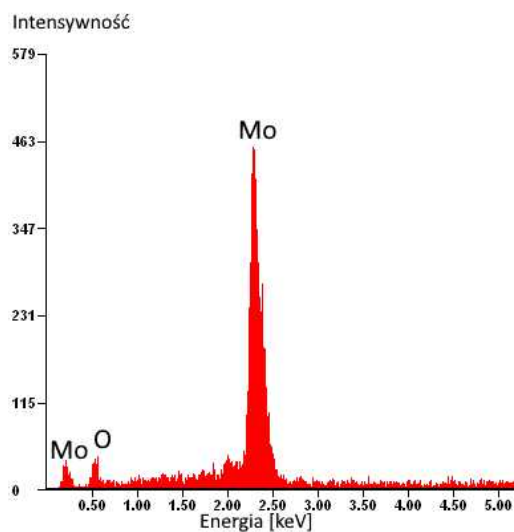
Rys.61 Struktura próbki niobowej (a-b) bez warstwy krzemkowej po wygrzaniu w temperaturze 1500°C w atmosferze powietrza. Czas wygrzewania – 150 sekund.



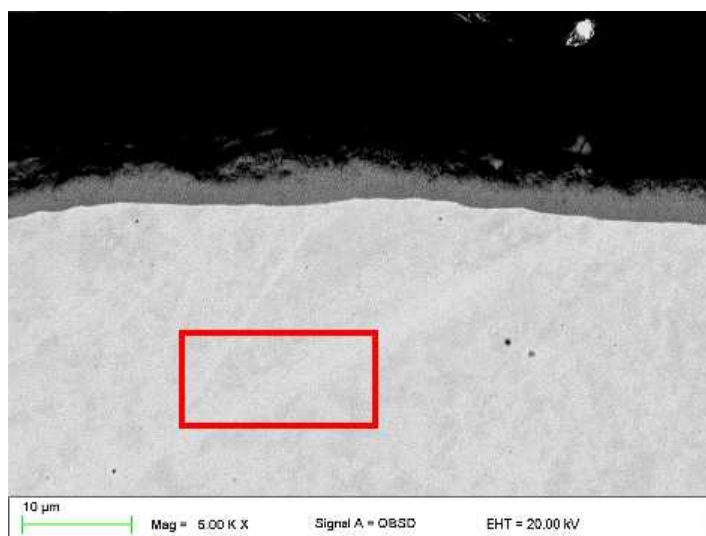
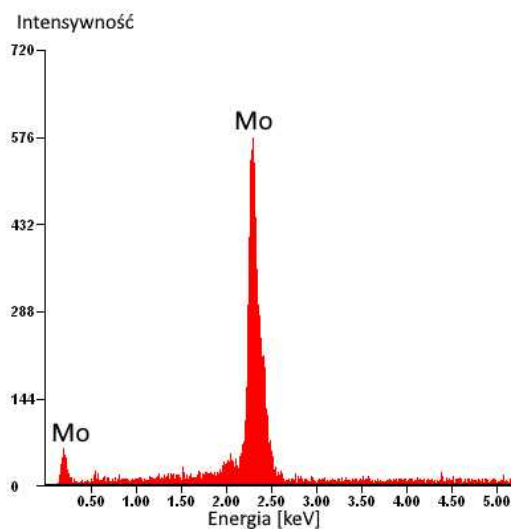
Rys.62 Struktura próbki molibdenowej (a-b) bez warstwy krzemkowej po wygrzaniu w temperaturze 1500°C w atmosferze powietrza. Czas wygrzania – 150 sekund



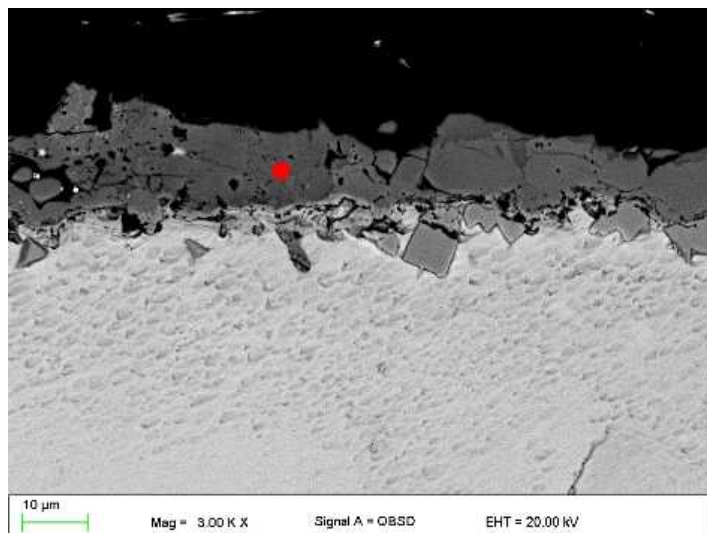
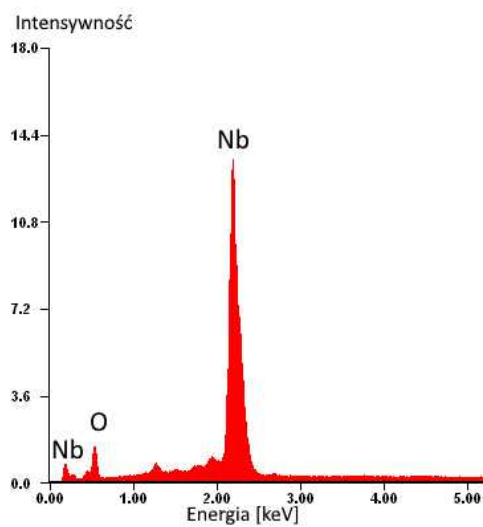
Rys.63 Struktura próbki niobowej (a-b) bez warstwy krzemkowej po wygrzaniu w temperaturze 1500°C w atmosferze powietrza. Czas wygrzania – 150 sekund



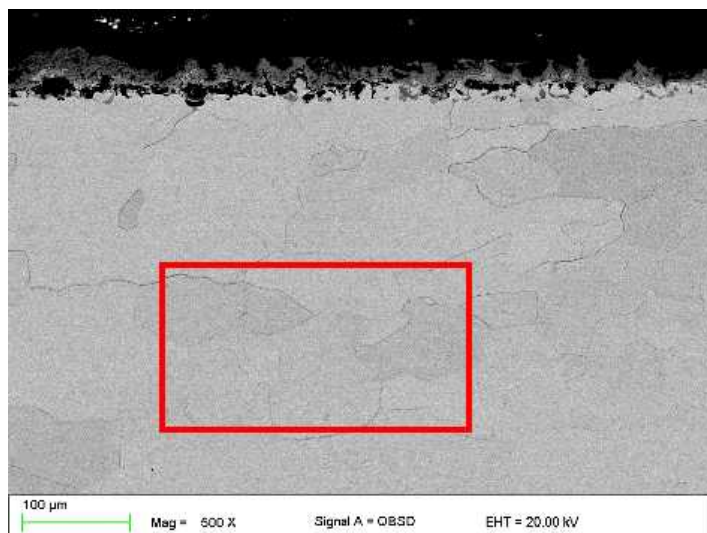
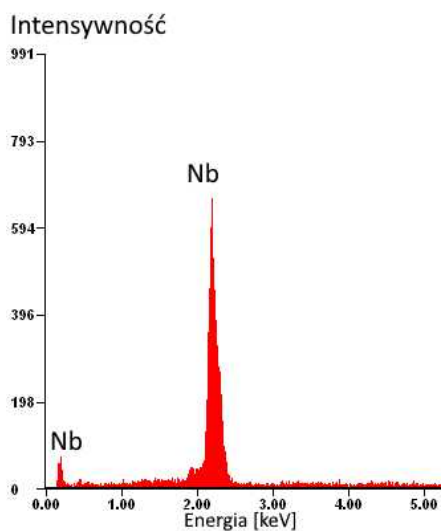
Rys.64 Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru warstwy wierzchniej podłoża molibdenowego po wygrzaniu w temperaturze 1500°C w atmosferze powietrza. Czas wygrzania – 150 sekund



Rys.65 Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru podłoża molibdenowego po wygrzaniu w temperaturze 1500°C w atmosferze powietrza. Czas wygrzania – 150 sekun



Rys.66 Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru warstwy wierzchniej podłoża niobowego po wygrzaniu w temperaturze 1500°C w atmosferze powietrza. Czas wygrzania – 150 sekund



Rys.67 Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru podłoża niobowego po wygrzaniu w temperaturze 1500°C w atmosferze powietrza. Czas wygrzania – 150 sekund

4.7 Próba utleniania na dedykowanym stanowisku (test HVOF)

Aby ocenić skuteczność warstw krzemkowych w zakresie ich odporności na wysokotemperaturową korozję tlenową przeprowadzono testy na zmodyfikowanym i dostosowanym specjalnie do tego celu stanowisku natryskowym HVOF (Rys.30). Wyniki testów pozwoliły określić skuteczność ochrony antykorozyjnej poszczególnych warstw krzemkowych, a także wytypować do dalszych badań te z najlepszymi rezultatami próby. Przyjęto dwa kryteria oceny po przeprowadzonej próbie:

- kryterium uszkodzeń (obecność defektów tj. delaminacja i wykruszenia warstwy, dekompozycja podłoża),
- kryterium termiczne (temperatura do jakiej nagrzało się podłoże chronione przez warstwę krzemkową).

Zgodnie z powyższym do dalszych prób zostały wybrane próbki, na których nie zaobserwowano wyraźnych, dyskwalifikujących warstwę krzemkową do dalszego użytkowania defektów, oraz jednocześnie te próbki, w przypadku których zmierzono najniższą możliwą temperaturę podłoża, w trakcie próby nagrzewania.

Test wysokotemperaturowy utleniania wykonany na zmodyfikowanym stanowisku HVOF przeprowadzono dla wszystkich wariantów grubości warstw krzemkowych (Tab.14) wytworzonych w procesie pack cementation, jak również dla próbek bez wytworzonych krzemków. Czas testu HVOF we wszystkich przypadkach wynosił 30 sekund.

Próbki bez warstwy krzemkowej zarówno molibdenowa jak i niobowa, uległy znacznemu utlenieniu. Zaobserwowano wyraźną degradację powierzchni w geometrii zbliżonej do geometrii płomienia, jak również znaczną deformację spowodowaną najprawdopodobniej erozją gazową (Rys.68). Charakterystyczna biała i żółta barwa na powierzchni próbki niobowej świadczy o obecności warstewki tlenków $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [175,265], natomiast brązowo-czarny kolor powierzchni próbki molibdenowej sugeruje obecność tlenków MoO_2 [166].

Próbki molibdenowe i niobowe z warstwami krzemkowymi wykazały znaczną odporność na wysokotemperaturowe utlenianie w trakcie testu HVOF. Wyniki po teście zestawiono w tabeli 14. Jedynie próbka niobowa z wytworzoną warstwą krzemkową o grubości $70\mu\text{m}$

(N2) uległa uszkodzeniu, tj. całkowitej sublimacji w obszarze geometrii płomienia HVOF. Świadczy to nie tylko o intensywnej oksydacji, ale przede wszystkim o silnej erozji strugą płomienia HVOF.










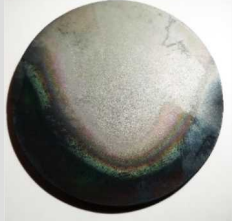


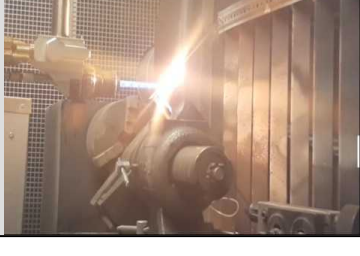

Rys.68 Wygląd powierzchni próbki molibdenowej (z lewej) i niobowej (z prawej) bez warstwy krzemkowej po teście wysokotemperaturowym HVOF. Temperatura osiągnięta na próbce – 1500°C w czasie 30s

Prawdopodobną przyczyną tej sytuacji mogła być wada warstwy krzemkowej tj. pęknięcia wzdłużne, obserwowane na obrazach SEM (Rys.56), które mogły być przyczyną delaminacji i defragmentacji warstwy, a następnie silnej erozji twardymi cząstkami pozostałymi w wyniku rozpadu warstwy krzemkowej. Nie można wykluczyć również uszkodzenia materiału próbki, które mogło powstać w trakcie drążenia otworu potrzebnego do montażu termopary.

Pozostałe próbki z warstwami krzemkowymi nie ujawniły oznak zużycia tj. uszkodzenie warstwy krzemkowej po teście wysokotemperaturowym HVOF, a ich powierzchnia uległa prawdopodobnie pasywacji w wyniku wytworzenia szczelnej warstewki SiO_2 , na co wskazuje wynik dyfrakcji rentgenowskiej (Rys.71,72). Widoczne na powierzchni pęknięcia (Rys.69,70) były najprawdopodobniej obecne przed testem HVOF i mogą być rezultatem wewnętrznych naprężeń cieplnych występujących podczas stygnięcia próbek po procesie krzemowania, jak również mogły powstać w trakcie chłodzenia po teście HVOF.

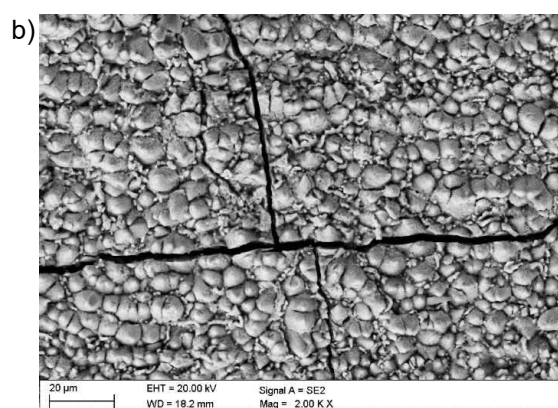
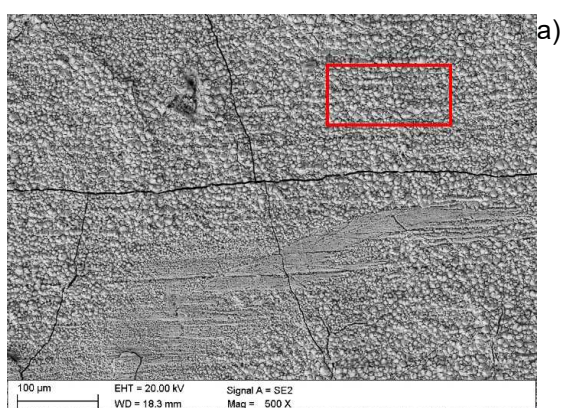
Obserwacje SEM powierzchni próbki M3 potwierdziły jej bardziej gruboziarnistą strukturę i większą szerokość pęknięć po teście HVOF (Rys.69), w porównaniu do tej samej próbki przed testem (Rys.39a). Podobna zależność wystąpiła dla próbki niobowej N3 po teście

Tab.14 Porównanie wyników próby utleniania wysokotemp. przy wykorzystaniu dedykowanego stanowiska HVOF. Wyniki dla próbek z różnymi wariantami grubości warstw krzemkowych (opracowanie własne)

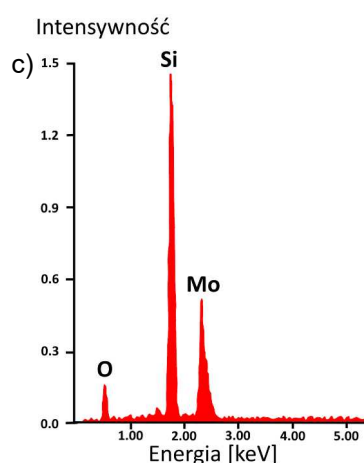
Próbka	Zdjęcie z testu	Zdjęcie powierzchni próbki po teście	Osiągnięta temperatura i chropowatość
M1			Maks. temp. - 1426°C Chropowatość Ra – 2,47 µm Widoczna utleniona powierzchnia.
M2			Maks. temp. - 1446°C Chropowatość Ra – 1,02 µm Widoczna utleniona powierzchnia. Białe obszary – miejsce delaminacji warstwy w wyniku uszkodzenia mechanicznego w trakcie demontażu próbki z uchwytu.
M3			Maks. temp. - 1314°C Chropowatość Ra – 2,48 µm Widoczna utleniona powierzchnia.
N1			Maks. temp. - 1480°C Chropowatość Ra – 1,16 µm Widoczna utleniona powierzchnia.
N2			Próbka uległa znacznemu uszkodzeniu.
N3			Maks. temp. - 1396°C Chropowatość Ra – 1,6 µm Widoczna utleniona powierzchnia.

HVOF (Rys.70) i przed testem (Rys.48a). Rozrost ziaren struktury na powierzchni próbek M3 i N3 jest spowodowany najprawdopodobniej przez zjawisko rekrytalizacji, które mogło wystąpić w trakcie testu HVOF.

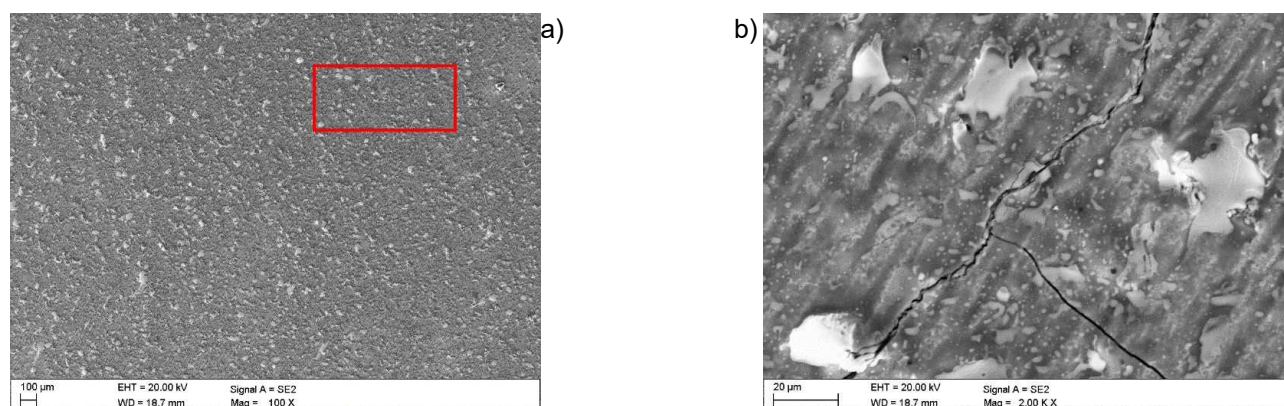
Przyjmując stałe wartości czasu testu HVOF (30 sekund), możliwe było porównanie uzyskanych temperatur podłoża analizowanych próbek. Najniższe wartości zaobserwowano dla próbek o najgrubszych warstwach krzemkowych, tj. próbka M3 osiągnęła temperaturę (1314°C) , czyli o 118°C niższą niż próbka N3 (1396°C) i w przybliżeniu 200°C niższą niż próbka molibdenowa bez wytworzonych krzemków (Rys.73).



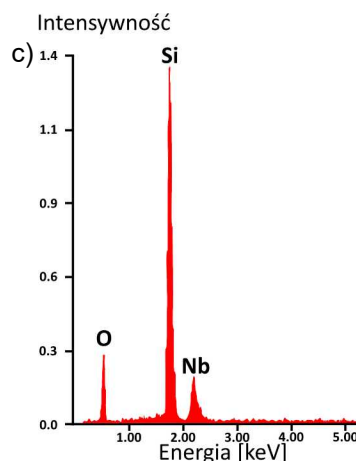
Pierwiastek	Zawartość [%at.]
O	35.40
Si	48.08
Mo	16.52



Rys.69 Topografia powierzchni próbki M3 (a-b) oraz wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru warstwy krzemkowej po teście HVOF (c)



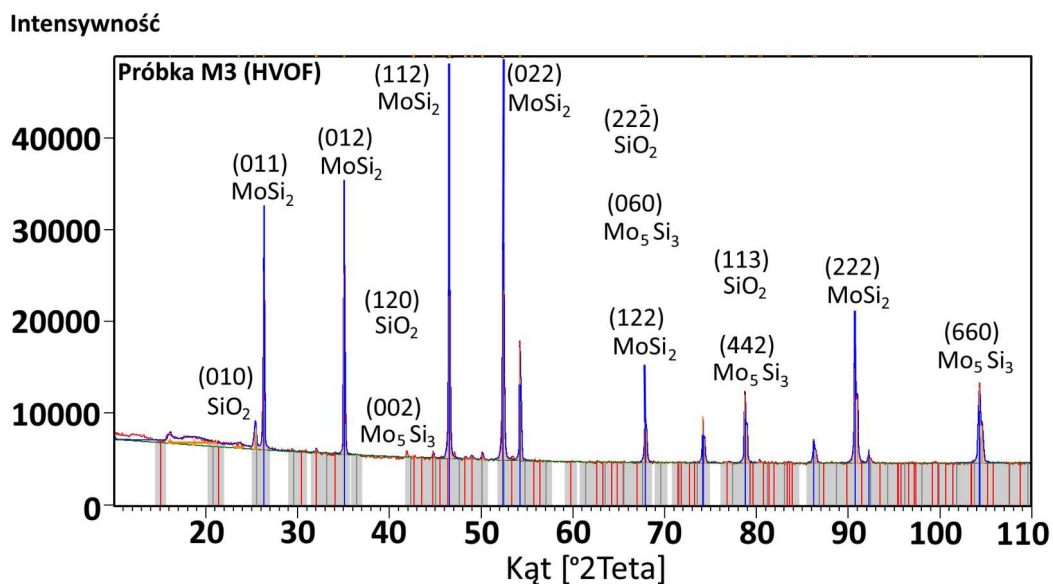
Pierwiastek	Zawartość [%at.]
O	52.05
Si	42.36
Nb	05.59



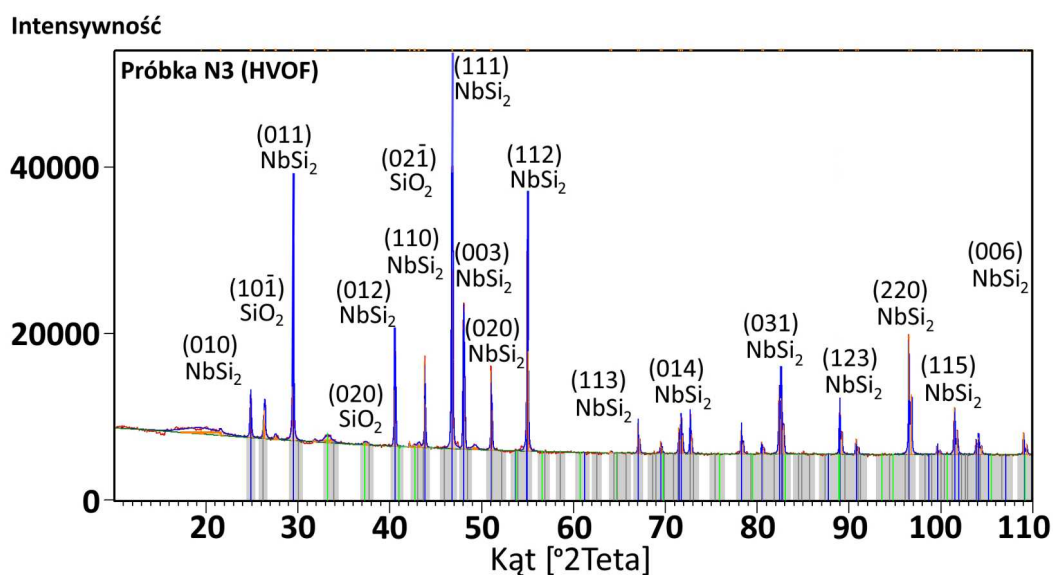
Rys.70 Topografia powierzchni próbki N3 (a-b) oraz wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru warstwy krzemkowej po teście HVOF (c)

Łatwo zauważyć zależność między grubością warstwy i odpornością na oddziaływanie wysokich temperatur. Wynika z tego fakt, że im większa grubość warstwy tym lepsza izolacja cieplna podłoża. Dodatkowo warstwy krzemkowe na molibdenie charakteryzują się większą izolacją cieplną niż na niobie, co może być spowodowane prawie dwukrotnie większym współczynnikiem przewodności cieplnej jakim się charakteryzuje molibden w odniesieniu do niobu (Tab.5).

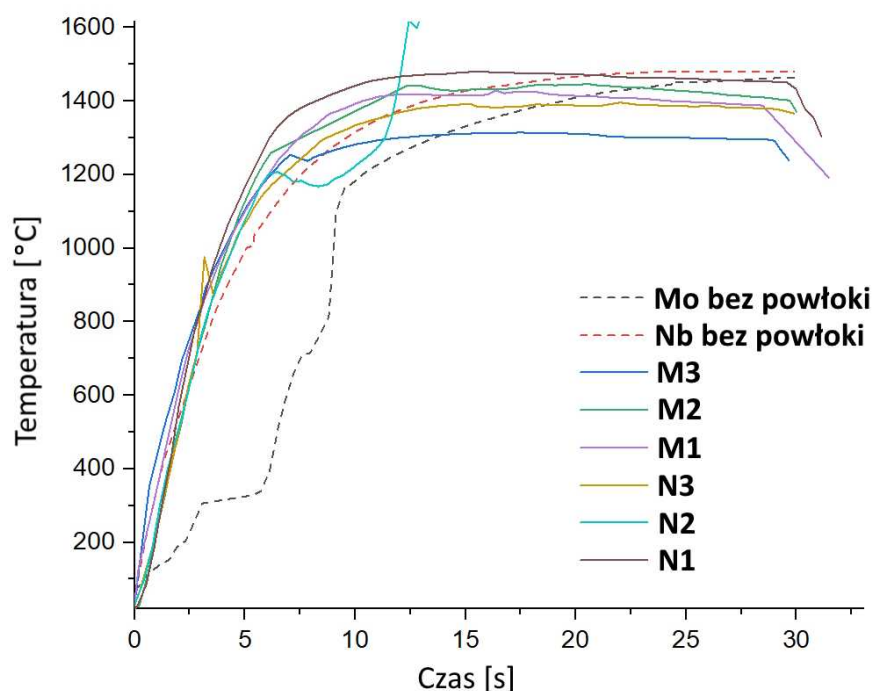
W związku z powyższym zdecydowano o skoncentrowaniu dalszych prac badawczych na próbkach o największych grubościach warstw krzemkowych tj. M3 i N3.



Rys.71 Dyfraktogram rentgenowski próbki M3 po teście wysokotemperaturowego utleniania z wykorzystaniem HVOF



Rys.72 Dyfraktogram rentgenowski próbki N3 po teście wysokotemperaturowego utleniania z wykorzystaniem HVOF



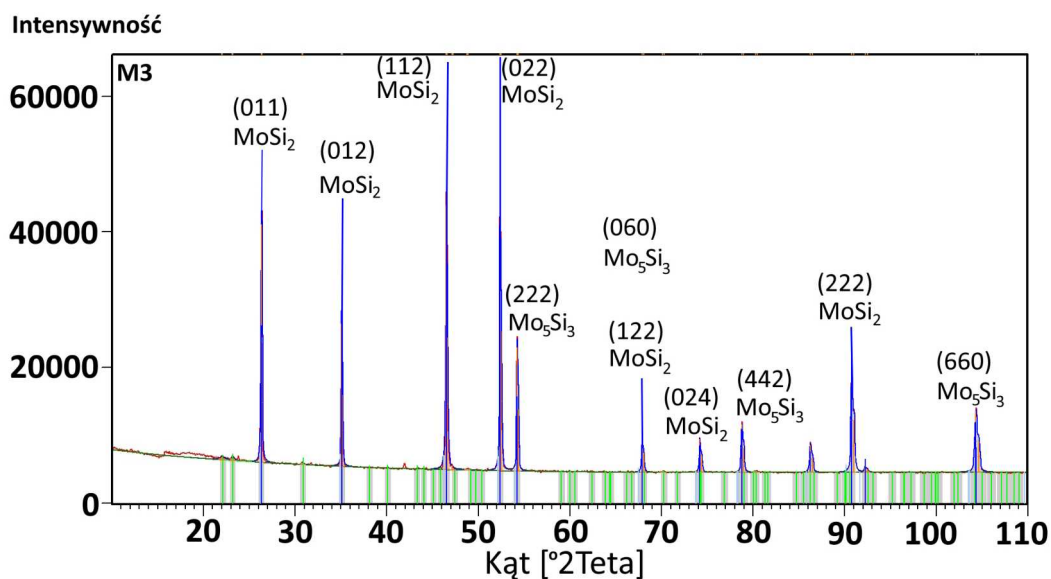
Rys.73 Wykres na którym przedstawiono krzywe nagrzewania próbek Mo i Nb w teście HVOF.

4.8 Dyfrakcja rentgenowska XRD

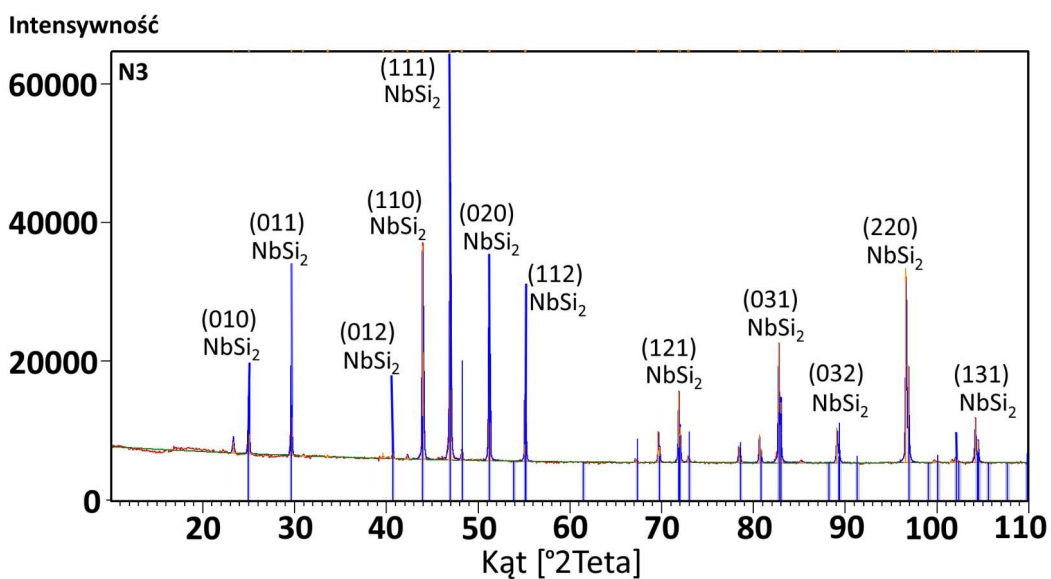
Badanie struktury fazowej warstw wierzchnich przeprowadzono przy zastosowaniu dyfrakcji rentgenowskiej. Ponieważ wyniki były tożsame dla zadanych grubości analizowanych próbek zamieszczono jedynie dyfraktogramy dla próbek molibdenowych i niobowych z wytworzoną warstwą krzemkową o grubości $90\mu\text{m}$ (Rys.74,75).

Analiza dyfraktogramów potwierdziła obecność faz krzemkowych. Dla podłoży molibdenowych są to w przeważającej ilości fazy MoSi_2 z mniejszym udziałem faz Mo_5Si_3 . Istnienie faz Mo_5Si_3 może być spowodowane zwiększoną dyfuzją atomów molibdenu od podłoża w kierunku warstwy krzemkowej, w trakcie procesu krzemowania. Mechanizm został opisany przez Yao, Chou i współpracowników [220,221]. Powstawanie fazy Mo_5Si_3 jest również charakterystycznym zjawiskiem dla długiego czasu wygrzewania warstwy

krzemkowej w temperaturze powyżej 1500°C w atmosferze tlenowej, co zauważył m.in. Bertiss i współpracownicy [223]. W przypadku warstw krzemkowych na podłożach niobowych zaobserwowano obecność struktury NbSi₂ i nie stwierdzono istnienia innych faz.



Rys.74 Dyfraktogram rentgenowski próbki M3



Rys.75 Dyfraktogram rentgenowski próbki N3

4.9 Mikroskopia Transmisyjna (TEM i STEM)

W celu szczegółowej analizy wytworzonych warstw krzemkowych wykorzystano elektronową mikroskopię transmisyjną. Wykonane badania pozwoliły określić wielkość ziaren struktury krzemkowej, skład chemiczny i analizę profilową stężenia pierwiastków, jak również grubość warstwy przejściowej oraz identyfikację fazową z wykorzystaniem dyfrakcji elektronowej.

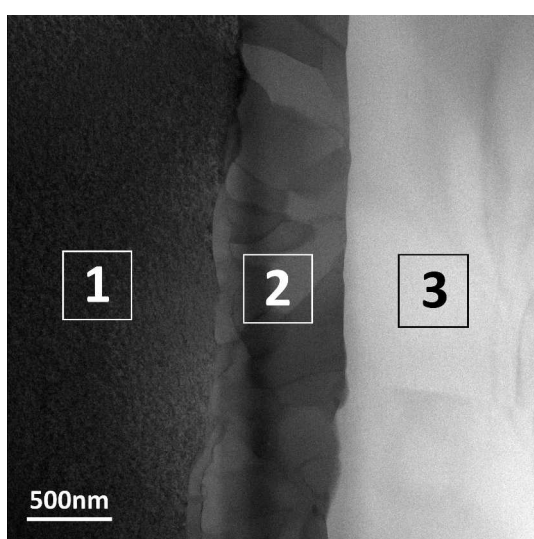
Cienka folia wykonana z próbki M3

Na Rys.76,77 i 80a-b została przedstawiona struktura warstwy krzemkowej (3) wytworzonej na podłożu molibdenowym (1) z szczególnym uwzględnieniem strefy przejściowej (2), której obecność potwierdzono, także w badaniach SEM (Rys.54a). Zmierzona wartość grubości strefy przejściowej (2) mieści się w zakresie 500÷700nm i stanowi 1÷1,5% grubości całej warstwy krzemkowej. Skład chemiczny na przekroju wytworzonej warstwy wierzchniej jest zmienny i zależy od badanych obszarów oznaczonych na Rys.76 jako 1, 2 i 3 (Tab.15).

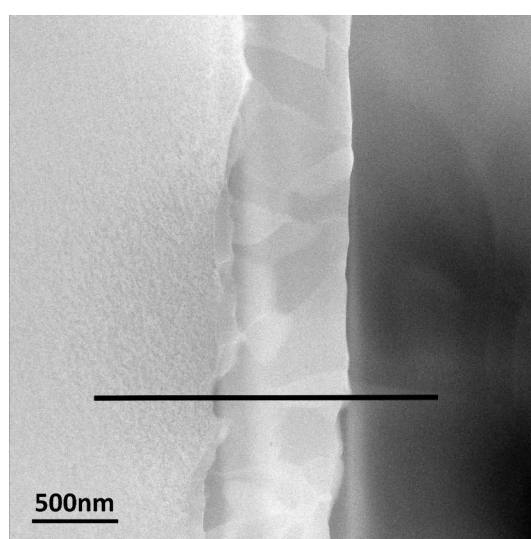
Obrazy TEM-BF dla dwóch różnych wartości powiększeń zostały przedstawione na Rys.80a-b. Dokonano pomiaru wielkości ziaren struktury w strefie przejściowej (2) oraz potwierdzono ich kolumnową budowę. Wielkość ziaren określono w zakresie 200÷300nm. Z wykorzystaniem dyfrakcji elektronowej SAED i wyników symulacji komputerowej potwierdzono, że skład fazowy: podłoża stanowi faza Mo o układzie kubicznym i grupie przestrzennej $I m-3m$ (Rys.81) strefy przejściowej Mo_5Si_3 (faza tetragonalna, grupa przestrzenna $I4/m c m$) (Rys.82) oraz warstwy krzemkowej $MoSi_2$ (faza tetragonalna, grupa przestrzenna $I 4/mmm$) (Rys.83).

Tab.15 Próbka M3. Wyniki pomiaru składu chemicznego na przekroju warstwy krzemkowej z obszarów 1, 2 i 3 (Rys.76)

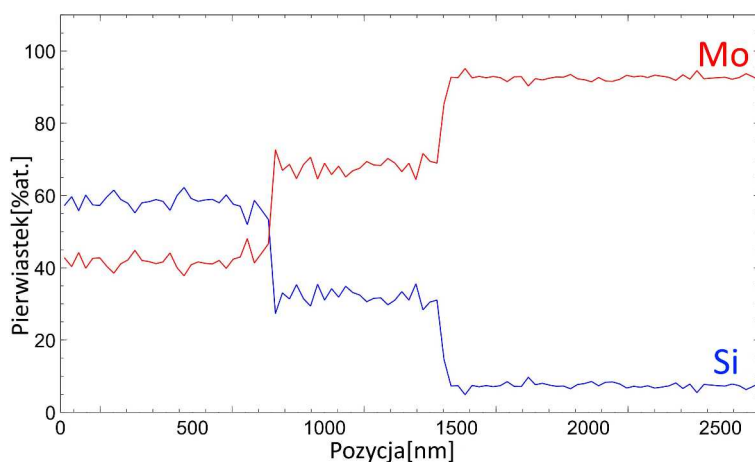
Obszar pomiarowy	Stężenie [%at]	
	Mo	Si
Podłoże Mo (1)	100	0
Strefa przejściowa (2)	73	27
Warstwa dyfuzyjna (3)	39	61



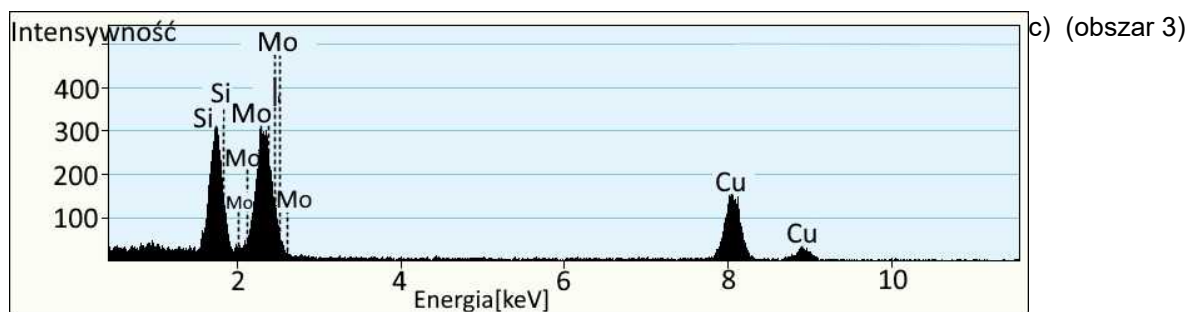
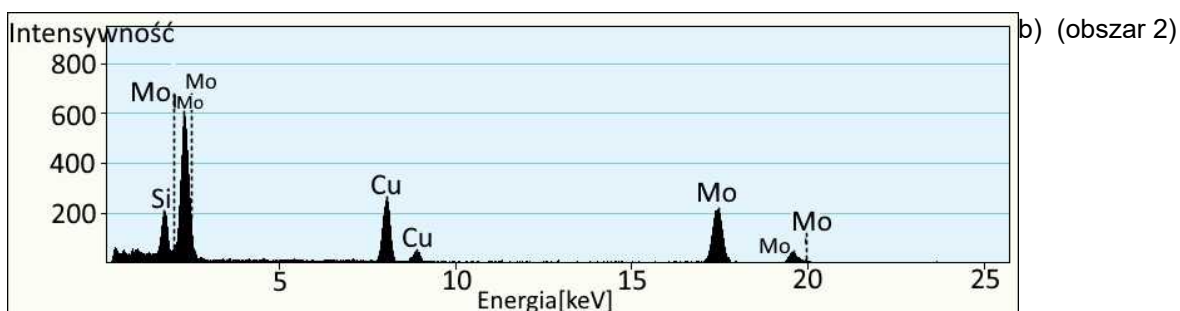
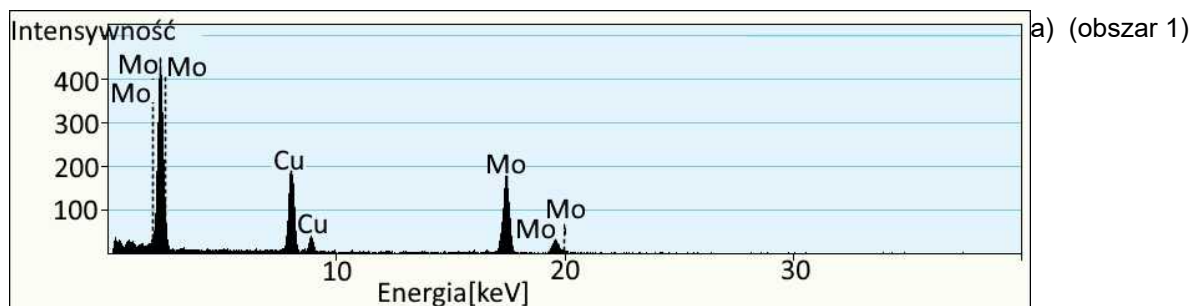
Rys.76 Struktura warstwy krzemkowej na próbce M3; Obraz STEM-BF, 1 – podłoże Mo, 2 – strefa przejściowa, 3 – warstwa dyfuzyjna



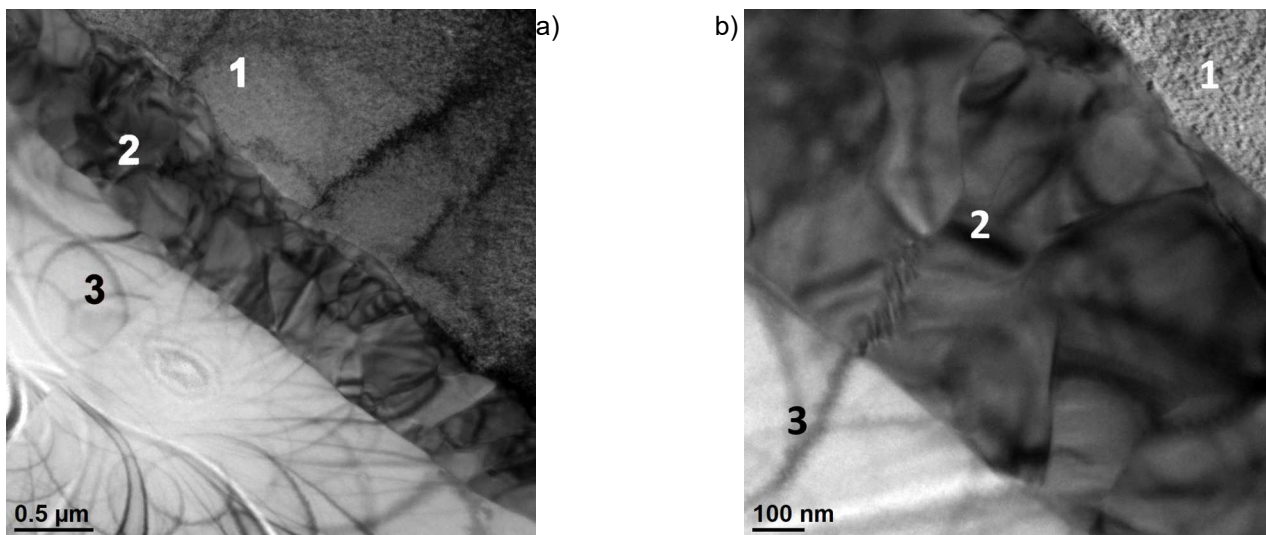
Rys.77 Struktura warstwy krzemkowej na próbce M3; Obraz STEM HAADF



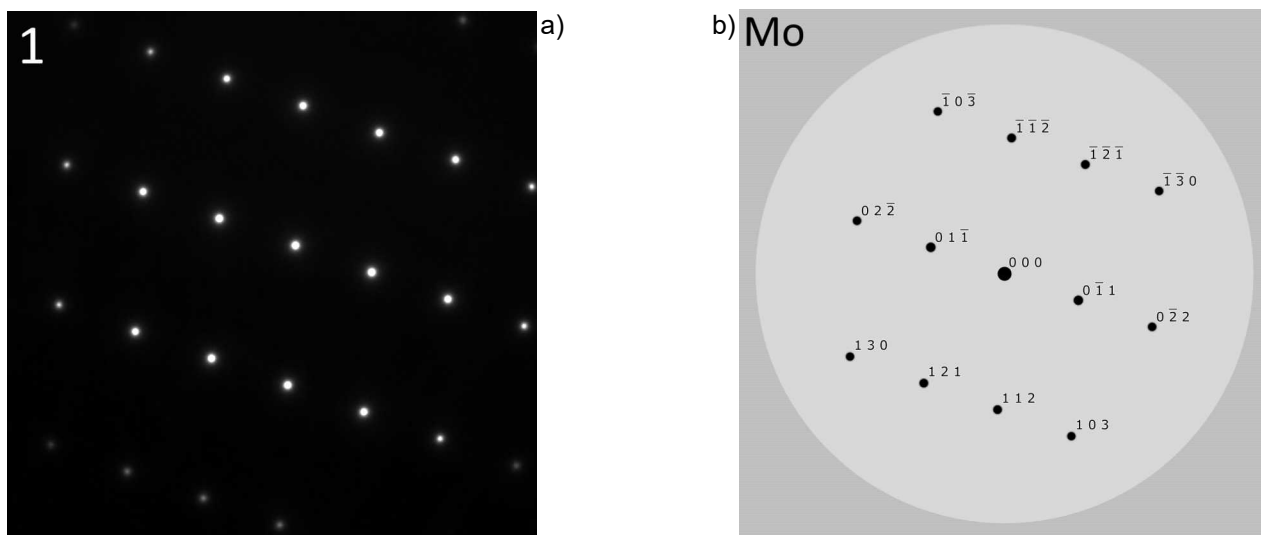
Rys.78 Struktura warstwy krzemkowej na próbce M3; Analiza profilowa EDS zmian stężenia pierwiastków wzdłuż czarnej linii na rysunku 77



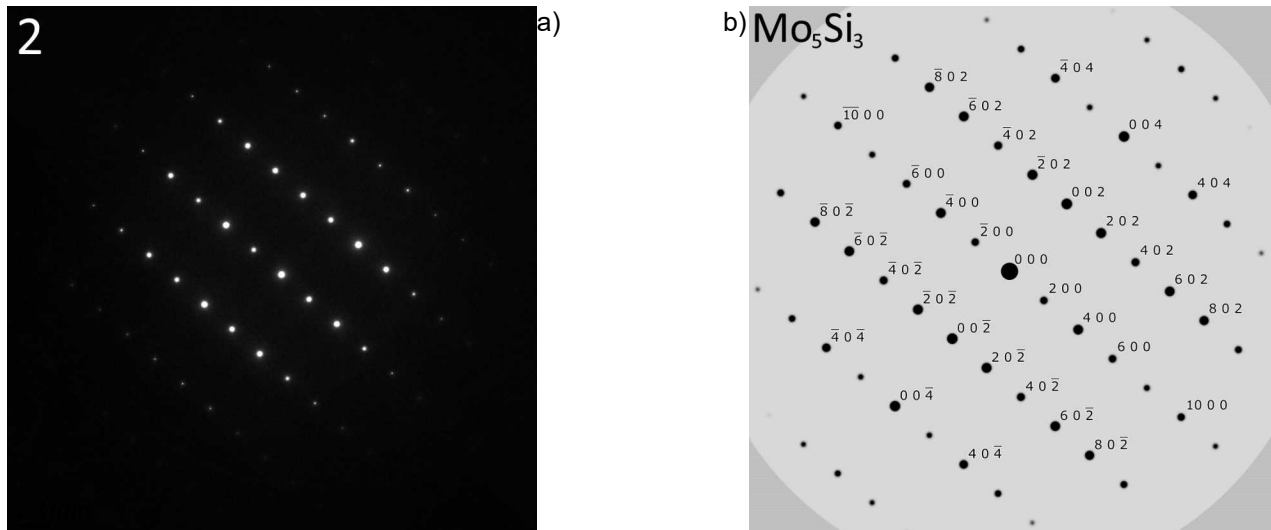
Rys.79 Struktura warstwy krzemkowej na próbce M3; (a-c) widmo dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego w obszarze 1, 2 i 3



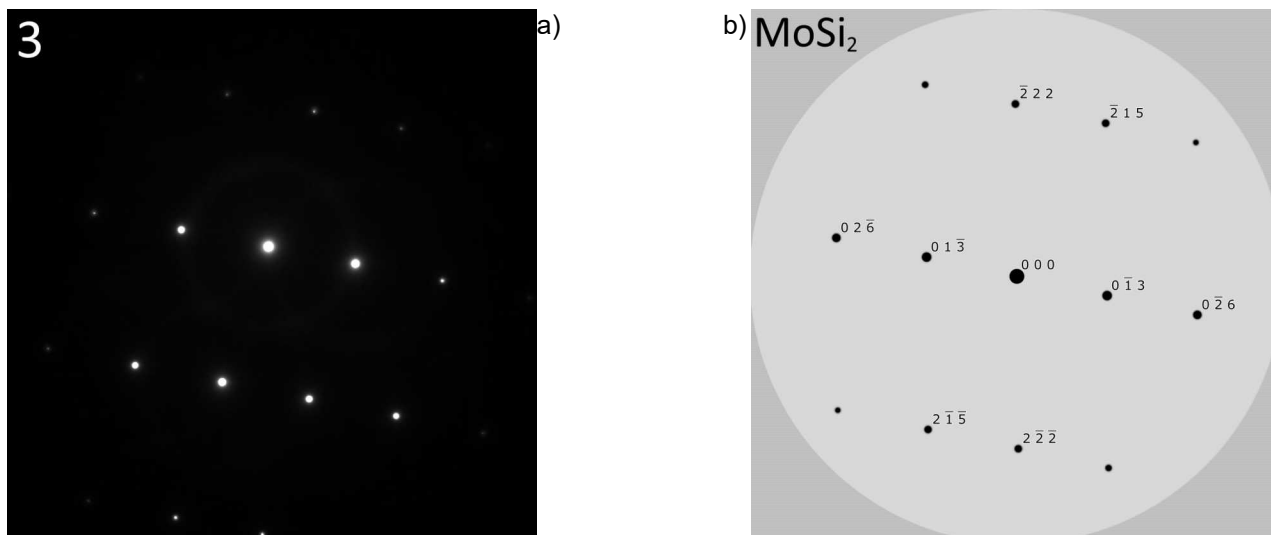
Rys.80 Struktura warstwy krzemkowej próbki M3; 1- podłoże Mo, 2 – strefa przejściowa, 3 – warstwa krzemkowa; Obrazy TEM-BF dla różnych powiększeń (a,b)



Rys.81 Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru 1 (a) oraz wynik symulacji komputerowej dyfrakcji elektronowej (b) kubicznej fazy Mo (grupa przestrzenna $I m\bar{3}m$) w kierunku $[-3\ 1\ 1]$



Rys.82 Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru 2 (a) oraz wynik symulacji komputerowej dyfrakcji elektronowej (b) tetragonalnej fazy Mo_5Si_3 (grupa przestrzenna $I4/m\ c\ m$) w kierunku $[0\ 1\ 0]$



Rys.83 Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru 3 (a) oraz wynik symulacji komputerowej dyfrakcji elektronowej (b) tetragonalnej fazy MoSi_2 (grupa przestrzenna $I\ 4/m\ m\ m$) w kierunku $[4\ 3\ 1]$

Cienka folia wykonana z próbki N3

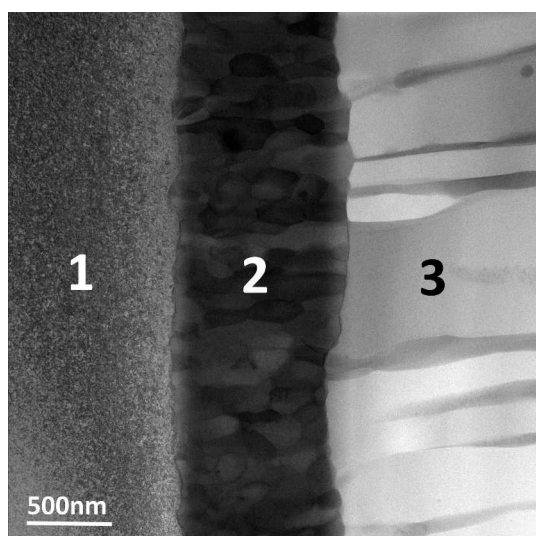
Na Rys.84,85 i 88a-b została przedstawiona struktura warstwy krzemkowej (3) wytworzonej na podłożu molibdenowym (1) ze szczególnym uwzględnieniem strefy przejściowej (2), której obecność potwierdzono, także w badaniach SEM (Rys.57b). Zmierzona wartość grubości strefy przejściowej (2) mieści się w zakresie $1000 \div 1250 \text{ nm}$ i stanowi $1 \div 1,5\%$ grubości całej warstwy krzemkowej. Skład chemiczny na przekroju wytworzonej warstwy wierzchniej jest zmienny i zależy od badanych obszarów oznaczonych na Rys.84,85 (Tab.16).

Obrazy TEM-BF dla dwóch różnych wartości powiększeń zostały przedstawione na Rys. 88a-b. Dokonano pomiaru wielkości ziaren struktury w strefie przejściowej (2) oraz potwierdzono ich kolumnową budowę. Wielkość ziaren określono w zakresie $150 \div 300 \text{ nm}$. Z wykorzystaniem dyfrakcji elektronowej SAED i wyników symulacji komputerowej potwierdzono, że skład fazowy: podłoża stanowi faza Nb o układzie kubicznym i grupie przestrzennej $I m-3m$ (Rys.89), strefy przejściowej Nb_5Si_3 (faza tetragonalna, grupa przestrzenna $I4/m c m$) (Rys.90) oraz warstwy krzemkowej NbSi_2 (faza heksagonalna, grupa przestrzenna $P 62 2 2$) (Rys.82C).

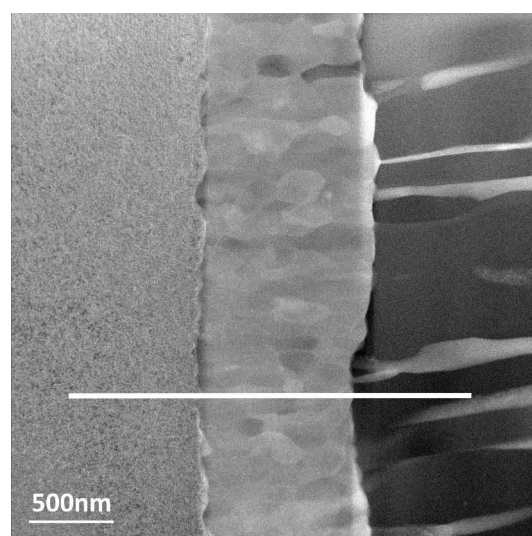
Przeprowadzona analiza obrazów TEM-BF próbek M3 i N3 potwierdziła jednoznacznie kolumnową budowę krzemkowych warstw dyfuzyjnych, w tym warstwy przejściowej z widocznymi, ciemnymi obszarami naprężeń wewnętrznych, mogących być przyczyną pęknięć w tejże warstwie. Naprężenia wewnątrz struktury warstwy krzemkowej powstały najprawdopodobniej w wyniku chłodzenia próbek po procesie krzemowania i są rezultatem niższego współczynnika rozszerzalności liniowej struktur krzemkowych względem metalicznego podłoża, jak również wysokiej temperatury przejścia w stan kruchy warstw krzemkowych.

Tab.16 Próbka N3. Wyniki pomiaru składu chemicznego na przekroju warstwy krzemkowej z obszarów 1, 2 i 3 (Rys.84)

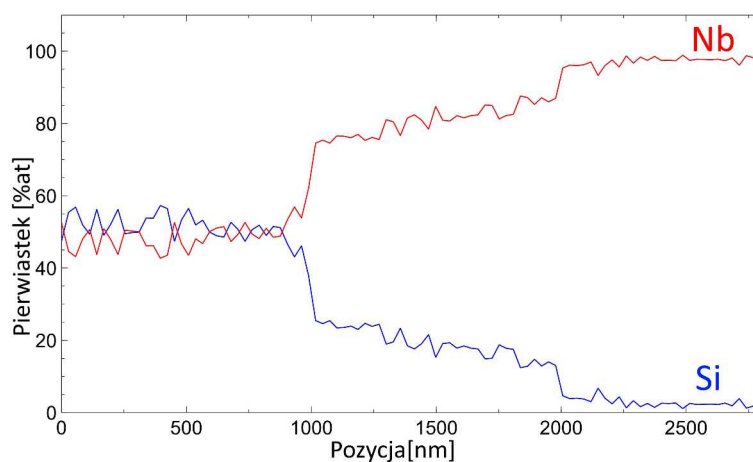
Obszar pomiarowy	Stężenie [%at]	
	Nb	Si
Podłoże Nb (1)	100	0
Strefa przejściowa (2)	85	15
Warstwa dyfuzyjna (3)	55	45



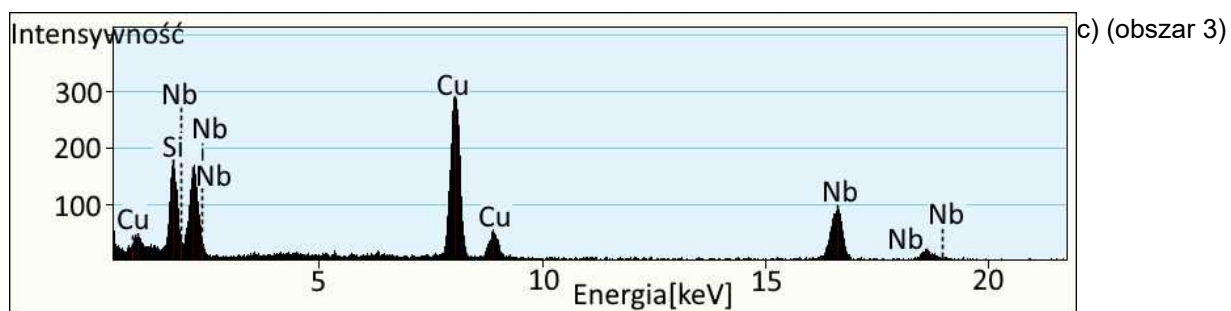
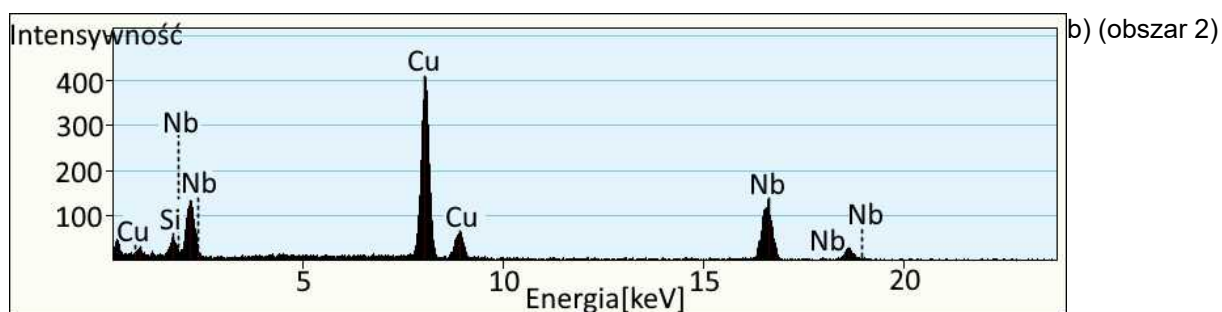
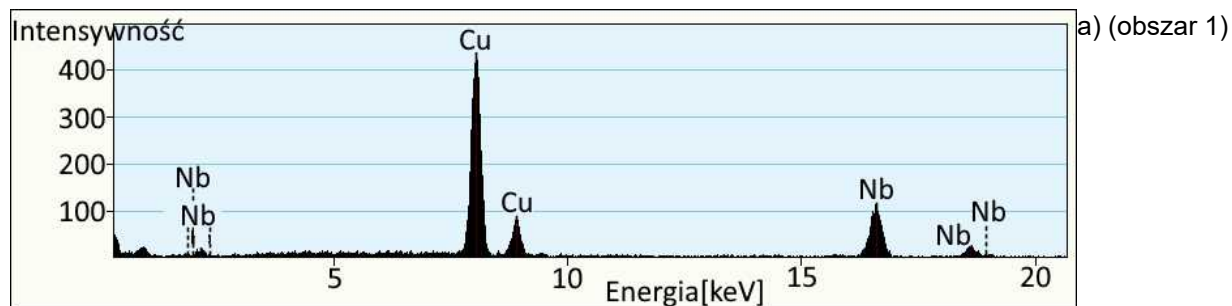
Rys.84 Struktura warstwy krzemkowej na próbce N3; Obraz STEM-BF, 1 – podłoże Nb, 2 – strefa przejściowa, 3 – warstwa dyfuzyjna



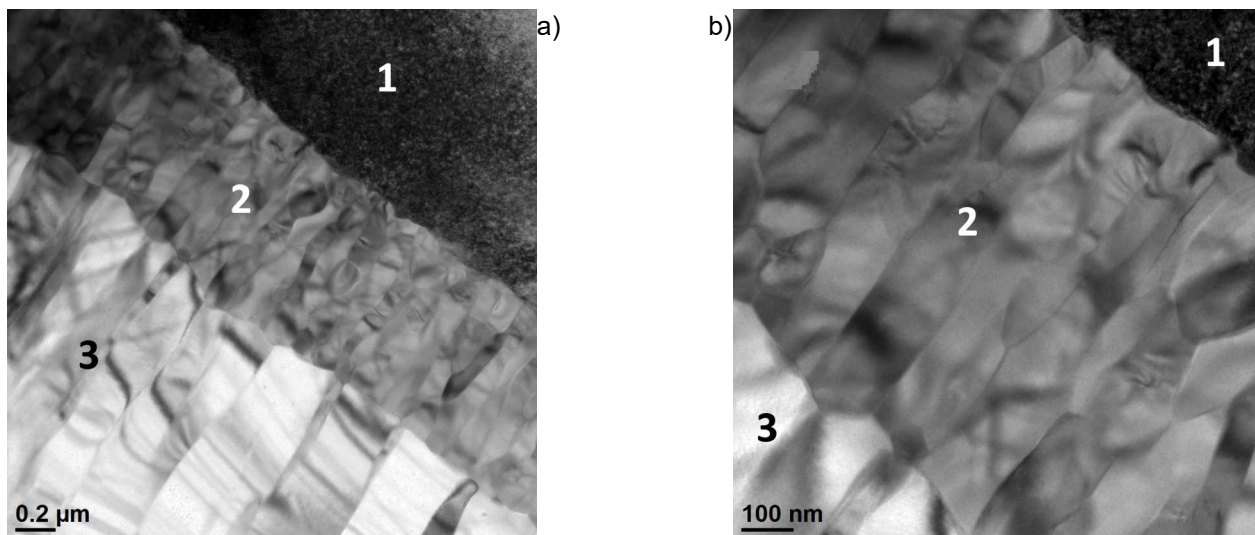
Rys.85 Struktura warstwy krzemkowej na próbce N3; Obraz STEM HAADF



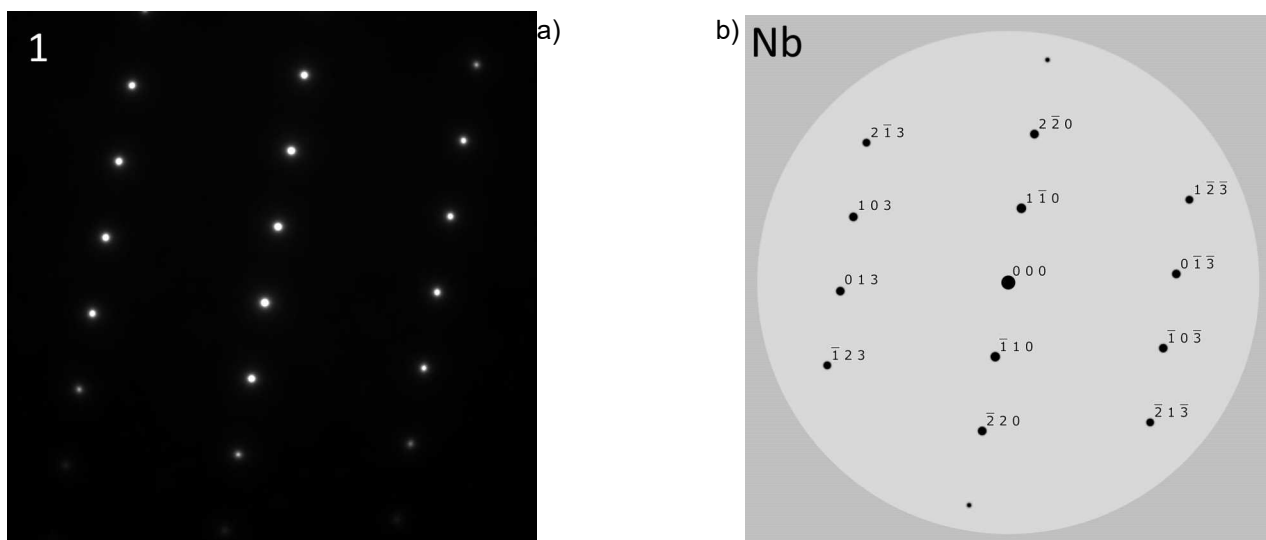
Rys.86 Struktura warstwy krzemkowej na próbce N3; Analiza profilowa EDS zmian stężenia pierwiastków wzdłuż białej linii na rysunku 85



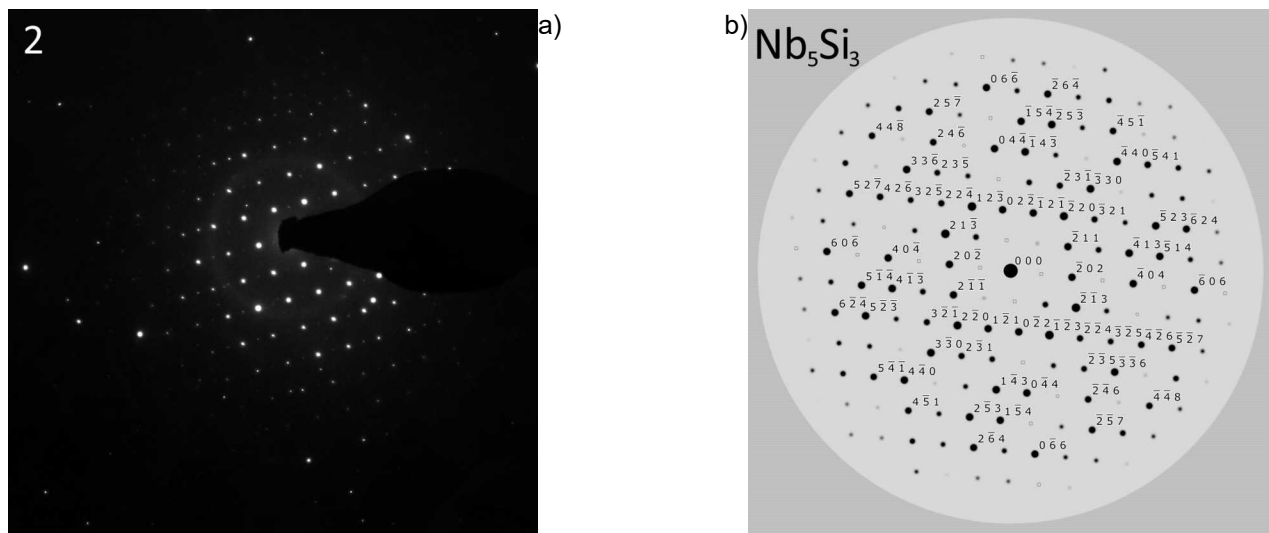
Rys.87 Struktura warstwy krzemkowej na próbce N3; (a-c) widmo dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego w obszarze 1, 2 i 3



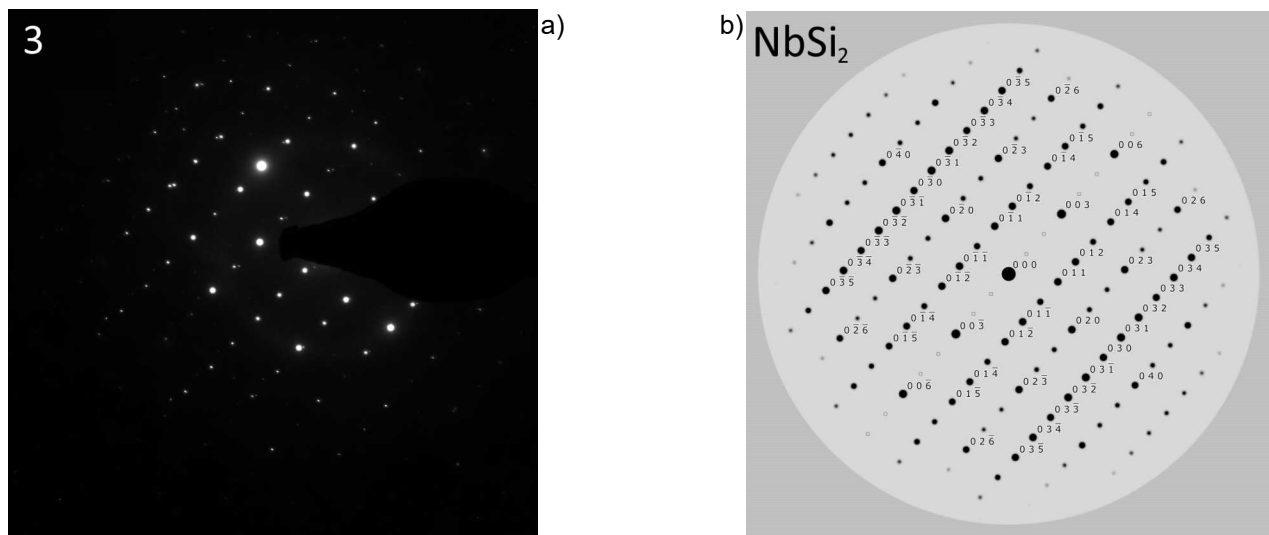
Rys.88 Struktura warstwy krzemkowej próbki N3; 1- podłoże Nb, 2 – strefa przejściowa, 3 – warstwa krzemkowa. Obrazy TEM-BF dla różnych powiększeń (a,b)



Rys.89 Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru 1 (a) oraz wynik symulacji komputerowej dyfrakcji elektronowej (b) kubicznej fazy Nb (grupa przestrzenna $I m-3m$) w kierunku $[3\ 3\ -1]$



Rys.90 Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru 2 (a) oraz wynik symulacji komputerowej dyfrakcji elektronowej (b) fazy tetragonalnej Nb_5Si_3 (grupa przestrzenna $I4/m\ c\ m$) w kierunku $[1\ 1\ 1]$



Rys.91 Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru 3 (a) oraz wynik symulacji komputerowej dyfrakcji elektronowej (b) heksagonalnej fazy $NbSi_2$ (grupa przestrzenna $P\ 6\ 2\ 2$) w kierunku $[-1\ 0\ 0]$

Badania składu chemicznego na przekroju warstwy krzemkowej pozwoliły potwierdzić, że w przypadku próbki M3 (Rys.78,86), warstwa dyfuzyjna o składzie 61%at. Si i 39%at. Mo na molibdenie odpowiada stechiometrii fazy MoSi_2 , natomiast w przypadku warstwy dyfuzyjnej na podłożu niobowym określono jej skład chemiczny na poziomie 45%at. Si i 55%at. Nb. Tego typu wyniki nie wskazują na zachowanie bilansu atomów odpowiadającego fazy NbSi_2 , co może sugerować, że w warstwie krzemkowej na próbce N3 istnieją obszary zawierające znaczną ilość atomów niobu nie tworzących faz krzemkowych. Podobna zależność występuje dla warstwy przejściowej próbki N3, w której udział atomów niobu jest wyższy niż wynikałoby z budowy fazowej tego obszaru (Nb_5Si_3).

4.10 Pomiary naprężeń szczątkowych w warstwach krzemkowych próbek M3 i N3

Wyniki pomiarów naprężeń własnych występujących w warstwach krzemkowych MoSi_2 i NbSi_2 o grubości $90\mu\text{m}$ zestawiono w tabeli Tab.18 w oparciu o dane z tabeli Tab.17 i rysunków Rys.92-95.

Uwzględniając strukturę kolumnową warstw krzemkowych, potwierdzoną w badaniach materiałograficznych, (Rys.51,54-57,80a-b,88a-b) zdecydowano się na pomiar naprężeń w ich strukturze, dla niskich wartości kąta 2θ , odpowiednio $35,4^\circ$ dla struktury MoSi_2 i $29,5^\circ$ dla NbSi_2 . W przypadku zastosowania dużych wartości kąta 2θ (np. bliskich 80°) istnieje podejrzenie wystąpienia trudności w pomiarze wartości naprężeń (nagły zanik intensywności sygnału), które mogą być spowodowane silną teksturą struktury kryształitów i ich anizotropową budową [266]. Wykresy przedstawiające zmianę wartości odległości międzypłaszczyznowej (d) w funkcji $\sin^2\psi$ dla obu badanych próbek (Rys.92 i 94) sugerują obecność w badanych warstwach krzemkowych naprężeń ściskających (wartości odległości międzypłaszczyznowych „ d ” maleją wraz ze wzrostem kąta $\sin^2\psi$), które dla krzemków molibdenu MoSi_2 określono do wartości $61,3\text{MPa}$ oraz dla krzemków niobu NbSi_2 odpowiednio $27,8\text{MPa}$ (Tab.18). Ze względu na fakt, iż krzemki molibdenu i niobu charakteryzują się znacznie niższą wytrzymałością na rozciąganie niż na ściskanie obecność naprężeń ściskających w warstwach krzemkowych jest korzystna gdyż

przeciwdziała zjawisku pęknięcia. Przykładowo wytrzymałość na rozciąganie warstwy krzemkowej MoSi₂ jest równa 275MPa podczas gdy na ściskanie wynosi 1378MPa [267].

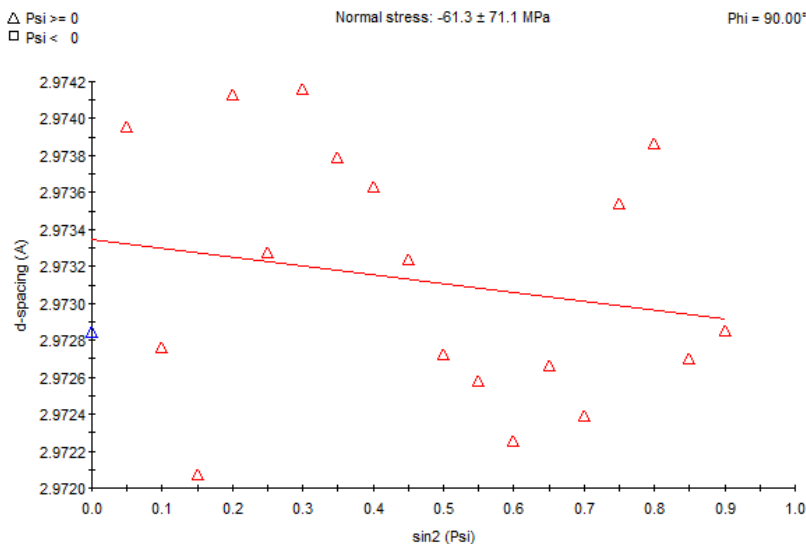
Tab.17 Wartości modułu odkształcalności liniowej oraz stałej Poissona dla warstw krzemkowych na próbkach M3 oraz N3

Faza	Typ sieci krystalicznej warstwy	modułu Younga E [GPa]	stała Poissona ν
MoSi ₂ (M3)	tetragonalna	439	0,15
NbSi ₂ (N3)	heksagonalna	143	0,28

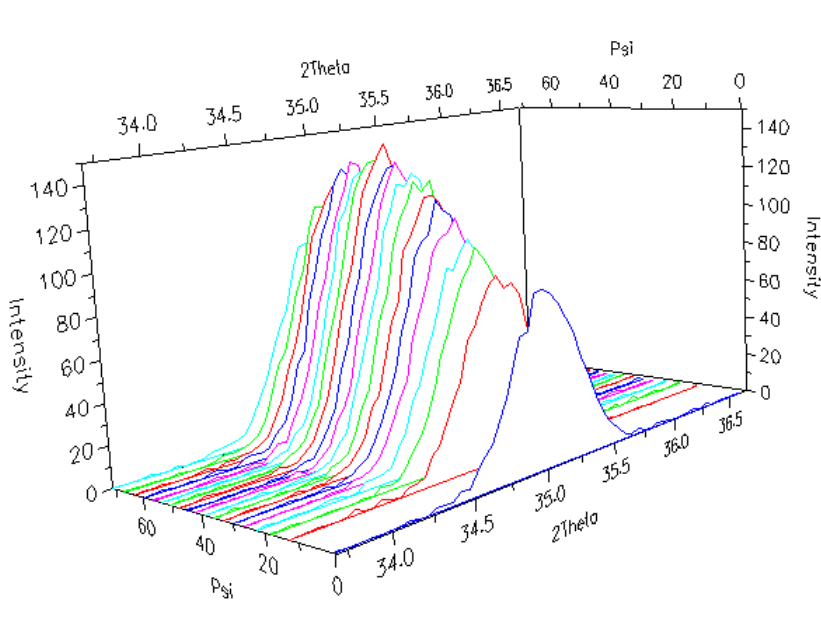
Tab.18 Zestawienie wyników pomiaru naprężeń własnych w warstwach krzemkowych

Warstwa	Phi [°]	SigmaPhi [MPa]	StdDev
MoSi ₂ (M3)	90	-61,3	71,1
NbSi ₂ (N3)	90	-27,8	40,7

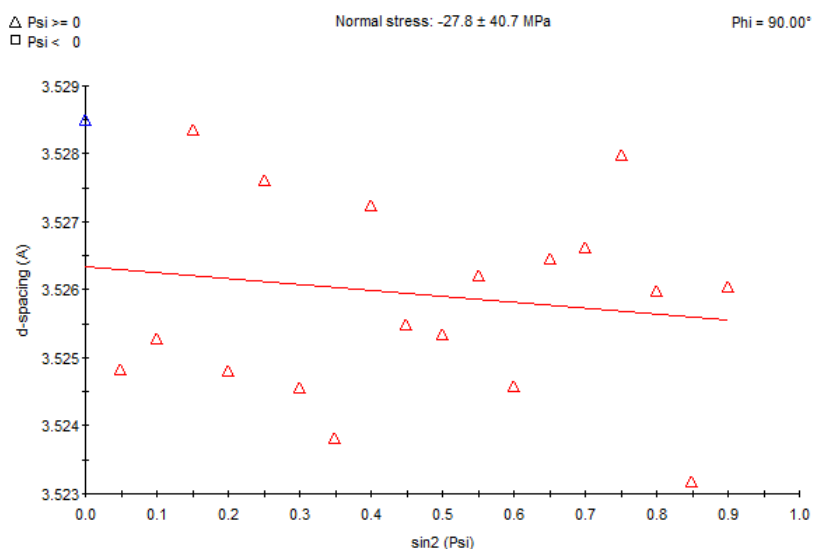
Zmierzone wartości naprężeń ściskających w warstwie krzemkowej dla próbki M3 są w przybliżeniu dwukrotnie wyższe, w porównaniu do wartości zmierzonych dla analogicznych warstw na próbce N3, co może być spowodowane znacznie wyższą kruchością i zdolnością do kumulacji naprężeń w warstwach MoSi₂, w porównaniu do warstw NbSi₂. Analiza otrzymanych wykresów na kierunkach (0 1 2) dla MoSi₂ i (0 1 1) dla NbSi₂ dla różnych wartości kąta Psi (Rys. 93 i 95) wykazała silną anizotropię struktury warstw krzemkowych czego potwierdzeniem jest wzrost intensywności, z maksimum dla kąta Psi 50°, co może sugerować istnienie dużej grupy krystalitów MoSi₂ i NbSi₂ tworzących teksturę w warstwach krzemkowych wytworzonych na próbkach odpowiednio M3 i N3.



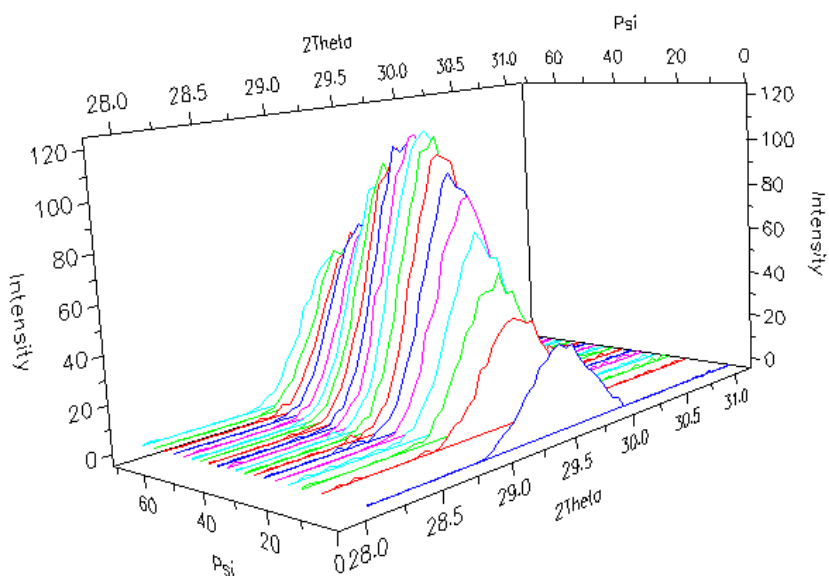
Rys.92 Wynik pomiaru naprężeń własnych w warstwie krzemkowej próbki M3. Wykres przedstawiający zmianę wartości odległości międzypłaszczyznowej (d) w funkcji $\sin^2\psi$.



Rys.93 Zmiany położenia linii (012) MoSi₂ w funkcji $\sin^2\psi$



Rys.94 Wynik pomiaru naprężeń własnych w warstwie krzemkowej próbki N3. Wykres przedstawiający zmianę wartości odległości międzypłaszczyznowej (d) w funkcji $\sin^2\psi$



Rys.95 Zmiany położenia linii (011) NbSi2 w funkcji $\sin^2\psi$

4.11 Próba odporności erozyjnej warstw krzemkowych

4.11.1 Pomiar ubytku masy metodą wagową

Ze względu na wysoką twardość warstw krzemkowych (Tab.12) zdecydowano się na zastosowanie prostopadłego kąta padania cząstek erozyjnych, właściwego do badań materiałów o niskiej plastyczności. W tabeli Tab.19 zaprezentowano wyniki ubytku masy w warstwach krzemkowych próbek M3 i N3 po wykonanym teście erozyjnym, podając jeden wynik będący wartością średnią z pięciu kolejnych prób. Na rysunku Rys.96a-b przedstawiono wycinki próbek M3 i N3 z po zakończonych testach erozyjnych.

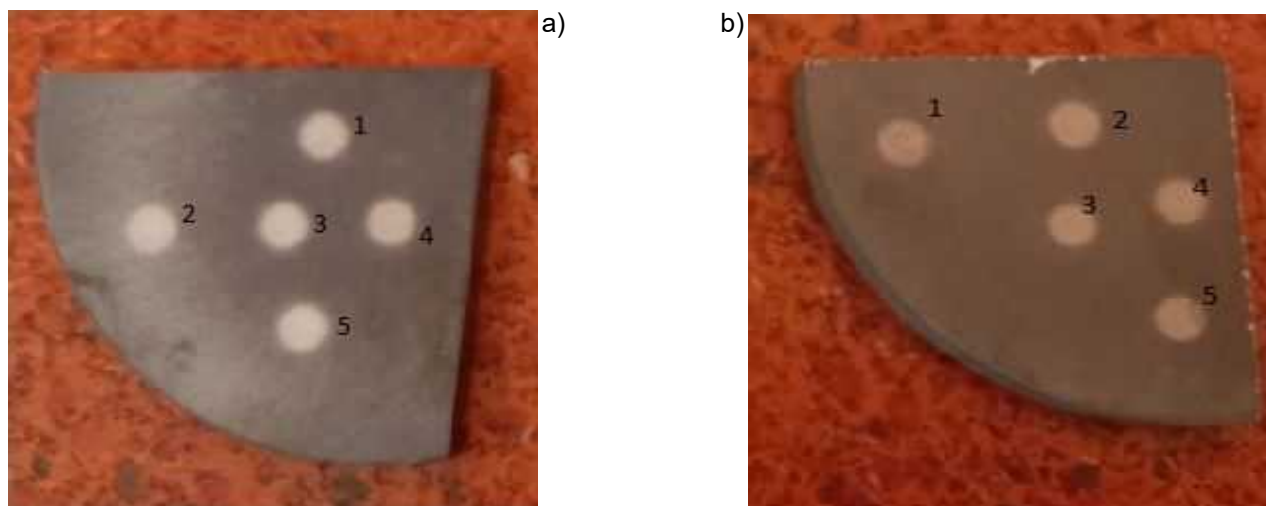
Na podstawie wykonanych prób odporności na zużycie erozyjne stwierdzono, że warstwa krzemkowa na próbce M3 odznacza się wyższą trwałością od warstwy krzemkowej na próbce N3, czego potwierdzeniem są wartości ubytku masy zestawione w tabeli Tab.19. Porównując ubytek masy dla poszczególnych próbek z warstwą krzemkową i bez warstwy krzemkowej (Tab.19) można zauważyć zbliżoną zależność między zużyciem próbek molibdenowych i niobowych. Zależność ta wyrażona jako proporcja $m(M3)/m(N3)$ i $m(Mo)/m(Nb)$ odpowiada w przybliżeniu wartości 0,57 co oznacza, że zużycie erozyjne podłoży molibdenowych stanowi 57% analogicznego zużycia podłoży niobowych.

Odporność erozyjna powierzchni podłoży bez warstw krzemkowych jest prawie trzykrotnie wyższa niż podłoży z wytworzoną warstwą krzemkową. Duży gradient twardości, który występuje między krzemkową warstwą dyfuzyjną i podłożem (Tab.12) wynoszący nawet 1100HV_{0,05} wpływa niekorzystnie na odporność erozyjną powierzchni.

Intensywny proces zużycia erozyjnego powierzchni próbek M3 i N3 może być spowodowany znaczną kruchością warstw krzemkowych w temperaturach pokojowych wynikającą z temperatury przejścia w stan kruchy [237]. Prostopadły kąt padania materiału erozyjnego na powierzchnię warstw krzemkowych intensyfikuje proces erozji udarowej i może powodować mikrowykruszenia warstwy szczególnie w pobliżu pęknięć, co w rezultacie zwiększa intensywność ubytku masy [268].

Tab.19 Porównanie ubytku masy dla próbek M3, N3 i próbek bez warstwy krzemkowej

Próbka	M3	N3	Mo bez krzemków	Nb bez krzemków
Sumaryczny ubytek masy [mg]	2,2	3,9	0,8	1,4



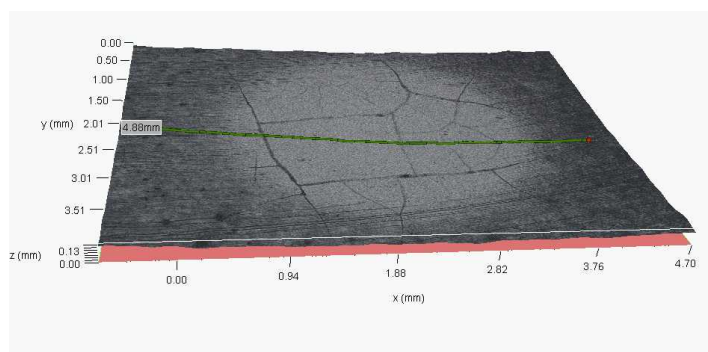
Rys.96 Powierzchnia próbki po teście erozyjnym. Widoczne ślady z pięciu kolejnych prób.
(a) Próbka M3, (b) próbka N3

4.11.2 Wyznaczenie profilu wytarcia warstw na mikroskopie konfokalnym

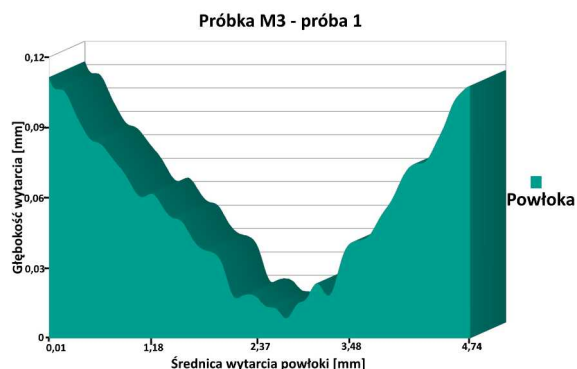
Po wykonaniu pięciu prób odporności erozyjnej warstwy krzemkowej dokonano oceny geometrii wytarcia na powierzchni testowanej próbki. Przekrój wytarcia wyznaczono na mikroskopie konfokalnym dokonując pomiarów w osi Z w odstępach $3,7\mu\text{m}$ względem osi X na całej średnicy wytarcia (Rys. 97a-106a). Uzyskane dane pozwoliły zobrazować profil wytarcia warstwy krzemkowej (Rys.97b-106b).

Zaprezentowane poniżej profile wytarcia warstw krzemkowych zarejestrowane po próbie erozyjnej (Rys.97b-106b) mają zbliżoną geometrię, charakterystyczną dla zużycia erozyjno-udarowego, gdzie medium erozyjne penetruje powierzchnię o wysokiej twardości pod kątem prostym. Tego typu charakterystyka może wskazywać, że wytworzone w procesie pack cementation warstwy krzemkowe bez dodatkowej modyfikacji struktury nie pozwolą na skuteczne zabezpieczenie podłoża Mo lub Nb pracującego w warunkach zużycia udarowego [268].

Próbka M3

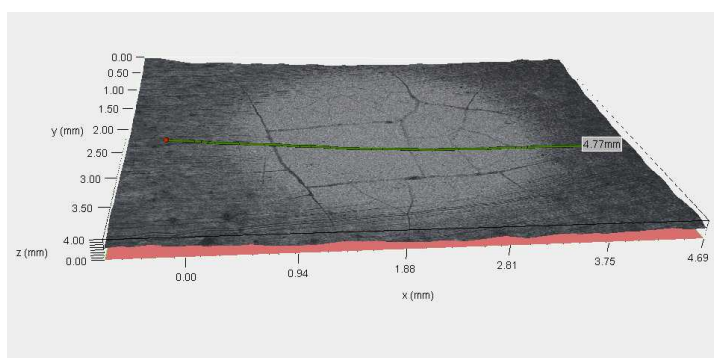


(a)

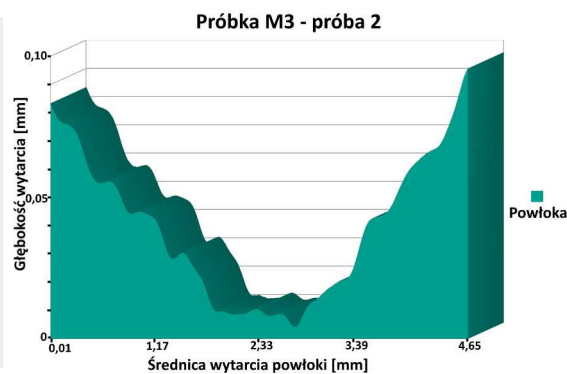


(b)

Rys.97 Profil wytarcia powierzchni próbki M3 – próba 1; (a) miejsce wytarcia z zaznaczoną na zielono linią pomiarową, (b) wykres zależności głębokości od średnicy wytarcia warstwy krzemkowej [mm]

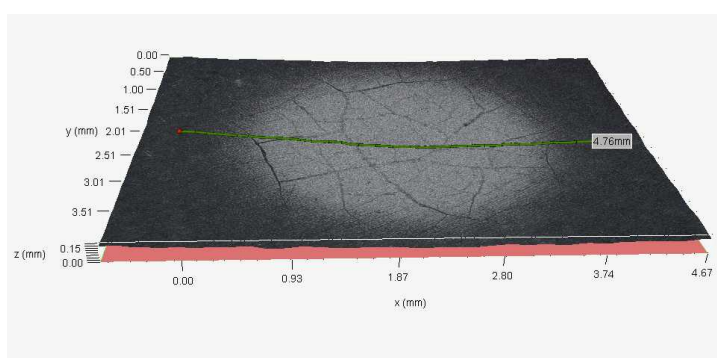


(a)

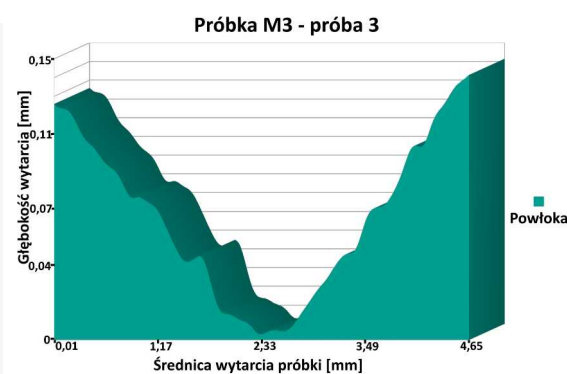


(b)

Rys.98 Profil wytarcia powierzchni próbki M3 – próba 2; (a) miejsce wytarcia z zaznaczoną na zielono linią pomiarową, (b) wykres zależności głębokości od średnicy wytarcia warstwy krzemkowej [mm]

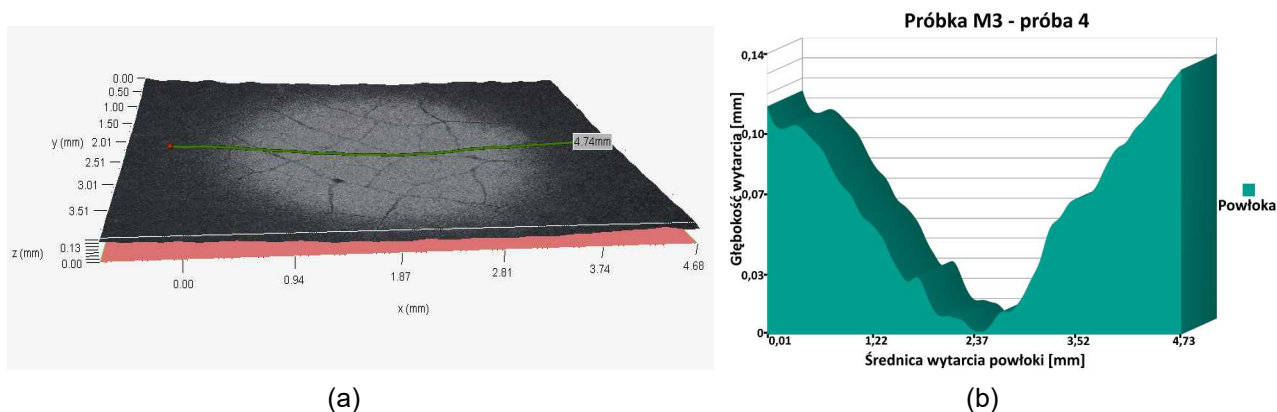


(a)

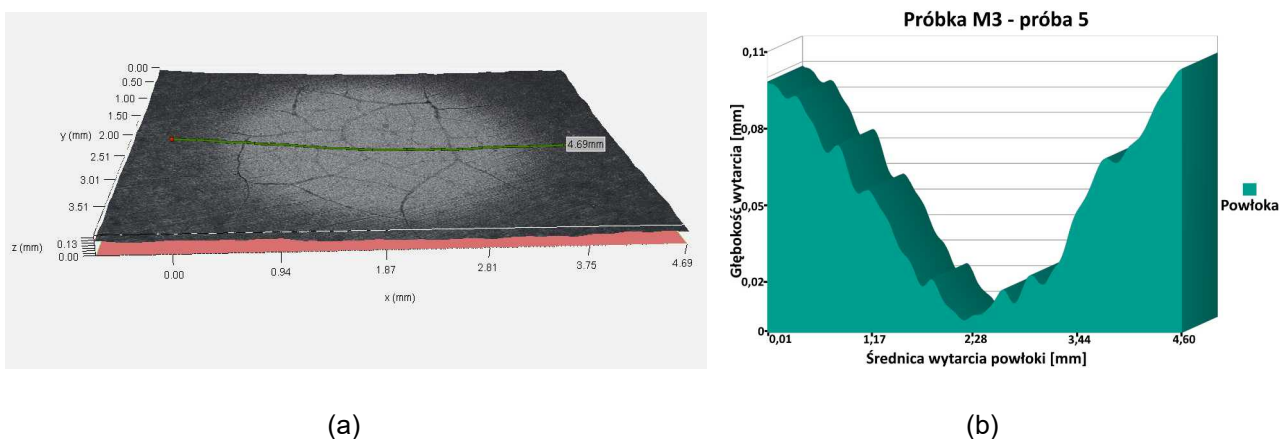


(b)

Rys.99 Profil wytarcia powierzchni próbki M3 – próba 3; (a) miejsce wytarcia z zaznaczoną na zielono linią pomiarową, (b) wykres zależności głębokości od średnicy wytarcia warstwy krzemkowej [mm]

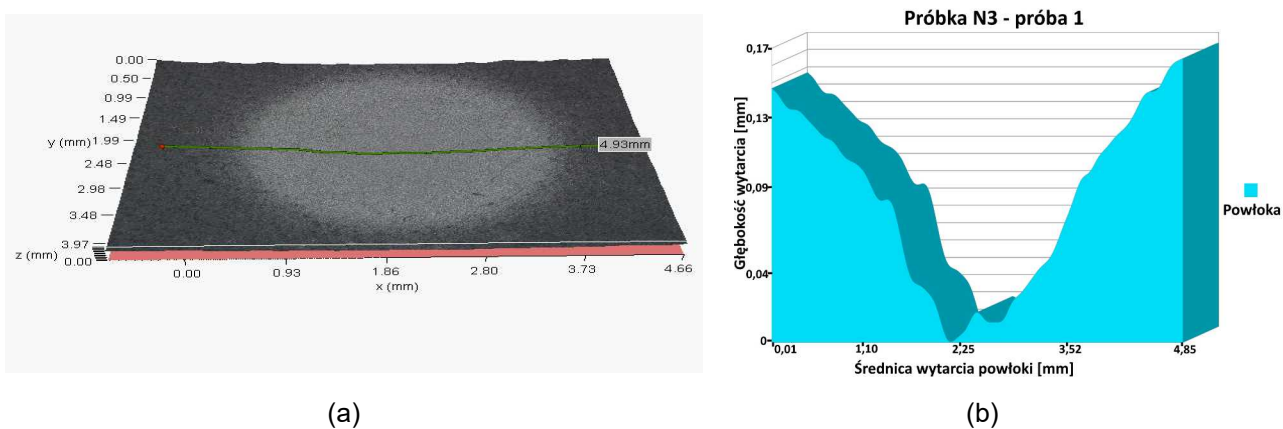


Rys.100 Profil wytarcia powierzchni próbki M3 – próba 4; (a) miejsce wytarcia z zaznaczoną na zielono linią pomiarową, (b) wykres zależności głębokości od średnicy wytarcia warstwy krzemkowej [mm]

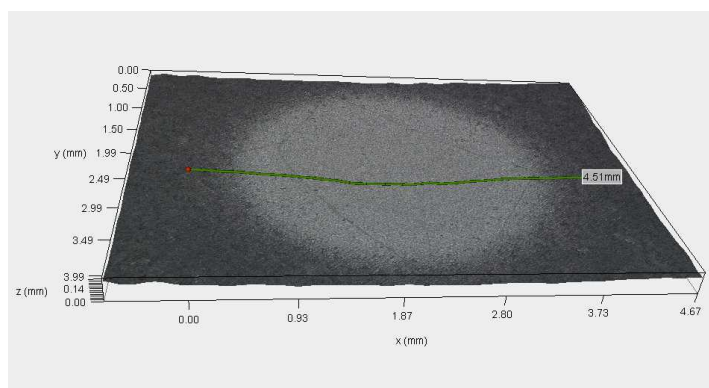


Rys.101 Profil wytarcia powierzchni próbki M3 – próba 5; (a) miejsce wytarcia z zaznaczoną na zielono linią pomiarową, (b) wykres zależności głębokości od średnicy wytarcia warstwy krzemkowej [mm]

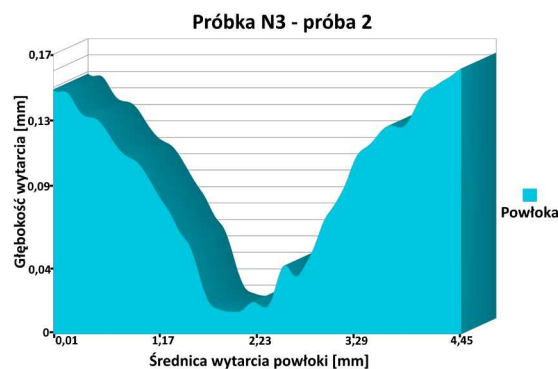
Próbka N3



Rys.102 Profil wytarcia powierzchni próbki N3 – próba 1; (a) miejsce wytarcia z zaznaczoną na zielono linią pomiarową, (b) wykres zależności głębokości od średnicy wytarcia warstwy krzemkowej [mm]

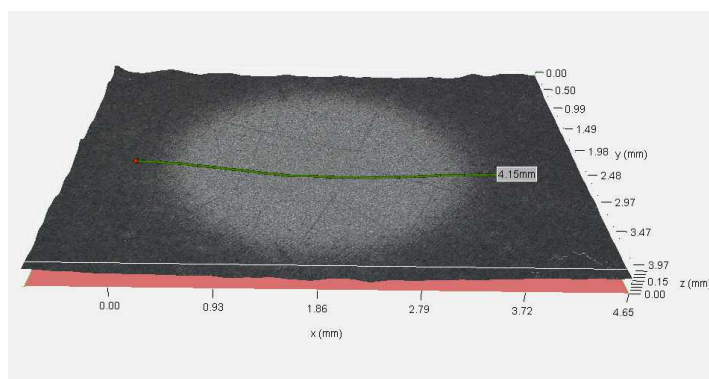


(a)

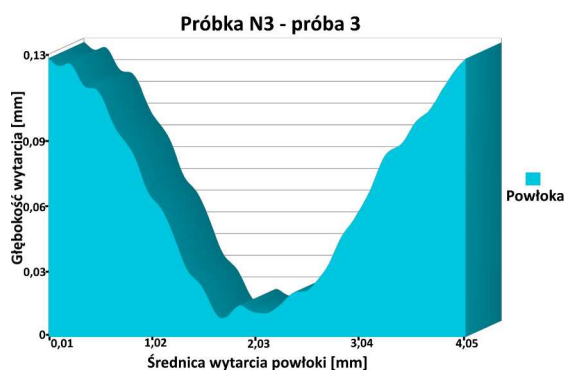


(b)

Rys.103 Profil wytarcia powierzchni próbki N3 – próba 2; (a) miejsce wytarcia z zaznaczoną na zielono linią pomiarową, (b) wykres zależności głębokości od średnicy wytarcia warstwy krzemkowej [mm]

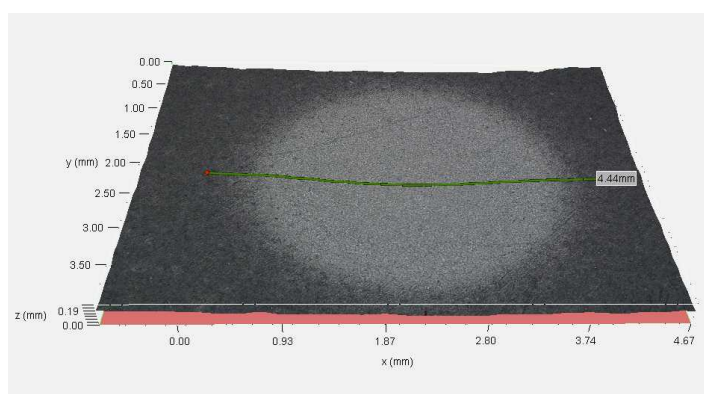


(a)

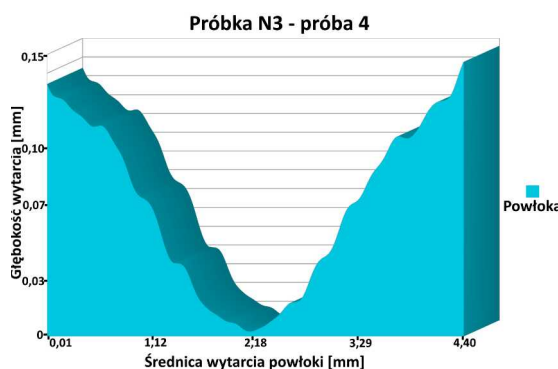


(b)

Rys.104 Profil wytarcia powierzchni próbki N3 – próba 3; (a) miejsce wytarcia z zaznaczoną na zielono linią pomiarową, (b) wykres zależności głębokości od średnicy wytarcia warstwy krzemkowej [mm]

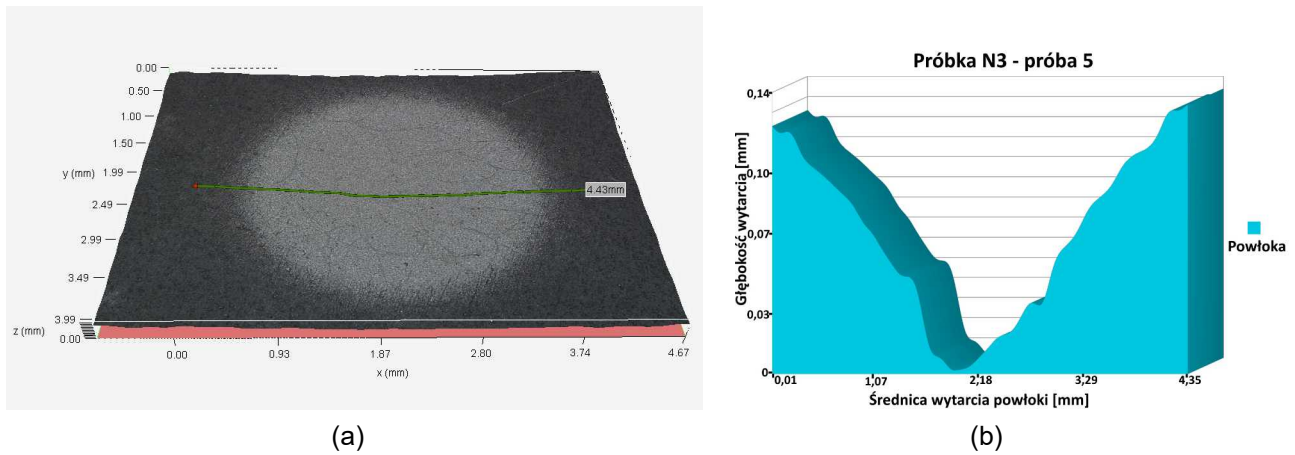


(a)



(b)

Rys.105 Profil wytarcia powierzchni próbki N3 – próba 4; (a) miejsce wytarcia z zaznaczoną na zielono linią pomiarową, (b) wykres zależności głębokości od średnicy wytarcia warstwy krzemkowej [mm]



Rys. 106 Profil wytarcia powierzchni próbki N3 – próba 5; (a) miejsce wytarcia z zaznaczoną na zielono linią pomiarową, (b) wykres zależności głębokości od średnicy wytarcia warstwy krzemkowej [mm]

5. Podsumowanie

Rozwój współczesnych silników raketowych i odrzutowych napędzanych paliwami na bazie stężonego do 98% nadtlenu wodoru w dużej mierze zależy od odporności na wysokotemperaturową korozję tlenową materiałów, z których wytwarzane są komory spalania. W wyniku implementacji nowych rozwiązań w technologiach kosmicznych tj. nanosatelite, drony orbitalne i zaawansowane urządzenia badawcze posiadające zintegrowany moduł napędowy, komponenty silników raketowych muszą być nie tylko żarowytrzymałe i odporne na korozję gazową, ale również relatywnie tanie. Dlatego stosowanie tańszych niż dotychczas materiałów konstrukcyjnych tj. molibden, niob i ich stopy jest atrakcyjną alternatywą dla drogich komór spalania wytworzonych ze stopów irydu, renu i platyny. Domieszkowanie materiału, w celu poprawy jego odporności korozyjnej często powoduje obniżenie parametrów wytrzymałościowych w wysokich temperaturach [89]. Dlatego też zyskują na znaczeniu technologie modyfikacji warstwy wierzchniej, które umożliwiają znaczną poprawę odporności korozyjnej np. komór spalania silników raketowych przy zachowaniu dobrej żarowytrzymałości.

Mając na uwadze powyższe postanowiono w zakresie prezentowanej pracy dowieść słuszności tezy pracy doktorskiej, że warstwy krzemkowe wytwarzane w procesie pack cementation na podłożu molibdenowym lub niobowym są skutecznym sposobem zabezpieczenia ich powierzchni przed wysokotemperaturową korozją tlenową. Modyfikacja powierzchni, która nastąpiła w procesie krzemowania dotyczy warstwy wierzchniej o grubości około 90µm i nie powoduje znaczących zmian w strukturze materiału co sprawia, że zachowuje on swoje parametry wytrzymałościowe. Wyniki uzyskane po teście utleniania wysokotemperaturowego na zmodyfikowanym stanowisku HVOF potwierdzają ponad wszelką wątpliwość skuteczność ochrony przeciwkorozyjnej warstw krzemkowych o różnych grubościach, wytworzonych na powierzchni podłoży molibdenowych i niobowych (Tab.14, Rys.69,70). Podobne rezultaty odporności korozyjnej warstw krzemkowych otrzymały inne zespoły badawcze, w tym dla długotrwałych testów cyklicznego utleniania wysokotemperaturowego w atmosferze powietrza [189-219]. W niniejszej pracy doktorskiej zastosowano nowatorskie podejście do problemu zużycia korozyjnego w podwyższonych temperaturach, które umożliwiło w sposób

eksperymentalny zaobserwować odporność podłoży molibdenowych i niobowych z wytworzonymi warstwami krzemkowymi na korozję tlenową w temperaturze 1500°C. W tym celu zastosowano zmodyfikowane stanowisko do natrysku metodą HVOF, które umożliwiło dość dokładnie odwzorować warunki jakim są poddawane komory spalania niektórych silników raketowych, napędzanych nadtlakiem wodoru o stężeniu 98%.

Jak dowiedziono w przekroju wykonanych prac eksperymentalnych wytworzone w procesie pack cementation warstwy krzemkowe na powierzchniach podłoży molibdenowych i niobowych skutecznie je ochroniły przed wysokotemperaturową korozją tlenową, pomimo zidentyfikowanych defektów strukturalnych w postaci pęknięć w strukturze tych warstw (Rys. 36,39,42,43,45,48,52-56). Zaobserwowane pęknięcia występują równomiernie na całej powierzchni warstwy, mają nieregularne kształty i zmienną szerokość w zakresie od 0,18µm dla warstw krzemkowych wytworzonych na powierzchni niobu do 2,26µm dla warstw krzemkowych otrzymanych na podłożu molibdenowym. W nielicznych przypadkach głębokość zaobserwowanych pęknięć sięga do głębokości niezmodyfikowanego materiału podłoża, co potwierdziły zarówno obserwacje SEM jak również wyniki prób odporności erozyjnej (Rys.32,97-106a). Występowanie pęknięć wzdłużnych, tj. równoległych do powierzchni podłoża, zaobserwowanych w pobliżu warstwy przejściowej, potwierdzono wyłącznie w warstwach krzemkowych wytworzonych na próbkach niobowych (Rys.55,56). Problem powstawania pęknięć w warstwach krzemkowych i w materiałach ceramicznych na bazie krzemków został zbadany i opisany również przez inne zespoły badawcze [269-272] i może zależeć od kilku czynników w tym od własności tych materiałów (Tab.20,21).

Temperatura przejścia w stan kruchy określa kiedy dany materiał utraci własności plastyczne i będzie podatny na pękanie w wyniku przyłożonych naprężeń. Krzemki MoSi₂ i NbSi₂ charakteryzują się stosunkowo wysoką temperaturą przejścia w stan kruchy w porównaniu do podłoży metalicznych tj. molibdenu oraz niobu (Tab.21). Kruche pękanie spowodowane jest nagłym wzrostem szybkości odkształcenia struktury materiału w wyniku czego istniejące w nim dyslokacje nie nadążają się przemieszczać i w rezultacie udział odkształceń plastycznych znacznie maleje [96].

Dlatego temperaturę przejścia w stan kruchy (z ang. Brittle to Ductile Transition Temperature, w skrócie BDTT) można zdefiniować jako stan materiału w którym jego

energia wewnętrzna jest zbyt niska aby umożliwić skuteczne przemieszczanie się dyslokacji i tym samym powodować plastyczne odkształcenie. Jednym ze sposobów przeciwdziałania efektom kruchego pęknięcia warstw krzemkowych jest wytworzenie dodatkowej, cienkiej strefy przejściowej pomiędzy strefą Me_5Si_3 i metalicznym podłożem, która skutecznie zahamuje propagację pęknięcia w kierunku podłoża. To rozwiązanie

Tab.20 Czynniki wpływające na powstawanie pęknięć w powłokach, warstwach dyfuzyjnych i materiałach na bazie krzemków

Pęknięcia w powłoce, warstwie lub materiale krzemkowym	
Czynniki fizyczne:	Czynniki chemiczne:
<ul style="list-style-type: none"> wysoka temperatura przejścia w stan kruchy, niski współczynnik rozszerzalności liniowej w porównaniu do podłoża, prędkość chłodzenia (po procesie krzemowania lub w warunkach eksploatacji), wady w strukturze materiału tj. pory, mikropęknięcia, niejednorodności, itp., naprężenia wewnętrzne struktury. 	<ul style="list-style-type: none"> zjawisko utleniania w temp. 600÷1000°C (tzw. pest oxidation).

Tab.21 Wybrane własności molibdenu, niobu oraz ich krzemków [150-156,224,273,274]

Własność materiału	Materiał krzemkowy			
	MoSi₂	Mo	NbSi₂	Nb
Współczynnik cieplnej rozszerzalności liniowej (600°C) [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	9,0	5,8	11,7	8,3
Temp. przejścia w stan kruchy [°C]	900÷1000	-248	400	-126
Zakres temp. pest oxidation [°C]	600÷1000	Nie dotyczy	700÷1000	Nie dotyczy

nie wyeliminuje całkowicie problemu kruchego pęknięcia warstw krzemkowych, ale skutecznie go ograniczy. Dla przykładu wytworzenie warstwy przejściowej CoCrAlY pomiędzy podłożem łopatkki turbiny wykonanej ze stopu niklu Inconel 738, a powłoką Pt-Al o zawartości (22,1%Al) znacząco zmniejszyło głębokość pęknięć w powłoce Pt-Al spowodowanych wysoką temperaturą przejścia w stan kruchy tj. pęknięcia nie sięgały do podłoża stopu Inconel 738 [275]. Ze względu na to, że badane w niniejszej pracy warstwy krzemkowe odznaczyły się dużą kruchością wynikającą m.in. z wysokiej wartości BDTT komponenty z wytworzoną na ich powierzchni strukturą krzemkową nie powinny być obrabiane mechanicznie, a sam proces krzemowania należy zastosować jako ostatni etap w produkcji danego komponentu.

Ponieważ współczynnik rozszerzalności liniowej materiału jest zmienny w zależności od temperatury pomiaru i wskazuje jaka jest zdolność tego materiału do zmian wymiarowych, to w przypadku połączenia materiałów o różnych współczynnikach rozszerzalności liniowej istnieje ryzyko powstawania naprężeń w pobliżu granicy rozdziału, wynikających z różnych szybkości odkształcania struktury pod wpływem temperatury. Jest to szczególnie ważne w trakcie nagrzewania i chłodzenia połączonych materiałów i może powodować ich pęknięcie i trwałe odkształcenia. Stopień tych odkształceń zależy również od temperatury przejścia w stan kruchy danego materiału co powoduje, że poniżej tej temperatury materiał łatwiej ulegnie kruchemu pęknięciu. W przypadku warstw krzemkowych, współczynnik rozszerzalności liniowej jest wyższy od tego którym charakteryzuje się molibden i niob (Tab.5,21). Dlatego też mając na uwadze powyższe aby obniżyć naprężenia wynikające z różnic w rozszerzalności cieplnej połączonych ze sobą materiałów można zastosować dodatkowe warstwy i strefy przejściowe na granicy rozdziału pomiędzy materiałami, których zadaniem będzie relaksacja powstających naprężeń. W przypadku przebadanych warstw krzemkowych potwierdzono jednoznacznie istnienie strefy przejściowej pomiędzy warstwą dyfuzyjną i podłożem tj. Mo_5Si_3 pod warstwą MoSi_2 i Nb_5Si_3 pod warstwą NbSi_2 . Zarówno warstwa Mo_5Si_3 jak również Nb_5Si_3 charakteryzowały się zwartą, kolumnową budową przy czym grubość tych warstw była różnicowana tj. w uśrednieniu 600nm dla Mo_5Si_3 i 1100nm dla Nb_5Si_3 , co zostało przedstawione w wynikach badań wykonanych za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego (str.101,106). Za wyjątkiem próbki N2, która uległa uszkodzeniu wszystkie

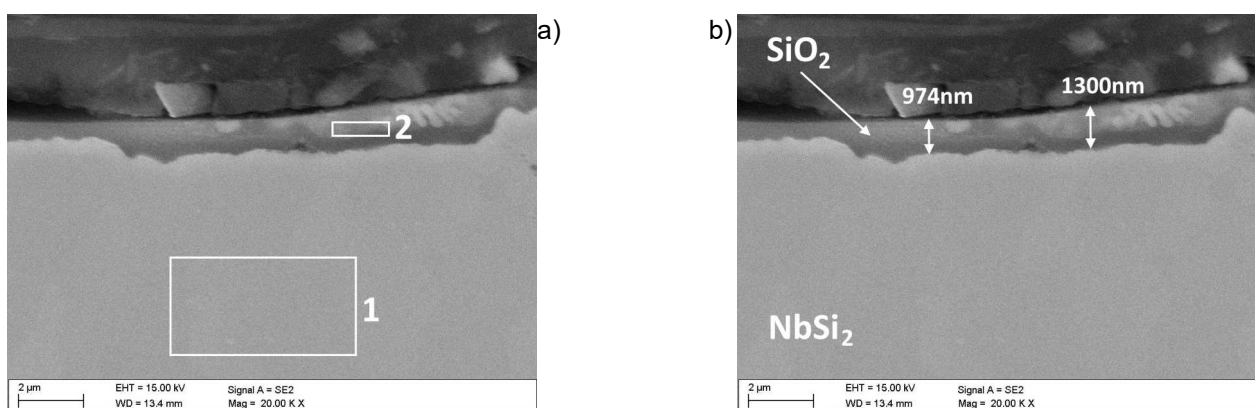
pozostałe próbki wykazały się odpornością na wysokotemperaturową korozję tlenową po teście HVOF i nie zaobserwowano na ich powierzchni oznak delaminacji warstwy krzemkowej, zużycia erozyjnego jak również deformacji (Tab.14,Rys.69,70). Nie można jednak jednoznacznie stwierdzić w jaki sposób strefa przejściowa przeciwdziałała pęknięciom w dyfuzyjnej warstwie krzemkowej, ponieważ zaobserwowano również pęknięcia przechodzące przez cały czynny przekrój tej warstwy, co skutkuje lokalnym odsłonięciem zabezpieczanego podłoża (Rys.54b).

Następnym czynnikiem sprzyjającym powstawaniu pęknięć w warstwach krzemkowych jest prędkość chłodzenia po procesie krzemowania, jak również w warunkach eksploatacyjnych tych warstw. Zbyt szybkie schłodzenie komponentów z wytworzonymi warstwami krzemkowymi np. po zakończonym procesie krzemowania, a w przypadku komór spalania po wyłączeniu silnika raketowego może powodować znaczące naprężenia wewnętrzne materiału, również w jego warstwie wierzchniej, co w połączeniu z wysoką temperaturą przejścia w stan kruchy warstw krzemkowych może doprowadzić do niepożądanych uszkodzeń w postaci pęknięć. Zmniejszenie prędkości chłodzenia warstw krzemkowych np. po procesie krzemowania może wydłużyć czas relaksacji naprężeń cieplnych materiału i tym samym ograniczyć powstawanie pęknięć w jego strukturze. W przypadku gdy temperatura w procesie nagrzewania nie przekroczyła 1000°C i występuje atmosfera tlenowa dodatkowym zjawiskiem wspomagającym proces pęknięcia jest pest oxidation, które polega na tworzeniu się mikrokryształów igiełkowych tlenku molibdenu MoO_3 lub w mniejszym stopniu niobu Nb_2O_5 (w zależności od rodzaju krzemków) wewnątrz pęknięć i porów w strukturze krzemkowej [220-223,261]. Powstające tlenki molibdenu lub niobu wykazują się znaczną kruchością i mają tendencję do dezintegracji, co w konsekwencji powoduje powstawanie drobnego proszku tlenkowego w obszarach ich występowania. W dalszym etapie nagrzewania proszek ten utrudnia dostęp tlenu do warstwy krzemkowej w wyniku czego fazy SiO_2 powstają bardzo powoli. Bertiss i współpracownicy zauważyli zależności pomiędzy sposobem wytworzenia struktury krzemkowej MoSi_2 i jej podatnością na utlenianie [223]. W przypadku istnienia wad strukturalnych takich jak mikropęknięcia i pory zaobserwowano zjawisko pest oxidation już w temperaturze 500°C , podczas gdy w materiale krzemkowym wytworzonym metodą metalurgii proszków HIP, który nie posiadał w/w wad nie zaobserwowano tego

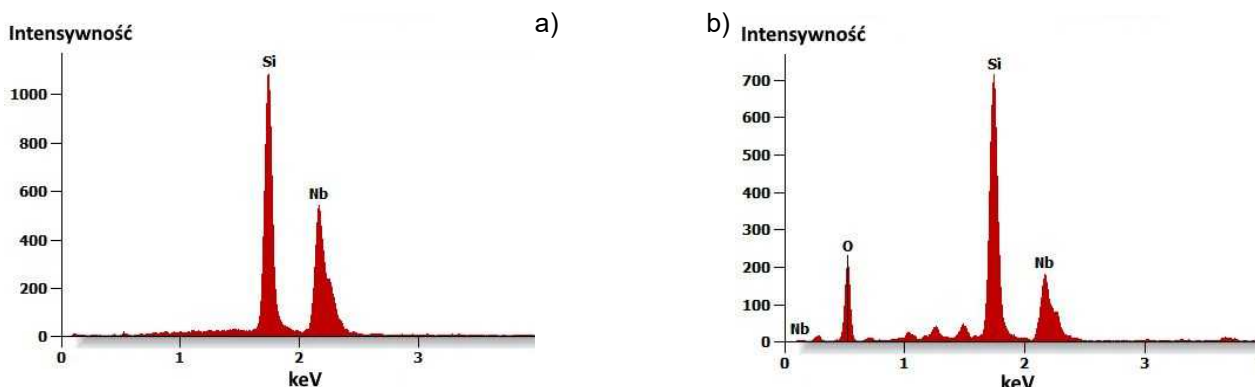
typu zjawiska. W temperaturze powyżej 600°C testowane materiały wykazywały podobną podatność na utlenianie ze względu na wzrost intensywności zjawiska sublimacji tlenków MO_3 , w wyniku czego na powierzchni powstawało więcej tlenków SiO_2 , które w rezultacie ograniczały proces dalszego utleniania. W temperaturze powyżej 1000°C oba materiały ulegając dalszemu utlenianiu formowały na swojej powierzchni tylko fazy SiO_2 , co wraz ze wzrostem temperatury powodowało jej topienie i powstawanie szczelnej bariery dyfuzyjnej [223]. Podobne wnioski przedstawił Mitra, który zwrócił uwagę na skuteczność ochrony powierzchni krzemków przed utlenianiem w wyniku powstania zwartej bariery dyfuzyjnej z tlenków SiO_2 , która izoluje warstwę MoSi_2 od środowiska utleniającego [276]. Dzięki temu krzywa kinetyki utleniania przyjmuje kształt paraboliczny charakterystyczny dla materiałów ulegających pasywacji (Rys.14). Mitra wyjaśnił to zjawisko zwiększoną dyfuzyjnością i stabilnością termodynamiczną jonów krzemu oraz dłuższym czasem formowania tlenków powyżej temperatury 900°C, w porównaniu do jonów molibdenu lub niobu. Dzięki temu powstające tlenki krzemu mogą utworzyć skuteczną barierę dyfuzyjną w temperaturach wyższych od 1000°C, zapobiegając tym samym utlenianiu zarówno warstwy krzemkowej jak i podłoża. Szczególnie istotnym jest brak występowania negatywnego zjawiska pestingu, polegającego na przyspieszonym utlenianiu w obszarach szczelin, porów i granic ziaren warstwy wierzchniej mającej styczność z powierzchnią molibdenu lub niobu, charakterystycznego dla temperatur 400÷600°C [31,277,276,277]. W celu potwierdzenia zjawiska pasywacji krzemkowej warstwy wierzchniej przeprowadzono dodatkowe badanie SEM i EDS próbki niobowej z warstwą krzemkową NbSi_2 o grubości 90µm, która została poddana utlenianiu na powietrzu w temperaturze 1500°C w czasie 150s. Do tego celu wykorzystano symulator naprężeń Gleeble Hydrawedge 3800II firmy Vishay Precision Group z grzaniem rezystancyjnym. (Rys. 107-110) (Tab.22,23).

Wyniki przeprowadzonych badań SEM/EDS wskazały na możliwość istnienia cienkiej warstewki SiO_2 na powierzchni warstwy krzemkowej NbSi_2 , w tym również wewnątrz pęknięć (Rys.108-110,Tab.22,23). Za występowanie węgla i azotu w obszarze 1 (Tab.23) odpowiada najprawdopodobniej zjawisko kontaminacji, charakterystyczne dla badań z użyciem mikroskopu skaningowego. Grubość warstwy SiO_2 jest zmienna i zawiera się w przedziale 300÷1500nm. Obserwacje SEM potwierdzają, że warstewka SiO_2 jest

szczelna nawet w obszarach pęknięć, co może dowodzić, że warstwy krzemkowe stanowią skuteczną ochronę przeciw wysokotemperaturowej korozji tlenowej. Sposób powstawania warstewki SiO_2 na powierzchni warstwy krzemkowej może być wypadkową dwóch zjawisk. Pierwsze to utlenianie krzemku do postaci krystalitu $\text{SiO}_2\beta$ i tlenków metalu (reakcje 10-13), które w przypadku MoO_3 mogą dodatkowo sublimować ułatwiając powstanie struktury SiO_2 [31,276,278]. Drugie zjawisko polega na zmianie stanu skupienia krystalitu z stałego na ciekły kiedy temperatura przekroczy 1400°C , co może dodatkowo ułatwiać uszczelnienie wszystkich powierzchni, w tym wewnątrz pęknięć warstwy krzemkowej, co wydają się potwierdzać wyniki dodatkowych badań (Rys.107-110).



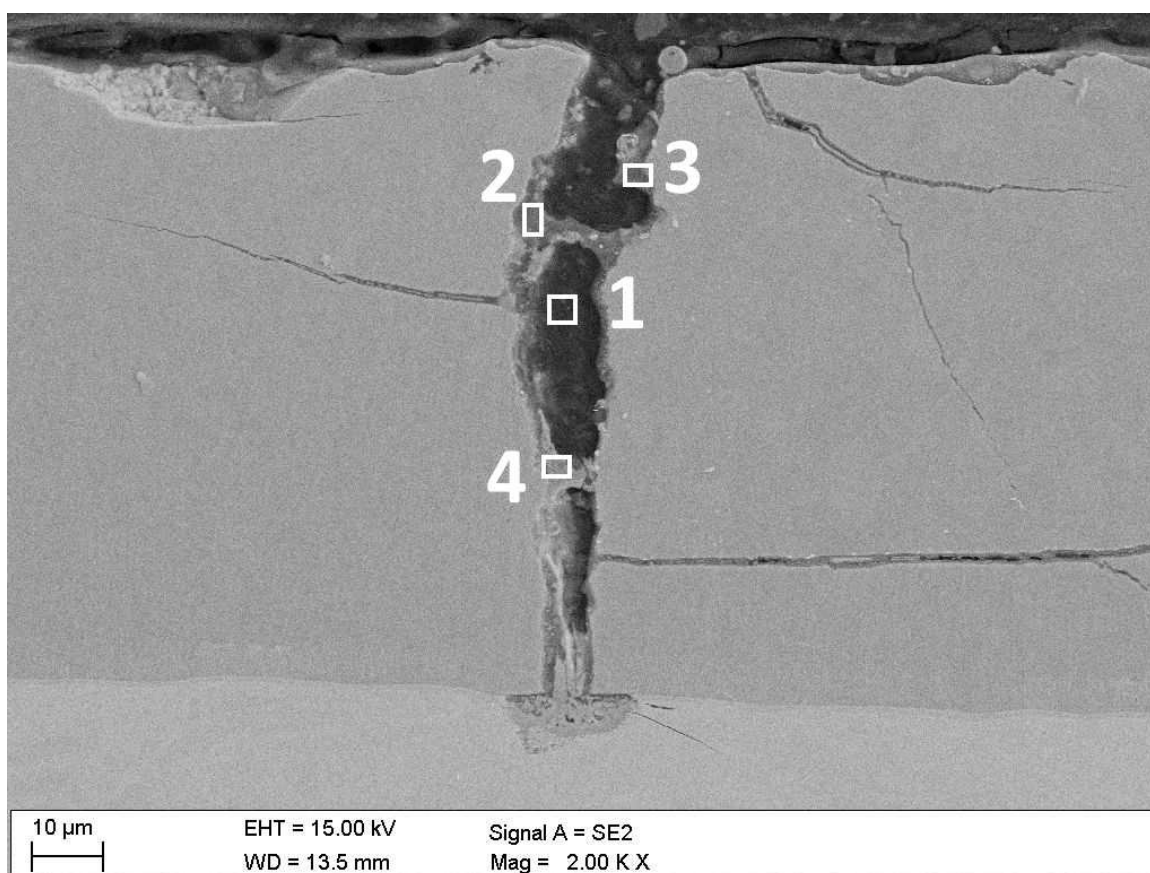
Rys.107 Warstwa NbSi_2 po utlenianiu; (a) z zaznaczonymi obszarami identyfikacji chemicznej EDS. 1 – warstwa NbSi_2 , 2- warstwa utleniona SiO_2 , (b) zaznaczona grubość warstewki SiO_2



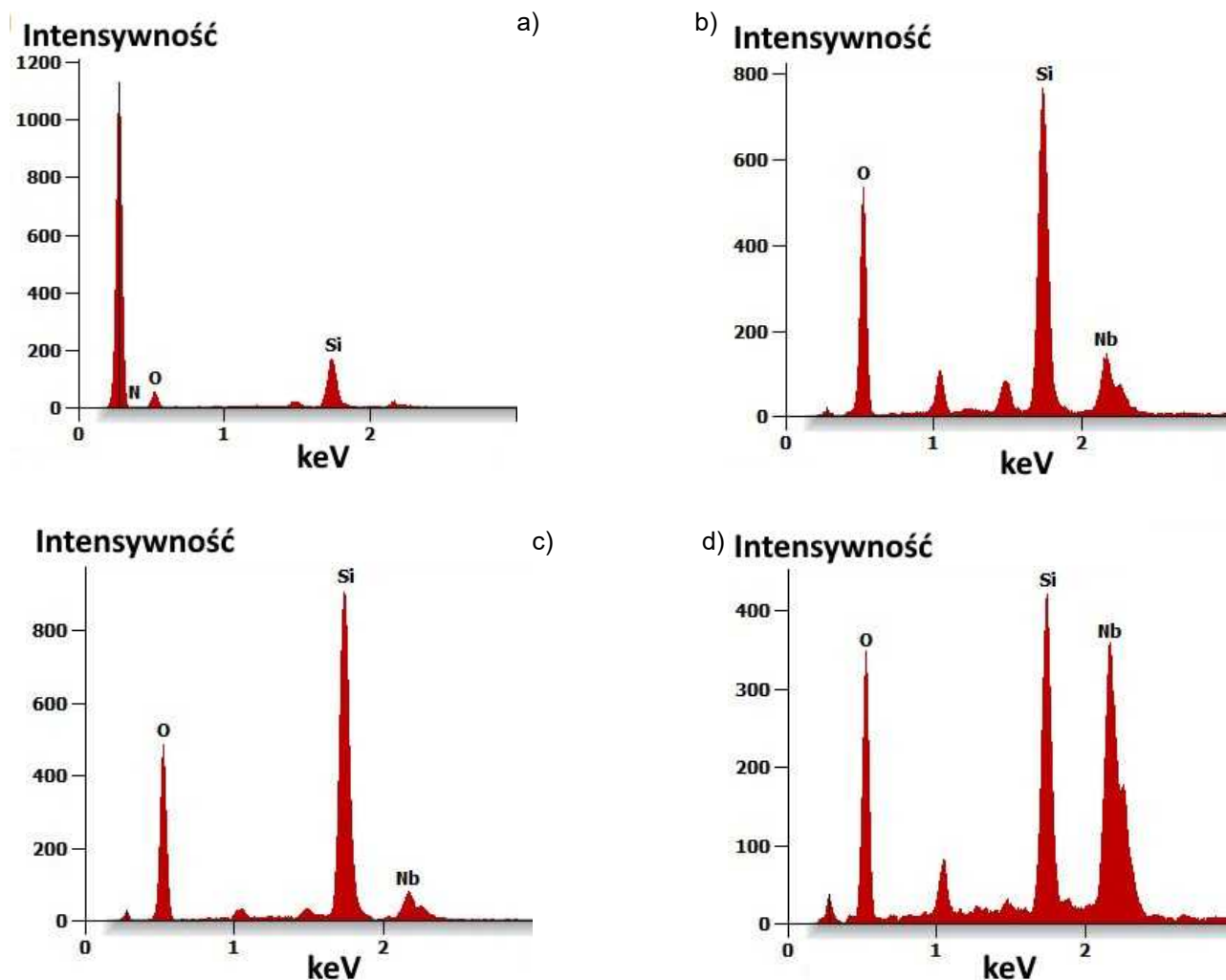
Rys.108 Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonego obszaru warstwy krzemkowej NbSi_2 po teście utleniania; (a) z obszaru 1, (b) z obszaru 2

Tab.22 Wyniki analizy EDS z obszaru 1 i 2 (rys.107a)

Pierwiastek	Obszar 1	Obszar 2
	Zawartość [%at.]	Zawartość [%at.]
O	-	54,3
Al	-	1,8
Si	64,7	34,7
Nb	35,3	9,2



Rys.109 Warstwa NbSi₂ po utlenianiu z widocznym pęknięciem w obszarze którego zaznaczono strefy identyfikacji chemicznej EDS; 1 - 4 - warstwa utleniona SiO₂



Rys.110 Wykres natężenia w funkcji rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z zaznaczonych obszarów w warstwie krzemkowej NbSi₂ po teście utleniania; (a) z obszaru 1, (b) z obszaru 2, (c) z obszaru 3, (d) z obszaru 4

Tab.23 Wyniki analizy EDS z obszarów 1 – 4 (Rys.109)

Pierwiastek	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	Obszar 4
	Zawartość [%at.]	Zawartość [%at.]	Zawartość [%at.]	Zawartość [%at.]
O	15,3	68	61,8	71,4
N	16,8	-	-	-
Si	3,6	24	29,6	15,2
C	64,3	3,4	5,9	-
Nb	-	4,6	2,8	13,3

Budowa wytworzonych warstw krzemkowych zarówno na podłożach molibdenowych jak i niobowych ma zbliżony, kolumnowy charakter, co zostało potwierdzone w obserwacjach metalograficznych (Rys.51,52-57), SEM i TEM (Rys.80,88), jak również w wyniku zbadania naprężeń własnych (Rys.93,95). Między podłożem i warstwą krzemkową zidentyfikowano strefę przejściową typu Me_xSi_3 o grubości od 400 do 1200nm. Podobne rezultaty uzyskał również Zhang i współpracownicy [197]. Kolumnowa budowa warstwy krzemkowej i tym samym anizotropowa struktura istotnie wpływa na jej własności mechaniczne. Dla przykładu polikrystaliczna, anizotropowa budowa warstwy $MoSi_2$ wykazuje plastyczność dopiero od temperatury 1100°C, podczas gdy monokrystaliczna, homogeniczna struktura $MoSi_2$ uzyskana np. metodą Czochralskiego charakteryzuje się plastycznością już w temperaturze pokojowej. Tak duża różnica we własnościach plastycznych obu materiałów wynika z istnienia mniejszej ilości płaszczyzn poślizgu dla struktury polikrystalicznej czego rezultatem jest ograniczenie przemieszczania się atomów i ruchu dyslokacji [276]. Wyniki pomiarów mikrotwardości wytworzonych warstw krzemkowych są zbliżone zarówno tych wytworzonych na podłożach molibdenowych jak i niobowych (Tab.12). Struktury $MoSi_2$ jak i $NbSi_2$ mają podobną, wysoką twardość na całym przekroju warstwy krzemkowej i zawierają się w przedziale 1180÷1230 HV_{0,05}, przy czym niższe wskazania dotyczą struktury $NbSi_2$. Wysoka twardość warstw krzemkowych może rzutować także niekorzystnie na ich udarność szczególnie w temperaturach niższych od 1000°C. Wydaje się zatem zasadnym przeprowadzenie modyfikacji warstw krzemkowych lub/i podłoża w celu poprawy własności mechanicznych warstw, w tym kruchości i odporności na naprężenia cieplne. Podobne próby zostały już podjęte przez różne zespoły badawcze, co potwierdzają dostępne prace naukowe [176,225,276-281]. Badania wykonane z wykorzystaniem mikroskopii transmisyjnej oraz analizy naprężeń własnych, wykonanych techniką przy wykorzystaniu promieniowania rentgenowskiego, ujawniły obecność naprężeń ściskających w obu badanych warstwach krzemkowych. Istnienie naprężeń ściskających w warstwie krzemkowej (Rys.92-95,Tab.18) wpływa korzystnie na wzrost jej wytrzymałości zmęczeniowej, twardości i odporności na ścieranie, oraz przeciwdziała naprężeniom rozciągającym, które są główną przyczyną pęknięcia warstwy krzemkowej [267]. Szczególnie interesującym może być pomysł modyfikacji powierzchni podłoża lub/i warstwy krzemkowej poprzez

domieszkowanie innymi pierwiastkami, w celu zmniejszenia różnicy w wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej, co pozwoli zredukować duży gradient naprężeń pomiędzy podłożem i warstwą krzemkową oraz w rezultacie może zmniejszyć ryzyko powstawania pęknięć [267]. Innym sposobem zmniejszenia naprężeń pomiędzy warstwą krzemkową i podłożem molibdenowym lub niobowym jest zwiększenie grubości strefy przejściowej Me_5Si_3 lub wytworzenie strefy dodatkowej, która charakteryzowałaby się łagodnym spadkiem twardości w kierunku podłoża. Podobne rozwiązanie zasugerował Zhang i współpracownicy [282]. Zagadnienie to stanowi niewątpliwie ciekawy obszar do dalszych badań. Wysoką twardość warstw krzemkowych potwierdziły również przeprowadzone badania odporności erozyjnej. Porównywalny profil wytarcia zarówno warstwy MoSi_2 , jak również NbSi_2 jest charakterystyczny dla erozji udarowej, występującej w przypadku materiałów o dużej twardości i prostopadłym do powierzchni kierunku erozji. Wytarcia erozyjne na powierzchni badanych próbek ujawniły obecność pęknięć wewnątrz warstwy krzemkowej (Rys.97-106), co zostało również zaobserwowane w badaniach SEM (Rys.52-57).

6. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań warstw krzemkowych, wytworzonych przy wykorzystaniu metody Pack Cementation na podłożach molibdenowych i niobowych sformułowano następujące wnioski.

- 1) *Udowodniono tezę niniejszej pracy doktorskiej, że warstwy krzemkowe wytwarzane w procesie pack cementation na podłożu molibdenowym lub niobowym są skutecznym sposobem zabezpieczenia ich powierzchni przed wysokotemperaturową korozją tlenową.*
- 2) *Struktura warstw krzemkowych jest zwarta o budowie kolumnowej przy czym warstwa $MoSi_2$ o strukturze tetragonalnej, wytworzona na podłożu molibdenowym jest bardziej gruboziarnista niż warstwa $NbSi_2$ o strukturze heksagonalnej, wytworzona na podłożu niobowym. Między warstwą krzemkową i podłożem zaobserwowano obecność strefy przejściowej o budowie kolumnowej, sieci tetragonalnej i wzorze ogólnym Me_5Si_3 gdzie Me to Mo lub Nb, której grubość jest zależna od rodzaju warstwy krzemkowej i zawiera się w przedziale 500÷1250nm. Grubość strefy przejściowej Me_5Si_3 stanowi około 1÷1,5% grubości warstwy $MeSi_2$ co oznacza, że nie może zapewnić łagodnego spadku twardości pomiędzy warstwą krzemkową i podłożem, co prowadzi do wzrostu naprężeń oraz zwiększa ryzyko delaminacji. Zwiększenie twardości podłoża molibdenowego bądź niobowego może zatem znacznie ograniczyć ryzyko delaminacji.*
- 3) *Warstwy krzemkowe posiadają charakterystyczne pęknięcia prostopadłe do podłoża, które mogą powstawać w wyniku chłodzenia i wysokiej temperatury przejścia w stan kruchy warstwy krzemkowej. Pęknięcia te obniżają odporność warstwy krzemkowej na erozję i korozję tlenową w temperaturze do 1000°C (zjawisko tzw. pest oxidation). Szerokość pęknięć powstałych w wyniku procesu krzemowania zwiększa się wraz ze wzrostem grubości warstwy krzemkowej na co najpewniej ma wpływ dłuższy czas procesu i rozrost ziarna struktury. Obecność pęknięć w warstwie krzemkowej nie powoduje utraty odporności podłoża*

molibdenowego i niobowego na wysokotemperaturową korozję tlenową, jak również na erozję w gorącym strumieniu gazów.

- 4) Dowiedziono, że warstwa krzemkowa o grubości $90\mu\text{m}$ stanowi lepszą izolację termiczną dla podłoża niż warstwa o grubości $50\mu\text{m}$. Twardość warstwy krzemkowej nie zależy od jej grubości i wynosi uśredniając $1250\text{HV}_{0,05}$ dla MoSi_2 i $1150\text{HV}_{0,05}$ dla NbSi_2 . Warstwa krzemkowa posiada zdolność do pasywacji w atmosferze tlenowej i temperaturze powyżej 1400°C poprzez wytworzenie zwartej bariery dyfuzyjnej w postaci warstwy SiO_2 na powierzchni warstwy krzemkowej, w tym wewnątrz pęknięć. W temperaturze pokojowej warstwa krzemkowa charakteryzuje się dużą kruchością czego potwierdzeniem są wyniki przeprowadzonych prób odporności erozyjnej. Dlatego też warstwa krzemkowa nie powinna być poddawana obróbce ubytkowej, przez co wskazuje się aby proces krzemowania był końcowym etapem produkcji elementów.

Chropowatość powierzchni podłoża molibdenowego i niobowego przed procesem krzemowania jest niższa w porównaniu do chropowatości powierzchni po wytworzeniu warstw krzemkowych. Wzrost chropowatości powierzchni warstw krzemkowych zależy od ich grubości, co najprawdopodobniej spowodowane jest dłuższym czasem procesu krzemowania i rozrostem ziarna struktury krzemkowej. W związku z powyższym obniżenie chropowatości powierzchni podłoża molibdenu lub niobu przed procesem krzemowania nie powinno wpłynąć na obniżenie chropowatości po procesie, co jest szczególnie ważne w zastosowaniach przemysłowych, w których dodatkowe operacje obróbki wykańczającej zwiększają czas i koszty produkcji.

Literatura.

- [1] M. Yoshida, T. Kimura, T. Hashimoto, S. Moriya, S. Takada, "Overview of Research and Development Status of Reusable Rocket Engine.", Springer Aerospace Technology, pp.905–931, 2016
doi:10.1007/978-3-319-27748-6_38
- [2] D. Ha, TS. Roh, H. Huh, „Development Trend of Liquid Hydrogen-Fueled Rocket Engines (Part 1: Performance and Operation).”, Int. J. Aeronaut. Space Sci.24, pp.131–145, 2023
doi.org/10.1007/s42405-022-00519-7
- [3] Eckart W. Schmidt, „Encyclopedia of Oxidizers”, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2022
ISBN 978-3-11-075024-9
- [4] D. Schryer, G. Walberg, „A theoretical and experimental investigation of the oxidation of molybdenum at temperatures at which its trioxide is volatile”, NASA Technical Report TR R-232, Langley Research Center, Langley Station, Hampton, Va., National aeronautics and space administration, pp. 796-840, 1966
<https://ntrs.nasa.gov/citations/19660008598>
- [5] M.Simnad, A.Spilners, „Kinetics and mechanism of the oxidation of molybdenum”, Journal of metals, pp. 1011-1016, 1955
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF03377603>
- [6] E.A.Gulbransen, „Thermochemistry and the Oxidation of Refractory Metals at High Temperature”, Corrosion - The journal of science and engineering, 26(1), pp. 19–28, 1970
doi:10.5006/0010-9312-26.1.19
- [7] Special Metals Alloys,
<https://www.specialmetals.com/products/>
- [8] A. Thomas, M. El-Wahabi, J.M. Cabrera, J.M. Prado, „High temperature deformation of Inconel 718”, Journal of Materials Processing Technology, 177(1-3), pp. 469–472, 2006
doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.04.072
- [9] M.Oliveira, A. Couto, G. Almeida, D. Reis, N. de Lima, R. Baldan, „Mechanical Behavior of Inconel 625 at Elevated Temperatures”, Metals, 9(3), pp. 301, 2019
doi:10.3390/met9030301
- [10] M. Jambor, O. Bokůvka, F.Nový, L.Trško, J.Belan, „Phase Transformations in Nickel base Superalloy Inconel 718 during Cyclic Loading at High Temperature,, , Production engineering archives 15, pp. 15-18, 2017
DOI:10.30657/pea.2017.15.04
- [11] G.A. El-Awadi, S.Abdel-Samad, Ezzat S. Elshazly, „Hot corrosion behavior of Ni based Inconel 617 and Inconel 738 superalloys”, Applied Surface Science 378, pp. 224–230, 2016
doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.1
- [12] Md.S. Rahman, G. Priyadarshan, K.S. Raja, C. Nesbitt, M. Misra, „Characterization of high temperature deformation behavior of INCONEL 617” , Mechanics of Materials, 41(3), pp. 261–270, 2009

doi:10.1016/j.mechmat.2008.10.003

[13] N. Hussain, G. Schanz, S. Leistikow, K.A. Shahid, „High-temperature oxidation and spalling behavior of incoloy 825”, *Oxidation of Metals* 32(5-6), pp. 405–431, 1989

doi:10.1007/bf00665447

[14] B. Dubiel, M. Wróbel, P.J. Ennis, A. Czyrska-Filemonowicz, „Microstructure of INCOLOY MA956 after low and high temperature deformation”, *Scripta Materialia* 37(8), pp. 1215–1220, 1997

doi:10.1016/s1359-6462(97)00224-8

[15] Kanthal Products Sweden,

<https://www.kanthal.com/en/products/furnace-products/electric-heating-elements/>

[16] G.W. Meetham, „High-temperature materials — a general review”, *Journal of Materials Science* 26(4), pp.853–860, 1991

doi:10.1007/bf00576759

[17] R.W. Broomfield, D.A. Ford, J.K. Bhangu, M.C. Thomas, D.J. Frasier, P.S. Burkholder, J.B. Wahl, „Development and Turbine Engine Performance of Three Advanced Rhenium Containing Superalloys for Single Crystal and Directionally Solidified Blades and Vanes” , *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 120(3), pp. 595-608, 1998

doi:10.1115/1.2818188

[18] C.A. Krier, R.I. Jaffee, „Oxidation of the platinum-group metals” , *Journal of the Less Common Metals* 5(5), pp. 411–431, 1963

doi:10.1016/0022-5088(63)90055-9

[19] D. Toenshoff, R. Lanam, J. Ragaini, A. Shchetkovskiy, A. Smirnov, „Iridium coated rhenium rocket chambers produced by electroforming”, 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2000

doi:10.2514/6.2000-3166

[20] X. Yan, F. Xu, X. Zhang, H. Li, Y. Sun, „Engineering issues of rhenium-iridium engine thrust chamber by chemical vapor deposition technique”, 8th International Conference on Mechanical and Aerospace Engineering (ICMAE). , 2017

doi:10.1109/icmae.2017.8038632

[21] Y. Huang, S. Bai, H. Zhang, Y. Ye, L. Zhu, „Oxidation of iridium coatings on rhenium substrates at ultrahigh temperature in stagnant air: Its failure mechanism and life model” *Surface and Coatings Technology* 288, pp. 52–61, 2016

doi:10.1016/j.surfcoat.2016.01.004

[22] R. Smith, „The development of oxidation-resistant niobium alloys”, *Journal of the Less Common Metals* 2(2-4), pp. 191–206, 1960

doi:10.1016/0022-5088(60)90014-x

[23] Western Alloys Co., Ltd

<https://www.tantalum-niobium.com/niobium/niobium-alloys.html>

[24] ATI Corporate

<https://www.atimetals.com/markets/aerospace/products>

[25] H.C.Starck

<https://www.hcstarcksolutions.com/c103-nb-alloy-properties-applications/>

[26] R.T.Begley, J.H. Bechtold, "Effect of alloying on the mechanical properties of niobium." *Journal of the Less Common Metals*, 3(1), pp.1–12, 1961

doi:10.1016/0022-5088(61)90037-6

[27] E.A. Gulbransen, „Thermochemistry and the Oxidation of Refractory Metals at High Temperature” , *CORROSION*, 26(1), pp. 19–28 , 1970

doi:10.5006/0010-9312-26.1.19

[28] G.R. Smolik, D.A. Petti, K.A. McCarthy, S.T. Schuetz, „Oxidation, volatilization, and redistribution of molybdenum from TZM alloy in air” , Idaho National Lab. (INL), Idaho Falls, ID (United States) N. p., 2000

doi:10.2172/752007

[29] Z. Yao, J. Stiglich, T.S. Sudarshan, „Molybdenum Silicide Based Materials and Their Properties”, *Journal of Materials Engineering and Performance* 8(3), pp. 291–304, 1999

doi:10.1361/105994999770346837

[30] P.J. Meschter, „Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide” , *Metallurgical Transactions A*, 23(6), pp. 1763–1772, 1992

doi:10.1007/bf02804369

[31] Sharif, A. A. „High-temperature oxidation of MoSi₂” , *Journal of Materials Science* 45(4), pp. 865–870, 2009

doi:10.1007/s10853-009-4012-8

[32] R. Zhang, X. Cheng, D. Fang, L. Ke, Y. Wang, „Ultra-high-temperature tensile properties and fracture behavior of ZrB₂-based ceramics in air above 1500°C”, *Materials & Design (1980-2015)* 52, pp. 17–22, 2013

doi:10.1016/j.matdes.2013.05.045

[33] F. Monteverde, A. Bellosi, L. Scatteia, „Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications. *Materials Science and Engineering: A*, 485(1-2), pp.415–421, 2008

doi:10.1016/j.msea.2007.08.054

[34] S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh, J.A. Salem, „Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aerospace propulsion use” *Journal of the European Ceramic Society*, 22(14-15), pp. 2757–2767, 2002

doi:10.1016/s0955-2219(02)00140-1

[35] F. Monteverde, L. Scatteia, L. „Resistance to Thermal Shock and to Oxidation of Metal Diborides-SiC Ceramics for Aerospace Application”, *Journal of the American Ceramic Society*, 90(4), pp. 1130–1138, 2007

doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01589.x

[36] N.P. Padture, „Advanced structural ceramics in aerospace propulsion” , *Nature Materials*, 15(8), pp. 804–809, 2016

doi:10.1038/nmat4687

[37] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, „Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments” ,

Scripta Materialia 129, pp. 94–99, 2017

doi:10.1016/j.scriptamat.2016.10.018

[38] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, A.L. Chamberlain, J.W. Zimmermann, „Processing and characterization of ZrB₂-based ultra-high temperature monolithic and fibrous monolithic ceramics”, Journal of Materials Science 39(19), pp. 5951–5957, 2004

doi:10.1023/b:jmsc.0000041691.41116.bf

[39] O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C.F. Woodward, „Micro-structure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy”, J. Alloy. Compd. 509, pp. 6043–6048, 2011

doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171

[40] B. Zhang, M. Gao, Y. Zhang, S. Yang, S. Guo, „Senary refractory high entropy alloy MoNbTaTiVW”, Mater. Sci. Technol. 31, pp. 1207–1213, 2015

doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000031

[41] M. Gao, B. Zhang, S. Yang, S.M. Guo, „Senary refractory high-entropy alloy HfNbTaTiVZr”, Metall. Mater. Trans. A 3, pp. 1–13, 2015

doi.org/10.1007/s11661-015-3105-z

[42] C.-C. Juan, M.-H. Tsai, C.-W. Tsai, C.-M. Lin, W.-R. Wang, C.-C. Yang, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, „Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys”, Intermetallics 62, pp. 76–83, 2015

doi.org/10.1016/j.intermet.2015.03.013

[43] N. Larianovsky, A. Katz-Demyanetz, E. Eshed, M. Regev, „Microstructure, Tensile and Creep Properties of Ta₂₀Nb₂₀Hf₂₀Zr₂₀Ti₂₀ High Entropy Alloy”. Materials 10(8), 883, pp. 1-12, 2017

doi:10.3390/ma10080883

[44] A.B. Melnick, V.K. Soolshenko, „Thermodynamic design of high-entropy refractory alloys”. Journal of Alloys and Compounds 694, pp. 223–227, 2017

doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.189

[45] C.M. Liu, H.M. Wang, S.Q. Zhang, H.B. Tang, A.L. Zhang, „Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys”, Journal of Alloys and Compounds 583, pp. 162–169, 2014

doi:10.1016/j.jallcom.2013.08.102

[46] J.P. Couzinié, G. Dirras, L. Perrière, T. Chauveau, E. Leroy, Y. Champion, I. Guillot, „Microstructure of a near-equimolar refractory high-entropy alloy”, Materials Letters 126, pp. 285–287, 2014

doi:10.1016/j.matlet.2014.04.062

[47] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, „Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys”, Intermetallics 19(5), pp. 698–706, 2011

doi:10.1016/j.intermet.2011.01.004

[48] Y.D. Wu, Y.H. Cai, T. Wang, J.J. Si, J. Zhu, Y.D. Wang, X.D. Hui, „A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties”, Materials Letters 130, pp. 277–280, 2014

doi:10.1016/j.matlet.2014.05.134

[49] H.W. Yao, J.W. Qiao, J.A. Hawk, H.F. Zhou, M.W. Chen, M.C. Gao, M. C. „Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling”, *Journal of Alloys and Compounds* 696, pp. 1139–1150, 2017

doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.188

[50] B. Zhang, M.C. Gao, Y. Zhang, S.M. Guo, „Senary refractory high-entropy alloy Cr x MoNbTaVW”, *Calphad*, 51, pp. 193–201, 2015

doi:10.1016/j.calphad.2015.09.007

[51] R. Swadźba, J. Wiedermann, R. Rozmus, „Analiza mikrostruktury powłokowych barier ciepłych TBC po teście cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C”, *Instytut Metalurgii Żelaza, Prace IMŻ* 3, pp. 29–34, 2013

<https://bibliotekanauki.pl/articles/181710>

[52] S. Bose, „High Temperature Coatings” Elsevier, 2007

[53] Y Tamarin „Protective Coatings for Turbine Blades”, ASM International, 2002

[54] J.R. Nicholls „Designing oxidation-resistant coatings”, 52, pp. 28-35, 2000

doi:10.1007/s11837-000-0112-2

[55] G. Evans, D. Clarke, C. Levi „The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines”, *Journal of the European Ceramics Society*, 28(7), pp. 1405-1419, 2008

doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.023

[56] J.A. Haynes, „Potential influences of bond coat impurities and void growth on premature failure of EB-PVD TBCs”, *Scr. Mater.*, 44, pp.1147-1152, 2001

[57] P.Y. Hou, „Segregation Phenomena at Thermally Grown Al₂O₃/Alloy Interfaces”, *Annual Review of Materials Research* 38, pp. 275-298, 2008

doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.130323

[58] J.A. Haynes, K.L. More, B.A. Pint, I.G. Wright, K. Cooley, Y. Zhang, „Effects of Platinum Additions on the Adherence of Alumina Scales to CVD Aluminide Bond Coatings”, *High Temperature Corrosion and Protection of Materials* 5, pp. 369-372, 2001

doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.369-372.679

[59] J.A. Haynes, B.A. Pint, K.L. More, Y. Zhang, I.G. Wright, „Influence of Sulfur, Platinum, and Hafnium on the Oxidation Behavior of CVD NiAl Bond Coatings”, *Oxidation of Metals* 58, pp. 513-544, 2002

doi.org/10.1023/A:1020525123056

[60] R. Swadźba, J. Wiedermann, M. Hetmańczyk, L. Swadźba, B. Witala, G. Moskal, B. Mendala, Ł. Komendera, „Microstructural examination of TGO formed during preoxidation on Pt-aluminized Ni based superalloy”, *Materials and Corrosion* 65, pp. 319-323, 2014

doi.org/10.1002/maco.201307231

[61] R. Swadźba, M. Hetmańczyk, M. Sozańska, B. Witala, L. Swadźba, „Structure and cyclic oxidation resistance of Pt, Pt/Pd-modified and simple aluminide coatings on CMSX-4 superalloy”, *Surface Coatings Technology*, 206, pp. 1538–1544, 2011

10.1016/j.surfcoat.2011.06.042

[62] R. Swadźba, M. Hetmańczyk, J. Wiedermann, L. Swadźba, G. Moskal, B. Witala, K. Radwański, „Microstructure degradation of simple, Pt- and Pt + Pd-modified aluminide coatings on CMSX-4 superalloy under cyclic oxidation conditions”, *Surface Coatings Technology* 215, pp. 16–23, 2013

10.1016/j.surfcoat.2012.06.093

[63] J. Angenete, K. Stiller, E. Bakchinova, „Microstructural and microchemical development of simple and Pt-modified aluminide diffusion coatings during long term oxidation at 1050°C”, *Surf. Coat. Technol.* 176, pp. 272, 2004

10.1016/S0257-8972(03)00767-9

[64] M.W. Chen, R.T. Ott, T.C. Hufnagel, P.K. Wright, K.J. Hemker, „Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings”, *Acta Materialia*, 51(14), pp. 4279–4294, 2003

doi:10.1016/s1359-6454(03)00255-6

[65] A.A. Sharif, „High-temperature oxidation of MoSi₂”, *Journal of Materials Science* 45(4), pp. 865–870, 2009

doi:10.1007/s10853-009-4012-8

[66] Z. Yao, J. Stiglich, T.S. Sudarshan, „Molybdenum Silicide Based Materials and Their Properties”, *Journal of Materials Engineering and Performance* 8(3), pp. 291–304, 1999

doi:10.1361/105994999770346837

[67] Q. Wang, L. Zhang, L.L. Zhai, J.D. Li, J.W. Zhang, „In-situ synthesis of silicide coatings on molybdenum substrates by electrodeposition in chloride-fluoride molten salts”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 82, pp. 340–348, 2019

doi:10.1016/j.ijrmhm.2019.05.011

[68] Y. Wang, D. Wang, J. Yan, A. Sun, „Preparation and characterization of molybdenum disilicide coating on molybdenum substrate by air plasma spraying”, *Applied Surface Science*, 284, pp. 881–888, 2013

doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.029

[69] Y.A. Chang, „Oxidation of molybdenum disilicide”, *Journal of Materials Science*, 4(7), pp. 641–643, 1969

doi:10.1007/bf00550120

[70] T. Yamada, H. Sato, H. Yamane, „Preparation of Niobium Disilicide Coating by Heating Niobium in a Sodium–Silicon Melt”, *Materials transactions* 53(12), pp. 2141–2144, 2012

doi:10.2320/matertrans.maw201213

[71] A.Q. Liu, S.S. Li, L. Sun, Y.F. Han, „Effect of B on the Microstructures and High Temperature Oxidation Resistance of a Nb–Si System In Situ Composite”, *Materials Science Forum*, 546-549, pp. 1489–1494, 2007

doi:10.4028/www.scientific.net/msf.546-549.1489

[72] O.J. Lu-Steffes, L. Su, D.M. Jackson, J.H. Perepezko, „Mo–Si–B Coating for Improved Oxidation Resistance of Niobium”, *Advanced Engineering Materials*, 17(7), pp. 1068–1075, 2014

doi:10.1002/adem.201400438

[73] M. Li, L. Song, J. Le, X. Zhang, B. Pei, X. Hu, „Effect of Copper Addition on the Niobium Disilicide

Coatings by Pack Cementation”, *Materials transactions* 45(8), pp. 2785–2787, 2004

doi:10.2320/matertrans.45.2785

[74] G. Moskal, D. Migas, B. Mendala, P. Kałamarz, M. Mikuśkiewicz, A. Iqbal, M. Góral, „The Si influence on the microstructure and oxidation resistance of Ti-Al slurry coatings on Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy.” *Materials Research Bulletin* 141, pp. 111336, 2021

doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111336

[75] B.J.M. Freitas, V.A. Oliveira, P. Gargarella, G.Y. Koga, C. Bolfarini, „Microstructural characterization and wear resistance of boride-reinforced steel coatings produced by Selective Laser Melting (SLM)”, *Surface and Coatings Technology* 426, 2021

doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127779

[76] P. Fox, S. Pogson, C.J. Sutcliffe, E. Jones, „Interface interactions between porous titanium/tantalum coatings, produced by Selective Laser Melting (SLM), on a cobalt–chromium alloy”, *Surface and Coatings Technology*, 202(20), pp. 5001–5007, 2008

doi:10.1016/j.surfcoat.2008.05.003

[77] P. Krakhmalev, I. Yadroitsev, „Microstructure and properties of intermetallic composite coatings fabricated by selective laser melting of Ti–SiC powder mixtures”, *Intermetallics* 46, pp. 147–155, 2014

doi:10.1016/j.intermet.2013.11.012

[78] A.A. Golyshev, A.M. Orishich, A.A. Filippov, „Formation of B₄C – Ti-6Al-4V Cermet Coatings by the Method of SLM”, *Metal Science and Heat Treatment* 62(11-12), pp. 696–700, 2021

doi:10.1007/s11041-021-00624-6

[79] I. Yadroitsev, P. Bertrand, B. Laget, I. Smurov, I. „Application of laser assisted technologies for fabrication of functionally graded coatings and objects for the International Thermonuclear Experimental Reactor components”, *Journal of Nuclear Materials*, 362(2-3), pp. 189–196, 2007

doi:10.1016/j.jnucmat.2007.01.078

[80] S. Zhang, X. Cheng, Y. Yao, Y. Wei, C. Han, Y. Shi, Z. Zhang, „Porous niobium coatings fabricated with selective laser melting on titanium substrates: Preparation, characterization, and cell behavior”, *Materials Science and Engineering: C*, 53, pp. 50–59, 2015

doi:10.1016/j.msec.2015.04.005

[81] O.K. Lepakova, N.I. Karakchieva, N.N. Golobokov, N.K. Gal'chenko, N.I. Afanas'ev, „High-Temperature Synthesis of Ti–Si–B and Ti–Al–B Composites and Coatings”, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 29(3), pp. 150–156, 2020

doi:10.3103/s106138622003005x

[82] T.A. Zimogliadova, E.E. Kornienko, E.A. Drobyaz, P.A. Ryabinkina, „Ni-containing coatings formation by electron beam cladding and air-plasma spraying”, *Proceedings of the international conference on advanced materials with hierarchical structure for new technologies and reliable structures*, 2019.

doi:10.1063/1.5132270

[83] M. Sankar, K.V. Mirji, V.V.S. Prasad, R.G. Baligidad, A.A. Gokhale, „Purification of Niobium by Electron Beam Melting”, *High Temperature Materials and Processes*, 35(6), 2016

doi:10.1515/htmp-2014-0218

[84] A. Choudhury „Refining of Tantalum and Niobium”, LEYBOLD DURFERRIT GmbH Rückinger Str. 12, D-6455 Erlensee, Germany, High Temperature Materials and Processes, 11(1-4), 1993

doi:10.1515/htmp.1993.11.1-4.49

[85] F. Shimizu, T. Yano, Y. Umemoto, Y. Yukawa, „Electron Beam Cold Hearth Melting and Refining (EB-CHR) of Refractory Metals”, ISIJ International, 32(5), pp. 656–663, 1992

doi:10.2355/isijinternational.32.656

[86] Katsutoshi Ono, Kim Yong Hwan, „Electron Beam Melting and Refining of Niobium”, ISIJ International, Vol. 32 No. 5, pp. 650-655, 1992

https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/32/5/32_5_650/_pdf

[87] L.L. Snead, D.T. Hoelzer, M. Rieth, A.A.N. Nemith, „Refractory Alloys: Vanadium, Niobium, Molybdenum, Tungsten”, Structural Alloys for Nuclear Energy Applications, pp. 585–640, 2019

doi:10.1016/b978-0-12-397046-6.00013-7

[88] J.L. Johnson, „Sintering of refractory metals”, Sintering of Advanced Materials, pp. 356–388, 2010

doi:10.1533/9781845699949.3.356

[89] N.R. Philips, M. Carl, N.J. Cunningham, „New Opportunities in Refractory Alloys”, Metallurgical and Materials Transactions A., 2020

doi:10.1007/s11661-020-05803-3

[90] M.H. Bocanegra-Bernal, „Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics”, Journal of Materials Science 39(21), pp. 6399–6420, 2004

doi:10.1023/b:jmsc.0000044878

[91] J.L. Johnson, „Sintering of refractory metals”, Sintering of Advanced Materials, pp. 356–388, 2010

doi:10.1533/9781845699949.3.356

[92] R. Ohser-Wiedemann, U. Martin, H.J. Seifert, A. Müller, „Densification behaviour of pure molybdenum powder by spark plasma sintering”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 28(4), pp. 550–557, 2010

doi:10.1016/j.ijrmhm.2010.03.003

[93] D. Gómez, R. Palma, „Phenomenological Modeling of Mo in a Hot Isostatic Pressing (HIP)”, Process. Procedia Materials Science 9, pp. 271–278, 2015

doi:10.1016/j.mspro.2015.04.034

[94] E. Arzt, M.F. Ashby, K.E. Easterling, „Practical applications of hotisostatic Pressing diagrams: Four case studies”, Metallurgical Transactions A, 14(1), pp. 211–221, 1983

doi:10.1007/bf02651618

[95] A.S. Helle, K.E. Easterling, M.F. Ashby, „Hot-isostatic pressing diagrams: New developments”, Acta Metallurgica 33(12), pp. 2163–2174, 1985

doi:10.1016/0001-6160(85)90177-4

[96] S.J.Skrzypek, K.Przybyłowicz „Inżynieria metali i ich stopów”, Wydawnictwa AGH, Kraków 2012

ISBN:978-83-7464-397-9

- [97] B. Mouawad, M. Soueidan, D. Fabrègue, C. Buttay, V. Bley, B. Allard, H. Morel, „Full Densification of Molybdenum Powders Using Spark Plasma Sintering”, *Metallurgical and Materials Transactions A* 43(9), pp. 3402–3409, 2012
doi:10.1007/s11661-012-1144-2
- [98] K. Sairam, J.K. Sonber, T.S. Murthy, C. Subramanian, R.K. Fotedar, R.C. Hubli, „Reaction spark plasma sintering of niobium diboride”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 43, pp. 259–262, 2014
doi:10.1016/j.ijrmhm.2013.12.011
- [99] J. Han, B. Su, J. Lu, J. Meng, A. Zhang, Y. Wu, „Preparation of MoNbTaW refractory high entropy alloy powders by pressureless spark plasma sintering: Crystal structure and phase evolution”, *Intermetallics* 123, 106832, 2020
doi:10.1016/j.intermet.2020.106832
- [100] C. Zhu, Z. Li, C. Hong, P. Dai, J. Chen, „Microstructure and mechanical properties of the TiZrNbMoTa refractory high-entropy alloy produced by mechanical alloying and spark plasma sintering”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 105357, 2020
doi:10.1016/j.ijrmhm.2020.105357
- [101] J. Hyesook, H. Chulwoong, K. Byungmoon, K. Dohyang, C. Hanshin, „Interface activated sintering of tungsten by nano-particles in the spark plasma sintering”, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 28 , pp. 200-206, 2011
https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_22811/45_paper.pdf
- [102] N.D. Gaffin, C. Ang, J.L. Milner, K.B. Palomares, S.J. Zinkle, „Consolidation behavior of Mo30W alloy using spark plasma sintering”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials Volume* 104, 105778, 2022
doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105778
- [103] P. Angerer, E. Neubauer, L.G. Yu, K.A. Khor, „Texture and structure evolution of tantalum powder samples during spark-plasma-sintering (SPS) and conventional hot-pressing”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25(4), pp. 280–285, 2007
doi:10.1016/j.ijrmhm.2006.10.001
- [104] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, „Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms: Materials, and Technology Developments”, *Advanced Engineering Materials*, 16(7), pp. 830–849, 2014
doi:10.1002/adem.201300409
- [105] D.M. Hulbert, D. Jiang, D.V. Dudina, A.K. Mukherjee, „The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27(2), pp. 367–375, 2009
doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.09.011
- [106] M. Guo, D. Gu, L. Xi, H. Zhang, J. Zhang, J. Yang, R. Wang, „Selective laser melting additive manufacturing of pure tungsten: Role of volumetric energy density on densification, microstructure and mechanical properties”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 105025, 2019

doi:10.1016/j.ijrmhm.2019.105025

[107] J. Braun, L. Kaserer, J. Stajkovic, K.H. Leitz, B. Tabernig, P. Singer, G. Leichtfried, „Molybdenum and tungsten manufactured by selective laser melting: Analysis of defect structure and solidification mechanisms”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 84, 104999, 2019

doi:10.1016/j.ijrmhm.2019.104999

[108] T. Bhardwaj, M. Shukla, C.P. Paul, K.S. Bindra, „Direct Energy Deposition - Laser Additive Manufacturing of Titanium-Molybdenum alloy: Parametric studies, microstructure and mechanical properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019

doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.121

[109] D.N. Borisenko, E.B. Borisenko, A.A. Zhokhov, B.S. Redkin, N.N. Kolesnikov, „Equipment and a Technique for Manufacturing Shaped Products from Refractory Metals Using the 3D-Printing Method”, *Instruments and Experimental Techniques* 62(6), pp. 862–866, 2019

doi:10.1134/s0020441219050154

[110] A. Bose, C.A. Schuh, J.C. Tobia, N. Tuncer, N.M. Mykulowycz, A. Preston, A.C. Lund, „Traditional and additive manufacturing of a new Tungsten heavy alloy alternative”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 73, pp. 22–28, 2018

doi:10.1016/j.ijrmhm.2018.01.019

[111] C. Ledford, P. Fernandez-Zelaia, J. Ortega Rojas, Q. Campbell, A. M. Rossy, M.M. Kirka, „Electron Beam Powder Bed Fusion Additive Manufacturing of Refractory Metals”, *Powdermet / Tungsten 2021 - Orlando, Florida, United States of America*, 2021

<https://www.osti.gov/servlets/purl/1832704>

[112] D. Faidel, D. Jonas, G. Natour, W. Behr, „Investigation of the selective laser melting process with molybdenum powder”, *Additive Manufacturing*, 8, pp. 88–94, 2015

doi:10.1016/j.addma.2015.09.002

[113] D. Hancock, D. Homfray, M. Porton, I. Todd, B. Wynne, „Refractory metals as structural materials for fusion high heat flux components”, *Journal of Nuclear Materials*, 2018

doi:10.1016/j.jnucmat.2018.09.052

[114] M. Higashi, T. Ozaki, „Selective laser melting of pure molybdenum: Evolution of defect and crystallographic texture with process parameters”, *Materials & Design*, 108588, 2020

doi:10.1016/j.matdes.2020.108588

[115] K.H. Leitz, C. Grohs, P. Singer, B. Tabernig, A. Plankensteiner, H. Kestler, L. Sigl, „Fundamental Analysis of the Influence of Powder Characteristics in Selective Laser Melting of Molybdenum based on a Multi-Physical Simulation Model”, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 72, pp. 1-8, 2018

doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.11.034

[116] J.W. Pegues, M.A. Melia, R. Puckett, S.R. Whetten, N. Argibay, A.B. Kustas, „Exploring additive manufacturing as a high-throughput screening tool for multiphase high entropy alloys”, *Additive Manufacturing*, 101598, 2020

doi:10.1016/j.addma.2020.101598

[117] D. Wang, C. Yu, J. Ma, W. Liu, Z. Shen, „Densification and crack suppression in selective laser melting of pure molybdenum”, *Materials & Design* 129, pp. 44–52, 2017

doi:10.1016/j.matdes.2017.04.094

[118] J.C. Wang, Y.J. Liu, P. Qin, S.X. Liang, T.B. Sercombe, L.C. Zhang, „Selective laser melting of Ti–35Nb composite from elemental powder mixture: Microstructure, mechanical behavior and corrosion behavior”, *Materials Science and Engineering: A.*, 2019

doi:10.1016/j.msea.2019.06.001

[119] M. Fischer, D. Joguet, G. Robin, L. Peltier, P. Laheurte, „In situ elaboration of a binary Ti–26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders”, *Materials Science and Engineering: C*, 62, pp. 852–859, 2016

doi:10.1016/j.msec.2016.02.033

[120] Y.P. Sharkeev, A.Y. Eroshenko, Z.G. Kovalevskaya, A.A. Saprykin, E.A. Ibragimov, I.A. Glukhov, E.V. Babakova, „Phase Composition and Microstructure of Ti-Nb Alloy Produced by Selective Laser Melting”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 140, 012020, 2016

doi:10.1088/1757-899x/140/1/012020

[121] Y.P. Sharkeev, A.Y. Eroshenko, Z.G. Kovalevskaya, A.A. Saprykin, E.A. Ibragimov, I.A. Glukhov, E.V. Babakova, „Structural and Phase State of Ti–Nb Alloy at Selective Laser Melting of the Composite Powder”, *Russian Physics Journal* 59(3), pp. 430–434, 2016

doi:10.1007/s11182-016-0790-z

[122] Y.P. Sharkeev, A.Y. Eroshenko, M.A. Khimich, I.A. Glukhov, Z.G. Kovalevskaya, I.V. Nikonova, „Features of the microstructure of Ti–Nb alloy obtained via selective laser melting”, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 81(11), pp. 1343–1347, 2017

doi:10.3103/s1062873817110168

[123] J. Xue, Z. Feng, J. Tang, C. Tang, Z. Zhao, „Selective laser melting additive manufacturing of tungsten with niobium alloying: Microstructure and suppression mechanism of microcracks”, *Journal of Alloys and Compounds* 874, 159879, 2021

doi:10.1016/j.jallcom.2021.159879

[124] J. Yang, Y. Huang, B. Liu, C. Guo, J. Sun, „Precipitation behavior in a Nb-5W-2Mo-1Zr niobium alloy fabricated by electron beam selective melting”, *Materials Characterization*, 174, 111019, 2021

doi:10.1016/j.matchar.2021.111019

[125] G. Yang, P. Yang, K. Yang, N. Liu, L. Jia, J. Wang, H. Tang, „Effect of processing parameters on the density, microstructure and strength of pure tungsten fabricated by selective electron beam melting”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 105040, 2019

doi:10.1016/j.ijrmhm.2019.105040

[126] V. Buranich, V. Rogoz, B. Postolnyi, A. Pogrebnyak, „Predicting the Properties of the Refractory High-Entropy Alloys for Additive Manufacturing-Based Fabrication and Mechatronic Applications” 2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), 2020

doi:10.1109/nap51477.2020.9309720

[127] H. Dobbstein, M. Thiele, E.L. Gurevich, E.P. George, A. Ostendorf, „Direct Metal Deposition of Refractory High Entropy Alloy MoNbTaW”, *Physics Procedia*, 83, pp. 624–633, 2016

doi:10.1016/j.phpro.2016.08.065

[128] R.Kawalkar, H.K.Dubey, S.P. Lokhande, „A review for advancements in standardization for additive manufacturing”, *Materials Today: Proceedings*, Volume 50, Part 5, pp.1983-1990, 2022

doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.333

[129] M.Doyle, K. Agarwal, W. Sealy, K. Schull, K. ”Effect of Layer Thickness and Orientation on Mechanical Behavior of Binder Jet Stainless Steel 420 + Bronze Parts”. *Procedia Manufacturing*, 1, pp.251–262, 2015

doi:10.1016/j.promfg.2015.09.016

[130] D.Oropeza, A.J.Hart, „Reactive binder jet additive manufacturing for microstructural control and dimensional stability of ceramic materials”, *Additive Manufacturing*, Volume 48, Part B, 2021

doi.org/10.1016/j.addma.2021.102448

[131] S.D.Nath, G.Gupta, M. Kearns, O. Gulsoy, S.V.Atre, ”Effects of layer thickness in laser-powder bed fusion of 420 stainless steel”. *Rapid Prototyping Journal*, 26(7), pp.1197–1208, 2020

doi:10.1108/rpj-10-2019-0279

[132] I.Gibson, D.W.Rosen, B.Stucker, ”Sheet Lamination Processes”. *Additive Manufacturing Technologies*, pp.223–252, 2010

doi:10.1007/978-1-4419-1120-9_8

[133] D.G.Ahn ”Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art.” *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 8(2), pp.703–742, 2021

doi:10.1007/s40684-020-00302-7

[134] S.Kumar, A.K.S. Choundhary, A.K.Singh, A.K.Gupta, „A Comparison of Additive Manufacturing Technologies” , *IJRST – International Journal for Innovative Research in Science & Technology*, vol.3,2016
PDF-Link

[135] P.Gradl, O.Mireles, N.Andrews, „Introduction to Additive Manufacturing for Propulsion and Energy Systems”, *Propulsion Energy and Forum*, NASA & South-West Research Institute, 2021

www-PDF

[136] E. Sacco, S.K. Moon, ”Additive manufacturing for space: status and promises”. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019

doi:10.1007/s00170-019-03786-z

[137] G.Marinelli, F. Martina, H. Lewtas, D.Hancock, S. Ganguly, S.Williams, „Functionally graded structures of refractory metals by wire arc additive manufacturing”. *Science and Technology of Welding and Joining*, 1–9, 2019

doi:10.1080/13621718.2019.1586162

[138] A.Talignani, R.Seede, A.Whitt, S.Zheng, J.Ye, I.Karaman, M.M. Kirka, Y.Katoh, Y. M.Wang, „A review on additive manufacturing of refractory tungsten and tungsten alloys”,

Additive Manufacturing, Volume 58, 2022

doi.org/10.1016/j.addma.2022.103009

[139] Z.P.Fernandez, M.Kirka, Q.Campbell, R.J.Ortega, R.A.Marquez, C.Ledford, „Electron Beam Powder Bed Fusion Additive Manufacturing of Refractory Metals”. PowderMet/Tungsten Conference, 2021.

www

[140] M.Liu, J.Zhang, C.Chen, Z.Geng, Y.Wu, D.Li, T.Zhang, Y.Guo, „Additive manufacturing of pure niobium by laser powder bed fusion: Microstructure, mechanical behavior and oxygen assisted embrittlement”, Materials Science and Engineering: A, Volume 866, 2023

doi.org/10.1016/j.msea.2023.144691

[141] C.A. Terrazas, J.Mireles, S.M.Gaytan, P.A.Morton, A.Hinojos, P.Frigola, R.B.Wicker, „Fabrication and characterization of high-purity niobium using electron beam melting additive manufacturing technology”. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015

doi:10.1007/s00170-015-7767-x

[142] F.Z.Patxi, C. Ledford, E. A.I. Ellis, C.Quinn, M.R. Andrés, N.L. Donovan, Michael M. Kirka, „Crystallographic texture evolution in electron beam melting additive manufacturing of pure Molybdenum”, Materials & Design, Volume 207, 2021

doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109809

[143] Y.Wu, M. Li, J.Wang, Y.Wang, X.An, H.Fu, H.Zhang, X.Yang, Q.Zou, „Powder-bed-fusion additive manufacturing of molybdenum: Process simulation, optimization, and property prediction”, Additive Manufacturing, Volume 58, 2022

doi.org/10.1016/j.addma.2022.103069

[144] O.R.Mireles, O.Rodriguez, Y.Gao, N.Philips, „Additive Manufacture of Refractory Alloy C103 for Propulsion Applications”, AIAA Propulsion and Energy Forum, August 24-28, 2020

DOI: 10.2514/6.2020-3500

[145] O.D.Neikov, S.S. Naboychenko, I.B. Murashova, N.A. Yefimov, „Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications”, pp.436-481, 2009

www-books-Google

[146] D.Hartmann, Y.X.Sheng, S.Casanovas, R.B.Garcia, M.G.Moya, „Report on current and future needs of selected refractory metals in EU”, European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 688993, 2016

www-PDF

[147] Mordor Intelligence „Niobium market size & share analysis - growth trends & forecasts (2023 – 2028)”, 2023

www

[148] Imarc Impactfull Insights, „Molybdenum Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2023-2028”, 2023

www

[149] K.Przybyłowicz „Metaloznawstwo”, Wydawnictwa Naukowo Techniczne Warszawa, Wyd. 7, pp.372, 2003, ISBN 83-204-2822-X

- [150] R. Tanaka, „Research and development of ultra-high temperature materials in Japan”, *Materials at High Temperatures* 17(4), pp. 457–464, 2000
doi:10.1179/mht.2000.060
- [151] P. Lipetzky, „Refractory metals: A primer”, *JOM* 54(3), pp. 47–49, 2002
doi:10.1007/bf02822621
- [152] K. Thurnay, „Thermal properties of transition metals”, Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik Projekt Nukleare Sicherheitsforschung, 1998
Scholar Archive
- [153] R. Syre, „Handbook on the properties of niobium, molybdenum, tantalum, tungsten and some of their alloys”, Advisory Group for Aeronautical Research and Development Paris, 1965
Defence Technical Information Center
- [154] R.W. Balliett, M. Coscia, F.J. Hunkeler, „Niobium and Tantalum in Materials Selection”, *JOM* 38(9), pp. 25–27, 1986
doi:10.1007/bf03258681
- [155] V.V. Satya Prasad, R.G. Baligidad, A.A. Gokhale, „Niobium and Other High Temperature Refractory Metals for Aerospace Applications”, *Indian Institute of Metals Series*, pp. 267–288, 2016
doi:10.1007/978-981-10-2134-3_12
- [156] T.G. Nieh, J. Wadsworth, „Recent Advances and Developments in Refractory Alloys”, *MRS Proceedings*, 322, 1993
doi:10.1557/proc-322-315
- [157] The Plansee Group Austria.
<https://www.plansee.com/en/materials/molybdenum.html>
- [158] W. Knabl, G. Leichtfried, R. Stickler, „Refractory Metals and Refractory Metal Alloys”, *Springer Handbooks*, pp. 307–337, 2018
doi:10.1007/978-3-319-69743-7_13
- [159] S.S. Panwar, K. Prasad, P.T. Umasankar, K. Balasubramanian, B. Venkataraman, „On the occurrence of dynamic strain aging in C-103 Nb based alloy”. *Materials Science and Engineering: A*, 620, pp. 286–292, 2015
doi:10.1016/j.msea.2014.10.016
- [160] K. Przybyłowicz „Strukturalne aspekty odkształcania metali”, Wydawnictwa Naukowo Techniczne Warszawa, pp. 198–221, 2002, ISBN 83-204-2753-3
- [161] R.H. Titran, W.D. Klopp, „Long-Time Creep Behavior of the Niobium Alloy C-103”, *NASA Technical Paper* 1727, 1980
www-PDF
- [162] H. Mughrabi, U. Tetzlaff, „Microstructure and High-Temperature Strength of Monocrystalline Nickel-Base Superalloys”. *Advanced Engineering Materials*, 2(6), pp. 319–326, 2000
doi:10.1002/1527-2648(200006)2:6<319::aid-adem319>3.0.co;2-s
- [163] A. Onyszko, K. Kubiak, „Method for production of single crystal superalloys turbine blades” *Archives of*

Metallurgy and Materials Vol.54, pp.765-771, 2009

www

[164] J.B. Conway, P.N. Flagella, „Creep-rupture data for the refractory metals to high temperatures”, United States: N. p., 1969.

doi:10.2172/4755006

[165] M.J. Davidson, M. Biberger, A.K. Mukherjee, „Creep of niobium and solid solution strengthened Nb-1wt.%Zr”, Scripta Metallurgica et Materialia 27(12), pp. 1829–1834, 1992

doi:10.1016/0956-716x(92)90028-d

[166] M. Simnad, A. Spilners, „Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Molybdenum”, JOM 7(9), pp. 1011–1016, 1955

doi:10.1007/bf03377603

[167] A.T. Nelson, E.S. Sooby, Y.J. Kim, B. Cheng, S.A. Maloy, „High temperature oxidation of molybdenum in water vapor environments”, Journal of Nuclear Materials 448(1-3), pp. 441–447, 2014

doi:10.1016/j.jnucmat.2013.10.043

[168] R. Smith, „The development of oxidation-resistant niobium alloys”, Journal of the Less Common Metals 2(2-4), pp. 191–206, 1960

doi:10.1016/0022-5088(60)90014-x

[169] S.B. Lyon, „Corrosion of Tantalum and Niobium and their Alloys”, Shreir’s Corrosion, pp. 2135–2150, 2010

doi:10.1016/b978-044452787-5.00102-5

[170] J.N. Ong, W.M. Fassell, „Kinetics of Oxidation of Columbium And Other Refractory Metals”, CORROSION 18(10), pp. 382–389, 1962

doi:10.5006/0010-9312-18.10.382

[171] C.L. Briant, „New applications for refractory metals”, JOM New York 52/3, pp. 36, 2000

www.article

[172] L. Brewer, R.H. Lamoreaux, „The Mo-O system (Molybdenum-Oxygen)”, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1(2), pp. 85–89, 1980

doi:10.1007/bf02881199

[173] T.M. Massalski, „Binary Alloy Phase Diagrams”, American Society of Metals, Second Printing, Volume 2, pp.(1613, 1632, 1683, 1696), 1987

[174] J. Habainy, C. Nilsson, „Oxidation of Pure Tungsten in the Temperature Interval 400° to 900°C”, Department of mechanical engineering division of materials engineering faculty of engineering, lth, 2013

www.page

[175] C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça, „Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects”, Progress in Materials Science 80, pp. 1-37, 2016

<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>

[176] R. Swadźba, „High temperature oxidation behavior of C103 alloy with boronized and siliconized

coatings during 1000 h at 1100 °C in air”, *Surface and Coatings Technology*, 2019

doi:10.1016/j.surfcoat.2019.04.019

[177] F. Jiang, Y. Zhang, N. Sun, J. Leng, „Tungsten coating prepared on molybdenum substrate by electrodeposition from molten salt in air atmosphere”, *Applied Surface Science* 327, pp. 432–436, 2015

doi:10.1016/j.apsusc.2014.11.186

[178] D. Jihong, L. Zhengxiang, L. Gaojian, Z. Hui, H. Chunliang, „Surface characterization of CVD tungsten coating on molybdenum substrate”, *Surface and Coatings Technology* 198(1-3), pp. 169–172, 2005

doi:10.1016/j.surfcoat.2004.10.130

[179] P. Hu, R. Song, J. Deng, Z. Chen, Q. Li, B. Hu, H. Yu, „Electrochemical corrosion behavior of platinum-coated lanthanum doped titanium-zirconium-molybdenum alloy”, *Journal of Alloys and Compounds* 706, pp. 305–311, 2017

doi:10.1016/j.jallcom.2017.02.259

[180] C. Huang, Y. Zhang, R. Vilar, „Microstructure and anti-oxidation behavior of laser clad Ni–20Cr coating on molybdenum surface”, *Surface and Coatings Technology* 205(3), pp. 835–840, 2010

doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.021

[181] M. Jones, A. Cockburn, R. Lupoi, M. Sparkes, W. O’Neill, „Solid-state manufacturing of tungsten deposits onto molybdenum substrates with supersonic laser deposition”, *Materials Letters* 134, pp. 295–297, 2014

doi:10.1016/j.matlet.2014.07.091

[182] G.S. Cho, K.H. Choe, S.Y. Choi, „Characterization of VPS-W coating layers on molybdenum after heat exposure”, *Materials Research Bulletin* 48(12), pp. 5053–5057, 2013

doi:10.1016/j.materresbull.2013.04.064

[183] M. Usta, „The characterization of borided pure niobium”, *Surface and Coatings Technology* 194(2-3), pp. 251–255, 2005

doi:10.1016/j.surfcoat.2004.06.040

[184] S. Majumdar, P. Sengupta, G.B. Kale, I.G. Sharma, „Development of multilayer oxidation resistant coatings on niobium and tantalum”, *Surface and Coatings Technology* 200(12-13), pp. 3713–3718, 2006

doi:10.1016/j.surfcoat.2005.01.034

[185] Z. Zhao, P. Hui, F. Liu, Y. Xu, L. Zhong, M. Zhao, „Fabrication of niobium carbide coating on niobium by interstitial carburization”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 88, pp. 105-187, 2020

doi:10.1016/j.ijrmhm.2020.105187

[186] W. Wu, Z. Chen, X. Cheng, Y. Wang, „EBSD study of (110) orientation of iridium (Ir) coating on niobium (Nb) substrate by double glow plasma”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 307, pp. 315–319, 2013

doi:10.1016/j.nimb.2012.12.069

[187] W. Wu, Z. Chen, L. Wang, „Oxidation behavior of multilayer iridium coating on niobium substrate”, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 51(4), pp. 607–612, 2015

doi:10.1134/s2070205115040358

[188] X. Zhang, T. Fu, K. Cui, Y. Zhang, F. Shen, J. Wang, H. Mao, „The Protection, Challenge, and Prospect of Anti-Oxidation Coating on the Surface of Niobium Alloy”, *Coatings*, 11(7), pp. 742, 2021

doi:10.3390/coatings11070742

[189] Z. Cai, S. Liu, L. Xiao, Z. Fang, W. Li, B. Zhang, „Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si-Mo coating on Mo alloy at 1650 °C”, *Surface and Coatings Technology* 324, pp. 182–189, 2017

doi:10.1016/j.surfcoat.2017.05.054

[190] S.P. Chakraborty, S. Banerjee, I.G. Sharma, A.K. Suri, „Development of silicide coating over molybdenum based refractory alloy and its characterization”, *Journal of Nuclear Materials*, 403(1-3), pp. 152–159, 2010

doi:10.1016/j.jnucmat.2010.06.014

[191] L. Dai, Y. Yu, H. Zhou, X. Yan, J. Zhu, Y. Li, L. Wang, „In-situ synthesis of MoSi₂ coating on molybdenum substrate by electro-deoxidation of a SiO₂ layer in molten salt”, *Ceramics International* 41(10), pp. 13663–13670, 2015

doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.164

[192] W. Li, J. Fan, Y. Fan, L. Xiao, H. Cheng, „MoSi₂/(Mo, Ti)Si₂ dual-phase composite coating for oxidation protection of molybdenum alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 740, pp. 711–718, 2018

doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.173

[193] J. Sun, Q.-G. Fu, L.-P. Guo, Y. Liu, C.-X. Huo, H.-J. Li, „Effect of filler on the oxidation protective ability of MoSi₂ coating for Mo substrate by halide activated pack cementation”, *Materials & Design* 92, pp. 602–609, 2016

doi:10.1016/j.matdes.2015.12.079

[194] X. Tian, X. Guo, Z. Sun, M. Li, L. Wang, „Effects of Y₂O₃/Y on Si-B co-deposition coating prepared through HAPC method on pure molybdenum”, *Journal of Rare Earths* 34(9), pp. 952–957, 2016

doi:10.1016/s1002-0721(16)60120-5

[195] Y. Wang, D. Wang, J. Yan, A. Sun, „Preparation and characterization of molybdenum disilicide coating on molybdenum substrate by air plasma spraying”, *Applied Surface Science* 284, pp. 881–888, 2013

doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.029

[196] Q. Wang, L. Zhang, L.L. Zhai, J.D. Li, J.W. Zhang, „In-situ synthesis of silicide coatings on molybdenum substrates by electrodeposition in chloride-fluoride molten salts”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 82, pp. 340–348, 2019

doi:10.1016/j.ijrmhm.2019.05.011

[197] Y. Zhang, Y. Li, C. Bai, „Microstructure and oxidation behavior of Si–MoSi₂ functionally graded coating on Mo substrate”, *Ceramics International* 43(8), pp. 6250–6256, 2017

doi:10.1016/j.ceramint.2017.02.024

[198] M. Li, L. Song, J. Le, X.W. Zhang, B.G. Pei, X.F. Hu, „Formation and Oxidation Resistance of NbSi₂ Coatings on Niobium by Pack Cementation”, *Key Engineering Materials*, 280-283, pp. 907–910, 2007

doi:10.4028/www.scientific.net/kem.280-283.907

[199] J. Yan, Y. Wang, L. Liu, Y. Wang, „Oxidation and interdiffusion behavior of Niobium substrate coated MoSi₂ coating prepared by spark plasma sintering” *Applied Surface Science* 320, pp. 791–797, 2014

doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.018

[200] J. Cheng, S. Yi, J.S. Park, „Simultaneous coating of Si and B on Nb–Si–B alloys by a halide activated pack cementation method and oxidation behaviors of the alloys with coatings at 1100 °C”, *Journal of Alloys and Compounds* 644, pp. 975–981, 2015

doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.003

[201] M.Z. Alam, A.S. Rao, D.K. Das, „Microstructure and High Temperature Oxidation Performance of Silicide Coating on Nb-Based Alloy C-103”, *Oxidation of Metals* 73(5-6), pp. 513–530, 2010

doi:10.1007/s11085-010-9190-x

[202] M. Li, L. Song, J. Le, X. Zhang, B. Pei, X. Hu, „Effect of Copper Addition on the Niobium Disilicide Coatings by Pack Cementation”, *Materials Transactions* 45(8), pp. 2785–2787, 2004

doi:10.2320/matertrans.45.2785

[203] T. Yamada, H. Sato, H. Yamane, „Preparation of Niobium Disilicide Coating by Heating Niobium in a Sodium–Silicon Melt”, *Materials Transactions* 53(12), pp. 2141–2144, 2012

doi:10.2320/matertrans.maw201213

[204] M.Z. Alam, B. Venkataraman, B. Sarma, D.K. Das, „MoSi₂ coating on Mo substrate for short-term oxidation protection in air”, *Journal of Alloys and Compounds* 487(1-2), pp. 335–340, 2009

doi:10.1016/j.jallcom.2009.07.141

[205] S. Hou, Z. Liu, D. Liu, B. Li, N. Zhang, „Microstructure and oxidation resistance of Mo–Si and Mo–Si–Al alloy coatings prepared by electro-thermal explosion ultrahigh speed spraying”, *Materials Science and Engineering: A*, 518(1-2), pp. 108–117, 2009

doi:10.1016/j.msea.2009.04.026

[206] Z. Yao, J. Stiglich, T.S. Sudarshan, „Molybdenum Silicide Based Materials and Their Properties”, *Journal of Materials Engineering and Performance* 8(3), pp. 291–304, 1999

doi:10.1361/105994999770346837

[207] Y.A. Chang, „Oxidation of molybdenum disilicide”, *Journal of Materials Science* 4(7), pp. 641–643, 1969

doi:10.1007/bf00550120

[208] X. Tian, X. Guo, „Structure of Al-modified silicide coatings on an Nb-based ultrahigh temperature alloy prepared by pack cementation techniques”, *Surface and Coatings Technology* 203(9), pp. 1161–1166, 2009

doi:10.1016/j.surfcoat.2008.10.018

[209] R. Szklarek, T. Tański, B. Mendala, M. Staszuk, Ł. Krzemiński, P. Nuckowski, and K. Sobczak, „High temperature resistance of silicide-coated niobium”, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, Vol. 69(5), 2021

doi: 10.24425/bpasts.2021.137416

[210] A. Mueller, G. Wang, R.A. Rapp, E.L. Courtright, T.A. Kircher, „Oxidation behavior of tungsten and

- germanium-alloyed molybdenum disilicide coatings”, *Materials Science and Engineering: A*, 155(1-2), pp. 199–207, 1992
doi:10.1016/0921-5093(92)90326-v
- [211] M.D. Novak, C.G. Levi, „Oxidation and Volatilization of Silicide Coatings for Refractory Niobium Alloys. Volume 1”, *Advances in Aerospace Technology*, 2007
doi:10.1115/imece2007-42908
- [212] B.A. Pinto, A.S.C.M. d’ Oliveira, „Nb silicide coatings processed by double pack cementation: Formation mechanisms and stability”, *Surface and Coatings Technology* 409, 126913, 2021
doi:10.1016/j.surfcoat.2021.126913
- [213] J. Sun, Q.-G. Fu, L.-P. Guo, L. Wang, „Silicide Coating Fabricated by HAPC/SAPS Combination to Protect Niobium Alloy from Oxidation”, *ACS Applied Materials & Interfaces* 8(24), pp. 15838–15847, 2016
doi:10.1021/acsami.6b04599
- [214] R.O. Suzuki, M. Ishikawa, K. Ono, „NbSi₂ coating on niobium using molten salt”, *Journal of Alloys and Compounds*, 336(1-2), pp. 280–285, 2002
doi:10.1016/s0925-8388(01)01879-5
- [215] J. Yan, Y. Wang, L. Liu, Y. Wang, F. Chen, „Preparation of Protective MoSi₂ Coating on Niobium Substrate”, *Journal of Thermal Spray Technology* 24(6), pp. 1093–1099, 2015
doi:10.1007/s11666-015-0258-7
- [216] L. Yin, L. Yang, D. Yi, „High temperature oxidation resistance coating on niobium”, *Materials Science and Technology* 21(5), pp. 579–582, 2005
doi:10.1179/174328405x43009
- [217] L. Zhu, X. Ren, X. Wang, X. Kang, R. Zheng, P. Feng, „Microstructure and high-temperature oxidation resistance of MoSi₂-ZrO₂ composite coatings for Niobium substrate”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2020
doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.029
- [218] X.P. Guo, L.X. Zhao, P. Guan, K. Kusabiraki, „Oxidation Behavior and Pack Siliconized Oxidation-Resistant Coatings of an Nb-Based Ultrahigh Temperature Alloy”, *Materials Science Forum*, 561-565, pp. 371–374, 2007
doi:10.4028/www.scientific.net/msf.561-565.371
- [219] B.V. Cockeram, R.A. Rapp, „Oxidation-resistant boron- and germanium-doped silicide coatings for refractory metals at high temperature”, *Materials Science and Engineering: A*, 192-193, pp. 980–986, 1995
doi:10.1016/0921-5093(95)03342-4
- [220] Z. Yao, J. Stiglich, T.S. Sudarshan, „Molybdenum Silicide Based Materials and Their Properties”, *Journal of Materials Engineering and Performance* 8(3), pp. 291–304, 1999
doi:10.1361/105994999770346837
- [221] T.C. Chou, T.G. Nieh, „Pesting of the high-temperature intermetallic MoSi₂”, *JOM* 45(12), pp. 15–21, 1993
doi:10.1007/bf03222509

- [222] S. Knittel, S. Mathieu, M. Vilasi, „Oxidation behaviour of arc-melted and uniaxial hot pressed MoSi₂ at 500 °C”, *Intermetallics* 18(12), pp. 2267–2274, 2010
doi:10.1016/j.intermet.2010.07.003
- [223] D.A. Berztsiss, R.R. Cerchiara, E.A. Gulbransen, F.S. Pettit, G.H. Meier, „Oxidation of MoSi₂ and comparison with other silicide materials”, *Materials Science and Engineering: A*, 155(1-2), pp. 165–181, 1992
doi:10.1016/0921-5093(92)90324-t
- [224] J.K.Yoon, G.H.Kim, „Accelerated oxidation behavior of NbSi₂ coating grown on Nb substrate at 600–900 °C”. *Corrosion Science*, 141, pp.97–108, 2018
doi:10.1016/j.corsci.2018.07.001
- [225] O.J. Lu-Steffes, L. Su, D.M. Jackson, J.H. Perepezko, „Mo-Si-B Coating for Improved Oxidation Resistance of Niobium”, *Advanced Engineering Materials* 17(7), pp. 1068–1075, 2014
doi:10.1002/adem.201400438
- [226] C. Milanese, V. Buscaglia, F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, „Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples”, *Acta Materialia* 51(16), pp. 4837–4846, 2003
doi:10.1016/s1359-6454(03)00323-9
- [227] L.Xiao, Z.Cai, D.Yi, L.Ying, H.Liu, D.Huang, „Morphology, structure and formation mechanism of silicide coating by pack cementation process.” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, pp.239–244, 2006
doi:10.1016/s1003-6326(06)60182-9
- [228] K.M. Doleker, A.C. Karaoglanli, Y. Ozgurluk, A. Kobayashi, „Performance of single YSZ, Gd₂Zr₂O₇ and double-layered YSZ/Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings in isothermal oxidation test conditions”, *Vacuum*, 109401, 2020
doi:10.1016/j.vacuum.2020.109401
- [229] B.P. Bewlay, M.R. Jackson, P.R. Subramanian, J.-C. Zhao, „A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34(10), pp. 2043–2052, 2003
doi:10.1007/s11661-003-0269-8
- [230] F. Nozahic, C. Estournès, A.L. Carabat, W.G. Sloof, S. van der Zwaag, D. Monceau, „Self-healing thermal barrier coating systems fabricated by spark plasma sintering”, *Materials & Design* 143, pp. 204–213, 2018
doi:10.1016/j.matdes.2018.02.001
- [231] G. Moskal, „Thermal barrier coatings: characteristics of microstructure and properties, generation and directions of development of bond”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 37.2 ,pp. 323-331, 2009
www.delibra.bg.polsl.pl
- [232] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, „Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines”, *MRS Bulletin* 37(10), pp. 891–898, 2012
doi:10.1557/mrs.2012.232
- [233] A. Kumar, J. Moledina, Y. Liu, K. Chen, P.C. Patnaik, "Nano-Micro-Structured 6%–8% YSZ Thermal

Barrier Coatings: A Comprehensive Review of Comparative Performance Analysis", *Coatings* 11, no. 12: pp. 1474, 2021

doi.org/10.3390/coatings11121474

[234] R. Braun, U. Schulz, L. Portebois, S. Mathieu, M. Vilasi, S. Drawin, „Environmental protection of Nb/Nb 5 Si 3 -based alloys by E/TBC systems”, *Intermetallics* 93, pp. 169–179, 2018

doi:10.1016/j.intermet.2017.12.001

[235] N. Chaia, P.L. Cury, G. Rodrigues, G.C. Coelho, C.A. Nunes, „Aluminide and silicide diffusion coatings by pack cementation for Nb-Ti-Al alloy”, *Surface and Coatings Technology* 389, 125675, 2020

doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125675

[236] P. Zhang, X. Guo, „Preparation and oxidation resistance of silicide/aluminide composite coatings on an Nb–Ti–Si based alloy”, *Surface and Coatings Technology* 274, pp. 18–25, 2015

doi:10.1016/j.surfcoat.2015.04.016

[237] S. Majumdar, A. Arya, I.G. Sharma, A.K. Suri, S. Banerjee, „Deposition of aluminide and silicide based protective coatings on niobium”, *Applied Surface Science* 257(2), pp. 635–640, 2010

doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.055

[238] R. Swadźba, L. Swadźba, B. Mendala, P.-P. Bauer, N. Laska, U. Schulz, „Microstructure and cyclic oxidation resistance of Si-aluminide coatings on γ -TiAl at 850 °C”, *Surface and Coatings Technology*, 126361, 2020

doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126361

[239] Crean, G. M., Cole, P. D., & Jeynes, C. „Range distributions of ion implanted boron, phosphorus and arsenic dopants in thermally reacted titanium silicide thin films”, *Solid-State Electronics* 33(6), pp. 655–658, 1990

doi:10.1016/0038-1101(90)90178-h

[240] H. Yeom, Ben Maier, R. Mariani, D. Bai, P. Xu, K. Sridharan, „Development of zirconium-silicide coatings for accident tolerant zirconium-alloy fuel cladding”, *Conference: International Congress on Advances in Nuclear Power Plants*, 2016

www.researchgate.net

[241] K. Sridharan, R. Mariani, X. Bai, P. Xu, E. Lahoda, „Development of Self-Healing Zirconium-Silicide Coatings for Improved Performance Zirconium-Alloy Fuel Cladding”, *United States: N. p.*, 2018

doi:10.2172/1430630

[242] Z. Cai, X. Zhao, D. Zhang, Y. Wu, J. Wen, G. Tian, S. Liu, „Microstructure and oxidation resistance of a YSZ modified silicide coating for Ta-W alloy at 1800 °C”, *Corrosion Science*, 2018

doi:10.1016/j.corsci.2018.08.007

[243] Eckart W. Schmidt, „*Encyclopedia of Oxidizers*”, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2022

ISBN 978-3-11-075024-9

[244] E. Wernimont, M. Ventura, G. Garboden, P. Mullens, „*Past and Present Uses of Rocket Grade Hydrogen Peroxide*”, General Kinetics, LLC Aliso Viejo, CA 92656

Semantic Scholar

[245] W.C. Schumb, C.N. Satterfield, R.L. Wentworth, „Hydrogen Peroxide”, Reinhold Publishing Company, New York, 1955

doi.org/10.1002/jps.3030450224

[246] D. Andrews, „Advantages of Hydrogen Peroxide as a Rocket Oxidant”, Journal of the British Interplanetary Society, Vol. 43, No. 7, p.p. 319, London, July 1990

NASA

[247] P.R. Stokes, „Hydrogen Peroxide for Power and Propulsion”, Transactions of the Newcomen Society 69(1), pp. 69–96, 1997

doi:10.1179/tns.1997.004

[248] M. Ventura, E. Wernimont, J. Dillard, „Hydrogen Peroxide - Optimal For Turbomachinery and Power Applications”, 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2007

doi:10.2514/6.2007-5537

[249] S. Wolf, W.A. McNally, "Hydrogen Peroxide as a Torpedo Propellant", US Naval Underwater Ordnance Station, NUOS Consecutive No. 360, Newport, Rhode Island, March 1963

[250] B. Greene, D.L. Baker, W. Frazier „Hydrogen peroxide accidents and incidents: what we can learn from history”, Honeywell Technology Solutions, Inc., NASA Johnson Space Center White Sands Test Facility Las Cruces, New Mexico, NASA Headquarters Washington, D.C.

NASA

[251] R. Wiswell, R. Wiswell, „X-15 propulsion system”, 33rd Joint Propulsion Conference and Exhibit. 1997

doi:10.2514/6.1997-2682

[252] R.A. Miller , „History of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Engines: Emphasizing NASA's Role From 1942 to 1990”, Engineering Conferences International Kloster Irsee, Germany, August 12–17, 2007

NASA

[253] J.E. Love, W.H. Stillwell, „The Hydrogen-Peroxide Rocket Reaction-Control System for the X-1B Research Airplane”, NASA Technical Note TN D-158, Flight Research Center, Edwards, CA, Dec. 1959

NASA

[254] R.N. HAZLETT, „The role of inorganic contaminants in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide”, Naval Research Lab Washington DC, 1958

PDF

[255] J.C. McCormick, „Hydrogen Peroxide Rocket Manual”, Buffalo, N.Y: FMC Corp, 1965

WorldCat

[256] M. Ventura, E. Wernimont, S. Heister, S. Yuan, „Rocket Grade Hydrogen Peroxide (RGHP) for use in Propulsion and Power Devices - Historical Discussion of Hazards”, 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Cincinnati, Ohio, 8 - 11 July 2007

PDF

[257] D.Koch, E.D.Mack, R.Vaßen, „Degradation and lifetime of self-healing thermal barrier coatings containing MoSi₂ as self-healing particles in thermo-cycling testing”, Surface and Coatings

Technology, Volume 437, 2022

doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128353

[258] K.S.Ramasesha, P.S.Tantri, A.K .Bhattacharya, "MoSi₂ AND MoSi₂ - BASED MATERIALS AS STRUCTURAL CERAMICS", Metals Materials And Processes, 2000, Vol.12, pp.181-190, 2000

www-PDF

[259] R.Aikin, (1992) "On the ductile-to-brittle transition temperature in MoSi₂". Scripta Metallurgica et Materialia, 26(7), pp.1025–1030, 1992

doi:10.1016/0956-716x(92)90224-3

[260] D.J.Evans, F.J.Scheltens, J.B.Woodhouse, H.L.Fraser, „Deformation mechanisms in MoSi₂ at temperatures above the brittle-to-ductile transition temperature". Philosophical Magazine A, 75(1), pp.17–30, 1997

doi:10.1080/01418619708210279

[261] S.R.Srinivasan, R.B.Schwarz, J.D.Embury "Ductile-to-Brittle Transition in MoSi₂". MRS Proceedings, 288, 1992

doi:10.1557/proc-288-1099

[262] D.M.Shah, „MoSi₂ and other silicides as high temperature structural materials", Superalloys, 1992

www-PDF

[263] R.Mitra, "Mechanical behaviour and oxidation resistance of structural silicides". International Materials Reviews, 51(1), pp.13–64, 2006

doi:10.1179/174328006x79454

[264] G.Moskal, A.Grabowski, A.Lisiecki, "Laser Remelting of Silicide Coatings on Mo and TZM Alloy.", Solid State Phenomena, 226, pp.121–126, 2015

doi:10.4028/www.scientific.net/ssp.226.121

[265] M.P. Arbuzov, V.G. Chuprina, „The oxidation of niobium and the structure of niobium oxides", Soviet Physics Journal 8(2), pp. 87–89, 1966

doi:10.1007/bf00838593

[266] D.Senczyk, S.Moryksiewicz, „Aparatura do pomiaru naprężeń metodą rentgenowską", Badania nieniszczące, pp. 13,

Artykuł online

[267] T.A.Kircher, E.L.Courtright, "Engineering limitations of MoSi₂ coatings." Materials Science and Engineering: A, 155(1-2), pp.67–74, 1992

doi:10.1016/0921-5093(92)90313-p

[268] M. Kućma, J. Ćwiek, „Metody badań odporności materiałów na zużycie ścierne i erozyjne", Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny Politechnika Śląska, Zeszyt nr 2, Gliwice 2017

Politechnika Śląska – link

[269] S.M. Tuominen, J.M. Dahl, "Cyclic oxidation testing of molybdenum protected by silicide coatings." Journal of the Less Common Metals, 81(2), pp. 249–260, 1981

doi:10.1016/0022-5088(81)90031-x

[270] Climax Molybdenum Company „Refractory molybdenum silicides”, BUZZ. Cdb-GA, 1963

[271] R. C. Weast, „Handbook of Chemistry and Physics”, Chemical Rubber Co., Cleveland, pp. 2328, 1962

[272] Chong Zhang, Enze Liu, Zhi Zheng, Likui Ning, Jian Tong, Zheng Tan, Haiying Li, „Resistance to Molten Superalloy at 1550 C for Molybdenum Metal Core with a Silica/Silicide Coating”, Coatings, 11(3), pp 275, 2021

doi:10.3390/coatings11030275

[273] J.J. Rausch, ARF 2981-4, Armour Research Foundation, August 31, NSA 15-31171, 1961

[274] S.H. Pitman, P. Tsakirooulos, J. Horton „High-Temperature Ordered”, Intermetallic Alloys VI, Mater. Res. Symp. Proc. 364 Materials Research Society, pp. 1321, 1995

[275] Sudhangshu Bose, „High Temperature Coatings, Second Edition „ISBN: 978-0-12-804622-7 , 2018

www

[276] R.Mitra, „Silicides and Silicide Matrix Composites for High-Temperature Structural Applications.” Handbook of Advanced Ceramics and Composites, pp.1167–1220, 2020

doi:10.1007/978-3-030-16347-1_40

[277] K.Natesan, S.Deevi, „Oxidation behavior of molybdenum silicides and their composites. Intermetallics”, 8(9-11), pp.1147–1158, 2000

doi:10.1016/s0966-9795(00)00060-1

[278] C.E. Ramberg, P. Beatrice, K. Kurokawa, W.L. Worrell, „High Temperature Oxidation Behavior of Strucflural Siucides”. MRS Proceedings, 322, 1993

doi:10.1557/proc-322-243

[279] M.Kommer, T. Sube, A. Richter, M. Fenker, W. Schulz, B. Hader, J. Albrecht, „Enhanced wear resistance of molybdenum nitride coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering by using micropatterned surfaces.” Surface and Coatings Technology, 333, pp.1–12, 2018

doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.10.071

[280] Y.-C.Lu, H.-W.Chen, C.-C.Chang, , C.-Y.Wu, J.-G. Duh, „Tribological properties of nanocomposite Cr-Mo-Si-N coatings at elevated temperature through silicon content modification.” Surface and Coatings Technology, 338, pp.69–74, 2018

doi:10.1016/j.surfcoat.2018.01 .062

[281] H.P. Martinz, B. Nigg, J. Matej, M. Sulik, H. Larcher, A. Hoffmann, „Properties of the sibor® oxidation protective coating on refractory metal alloys”, PLANSEE AG, Reutte, Austria, Lab. of Inorg. Materials of ASCR and ICT, Prague, Czech Republic, 2005

www.plansee.com

[282] Y.Zhang, K.Cui, T.Fu, J.Wang, F.Shen, X.Zhang, L.Yu, „Formation of MoSi₂ and Si/MoSi₂ coatings on TZM (Mo–0.5Ti–0.1Zr–0.02C) alloy by hot dip silicon-plating method”. Ceramics International 47(16), pp.23053–23065, 2021

doi:10.1016/j.ceramint.2021.05.020

Streszczenie

Prezentowane w pracy doktorskiej badania skupiają się na analizie struktury i własności powłok krzemkowych wytworzonych w wysokotemperaturowym procesie Pack Cementation na podłożu molibdenowym i niobowym. W celach porównawczych wytworzono warstwy krzemkowe o trzech wariantach grubości tj. 50, 70 i 90 μ m zarówno dla podłoża molibdenowego jak i niobowego. Zmierzona wartość twardości wytworzonych warstw krzemkowych jest zbliżona dla obydwu podłoży i wynosi odpowiednio 1180HV_{0,05} i 1230HV_{0,05} dla krzemków niobu i molibdenu. Struktura wytworzonych warstw charakteryzuje się budową kolumnową z widoczną strefą przejściową, wyraźnie oddzielającą warstwę krzemkową i metaliczne podłoże, której grubość zawiera się w zakresie 500÷1250nm, przy czym największe wartości są charakterystyczne dla krzemków niobu. W odróżnieniu od krzemków niobu charakterystyczna dla struktur krzemków molibdenu jest ich gruboziarnistość, za którą odpowiada najprawdopodobniej dłuższy czas krzemowania próbek molibdenowych w porównaniu do niobowych i rozrost ziarna w wyniku zjawiska rekrytalizacji. W wyniku chłodzenia próbek po procesie Pack Cementation zauważono obecność prostopadłych do podłoża pęknięć, występujących we wszystkich zbadanych warstwach krzemkowych. Szerokość tych pęknięć jest zmienna i określona w przedziale od 180 do 2260nm, przy czym największe wartości wyznaczono dla pęknięć w warstwach krzemku molibdenu. Proces powstawania pęknięć jest zainicjowany naprężeniami powstałymi podczas chłodzenia, w wyniku różnicy temperatury oraz wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej pomiędzy warstwą krzemkową i podłożem. Prostopadłe pęknięcia występujące w warstwie krzemkowej nie obniżają jednak odporności na utlenianie warstwy w wysokiej temperaturze, tj. powyżej 1400°C, gdzie warstwa ta posiada zdolność do pasywacji w atmosferze tlenowej, dzięki utworzeniu zwartej bariery dyfuzyjnej w postaci powłoki SiO₂ o grubości w zakresie 300÷1500nm na powierzchni warstwy krzemkowej, w tym również wewnątrz pęknięć. Test wysokotemperaturowego utleniania przeprowadzono na zmodyfikowanym stanowisku do natrysku powłok metodą HVOF co pozwoliło zasymulować warunki panujące w komorze spalania silnika raketowego. W niniejszej pracy, wykorzystując aparat technologiczny i badawczy dowiedziono, że dyfuzyjne warstwy krzemkowe wytworzone metodą Pack Cementation na podłożach molibdenowym i niobowym stanowią skuteczną ochronę przed wysokotemperaturową korozją tlenową.

Abstract

The results presented in this paper are focused on structural analysis and properties of silicide diffusion layer created on the molybdenum and niobium surface using high temperature Pack Cementation process. Concerning the comparison process the three types of thickness of silicide layer were created on molybdenum and niobium specimens surfaces as 50, 70 and 90 of microns. Measuring the hardness of silicide layers results similar value which is 1180HV0,05 for niobium silicides and 1230HV0,05 for molybdenum silicides. The silicide structure has characteristic columnar shape with thin transition zone which separate silicide diffusion layer and metallic substrate of Mo or Nb. The thickness of transition zone was calculated in the range of 500÷1250nm, where maximum value is typical for niobium silicides. In comparison to the niobium silicides the structure of molybdenum silicide layer contains more recrystallized grains which probably were created because of long Pack Cementation time. As a result of cooling which is needed after pack cementation process some perpendicular cracks were observed on the all silicides surfaces. The width of these cracks are not the same and were calculated in the range of 180÷2260nm where the widest cracks were characteristic for molybdenum silicide layers. Additionally some longitudinal cracks which were identified in niobium silicide layers only and were observed in 10µm from metallic substrates. The cracks generation process phenomena is a result of thermal stress which are generated inside the silicides layer and metallic substrate during cooling process. The main influence for this process has the difference in thermal linear expansion factor between silicides layer and metallic substrate and also because of different thermal state of both materials. The presence of perpendicular cracks has no negative influence for high temperature oxidation resistance in temperature above 1400°C because of silicides surface passivation process occurs in oxygen atmosphere where stable liquid SiO₂ coating with thickness in range of 300÷1500nm is created on whole silicides surface, as well as inside the silicide layer cracks. The high temperature oxidation test was performed using modified HVOF spray coating equipment which simulated rocket combustion chamber engine in close to normal working conditions. In this work using various methods of analysis and research process the silicides diffusion layers which were created using Pack Cementation process on molybdenum and niobium substrates are effective protection against high temperature oxidation.