



Łukasiewicz
Institute
of Non-Ferrous
Metals

**Sieć Badawcza Łukasiewicz -
Instytut Metali Nieżelaznych**



Wydział Inżynierii Materiałowej

DZIEDZINA: Nauki techniczne

DYSCYPLINA: Inżynieria Materiałowa

ROZPRAWA DOKTORSKA

**"Fizykochemiczne właściwości materiału stopowego na
bazie molibdenu z dodatkiem renu wytwarzanego
technikami metalurgii proszków"**

Autor: mgr inż. Małgorzata Osadnik

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Grzegorz Moskal , prof. Pol.Śl
Promotor pomocniczy : dr hab. Adriana Wrona

Praca wykonana: Sieć Badacza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice

Gliwice, 2023

Niniejsza praca powstała w ramach współpracy naukowo-badawczej pomiędzy Siecią Badawczą Łukasiewicz – Instytutem Metali Nieżelaznych w Gliwicach a Wydziałem Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w Katowicach

Część wyników prezentowanych w pracy doktorskiej została uzyskana przez autora w ramach realizacji projektu o nr PBS1/BS/3/2012 pt „Nowe cermetaliczne materiały kompozytowe do zastosowań w strefach instalacji pieców topielnych szczególnie narażonych na korozję” w ramach programu Program Badań Stosowanych prowadzonego przez Narodowe Centrum

Składam serdeczne podziękowania Panu dr hab. inż. Grzegorzowi Moskal , prof. Pol. Śl za pomoc ,cierpliwość, wyrozumiałość, opiekę naukową i cenne wskazówki merytoryczne podczas pisania niniejszej pracy.

Dziękuję dr hab. Adrianie Wronie za wkład merytoryczny oraz cenne wskazówki podczas przeprowadzania badań dotyczących niniejszej pracy.

Dziękuję Koleżankom i Kolegom oraz wszystkim, którym zawdzięczam powstanie prezentowanej rozprawy doktorskiej.

Pragnę podziękować Kierownictwu Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych za szansę na powstanie niniejszej rozprawy doktorskiej.

Pracę dedykuję mojej rodzinie Mężowi, Dzieciom za nieustanne wsparcie, wiarę oraz możliwość samorealizacji.

Streszczenie

Przedstawiona praca doktorska podejmuje tematykę wytwarzania materiału stopowego na bazie molibdenu z dodatkiem renu w postaci proszku o morfologii umożliwiającej wytwarzanie z niego powłok ochronnych metodą natrysku plazmowego APS. Przeprowadzona analiza bibliograficzna dotycząca stopów molibdenowo-renowych wytwarzanych metalurgią proszków wykazuje iż, niewiele jest prac dotyczących wytwarzania tych materiałów w postaci proszkowej, w szczególności proszków o morfologii umożliwiającej zastosowanie ich jako materiału powłokotwórczego. W tym aspekcie postawiony w pracy problem badawczy jest nowy. Niewiele jest także doniesień literaturowych na temat otrzymywania tych stopów, a w zasadzie proszków stopowych, metodą redukcji soli renu w obecności granul molibdenu, zaproponowaną w niniejszej pracy. Zastosowanie stopu Mo-Re jako surowca do wytwarzania warstw ochronnych technikami natrysku cieplnego nie było dotychczas badane, dlatego też natrysek cieplny proszków Mo-Re, charakterystyka struktury i właściwości tak otrzymanych powłok jest nowym elementem badawczym.

Realizacja celu postawionego w pracy wymagała rozwiązanie kilku pośrednich, problemów badawczych umożliwiających dobór i weryfikację technologii pozwalającej na wytworzenie materiałów proszkowych o założonym składzie i morfologii.

Jednym z podstawowych problemów badawczych był wybór metody wytwarzania mieszanki proszkowej. Badano dwie różne technologiczne metody łączenia molibdenu z renem. Jedna oparta była o proces mechanicznego mielenia czystych składników metalicznych: molibdenu i renu. W drugiej metodzie łączono molibden z renem na drodze fizykochemicznej wykorzystując, jako źródło renu- nadrenian amonu NH_4ReO_4 . Badano wpływ na właściwości otrzymywanych mieszanek takich parametrów procesu jak:

- w przypadku metody mechanicznego mielenia - czas trwania procesu;
- w metodzie fizykochemicznej - czas trwania procesu oraz wpływ temperatury.

W badaniach koncentrowano się głównie na określeniu wpływu zmiany parametrów procesowych na:

- skład fazowy (jakościowy i ilościowy),
- skład chemiczny w mikroobszarach,
- morfologię ziaren
- gęstość
- rozwinięcie powierzchni właściwej.

Ponadto dla materiałów wytwarzanych metodą fizykochemiczną badano wpływ temperatury i czasu procesu na parametry komórki elementarnej roztworu stałego molibdenu. Dodatkowo dla mieszanek proszkowych, wytworzonych w obu procesach, badano wpływ obróbki cieplnej na skład fazowy i morfologię finalnych proszków.

W pracy badano dwa, istotnie różniące się zawartością renu materiały:

- Mo-85% + Re-15% i
- Mo-56% + Re-44%.

W ramach pracy z opracowanych materiałów proszkowych wytworzono i scharakteryzowano pod względem fazowym i mikrostrukturalnym warstwy uzyskane w procesie APS.

Zakres badań dotyczył także charakterystyki pokrzemowanych powłok Mo-Re. Krzemowanie dyfuzyjne zostało zastosowane w celu poprawy odporności na utlenienia nowych powłok Mo-Re wytworzonych metodą natrysku plazmowego. Kolejnym etapem badań była ocena odporności pokrzemowanych powłok na utlenianie.

Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest otrzymanie materiału na osnowie molibdenu modyfikowanego renem w postaci proszku bez konieczności stosowania wysokotemperaturowych procesów topienia i spiekania, oraz zastosowanie go jako efektywnego materiału powłokotwórczego celem wytwarzania natryskiwanych plazmowo powłok ochronnych typu Mo-Re.

Najskuteczniejszą metodą wytwarzania takich proszków jest proces fizykochemiczny. Mielenie mechaniczne nie dało zadowalających rezultatów ze względu na morfologię proszków, wprowadzanie zanieczyszczenia żelazem oraz powstawanie niekorzystnych faz σ . Wytworzenie powłok Mo-Re-Si na cermetalowym podłożu typu Mo-ZrO₂, pozwoliło na uzyskanie materiału o wysokiej użyteczności praktycznej w przemyśle szklarskim, zapewniającego zachowanie jakości masy szklanej (brak zanieczyszczeń) oraz trwałość użytkową materiału w całym cyklu szklarskim

Abstract

The presented doctoral thesis deals with producing an alloy material based on molybdenum with the addition of rhenium in the form of a powder with a morphology enabling the production of protective coatings using the APS plasma spraying method. The bibliographic analysis of molybdenum-rhenium alloys produced by powder metallurgy shows that there needs to be more work on producing these materials in powder form, particularly powders with a morphology enabling their use as a coating material. In this aspect, the research problem posed in this work is new. There are also few literature reports on preparing these alloys, or rather alloy powders, by reducing rhenium salts in the presence of molybdenum granules proposed in this work. The use of the Mo-Re alloy as a raw material for producing protective layers using thermal spray techniques has not been tested so far. Therefore, the thermal spraying of Mo-Re powders and the characterization of the structure and properties of the coatings thus obtained are a new research element.

Achieving the goal set in the work required solving several indirect research problems enabling the selection and verification of technology allowing the production of powder materials with the assumed composition and morphology.

One of the basic research problems was the selection of the method for producing the powder mixture. Two different technological methods of combining molybdenum with rhenium were tested. One was based on the process of mechanical grinding of pure metallic

components: molybdenum and rhenium. In the second method, molybdenum was combined with rhenium physicochemically, using ammonium rhenate NH_4ReO_4 as a source. The influence of such process parameters on the properties of the obtained mixtures was examined:

- in the case of the mechanical grinding method - process duration;
- in the physicochemical method - process duration and the influence of temperature.

The research focused mainly on determining the impact of changing process parameters on:

- phase composition (qualitative and quantitative),
- chemical composition in micro-areas,
- grain morphology,
- density
- specific surface area.

Moreover, for materials produced using the physicochemical method, the influence of temperature and process time on the parameters of the unit cell of the solid molybdenum solution was investigated. Additionally, for powder mixtures produced in both processes, the influence of heat treatment on the phase composition and morphology of the final powders was examined.

The study examined two materials with significantly different rhenium content:

- Mo-85% + Re-15% and
- Mo-56% + Re-44%.

As part of the work, layers obtained in the APS process were produced from the developed powder materials and characterized in phase and microstructure.

The scope of research also concerned the characteristics of silicified Mo-Re coatings. Diffusion silicification was used to improve the oxidation resistance of new Mo-Re coatings produced by plasma spraying. The following research stage assessed the silicified coatings' resistance to oxidation.

The conducted research has shown that it is possible to obtain a material based on molybdenum modified with rhenium in the form of powder without the need to use high-temperature melting and sintering processes and to use it as an effective coating material for the production of plasma-sprayed Mo-Re protective coatings.

The most effective method of producing such powders is the physicochemical process. Mechanical milling did not give satisfactory results due to the morphology of the powders, the introduction of iron contamination and the formation of unfavourable σ phases. The production of Mo-Re-Si coatings on a Mo-ZrO₂ cermet substrate allowed obtaining a material with high practical utility in the glass industry, ensuring the preservation of the quality of the glass mass (no contamination) and the material's service life throughout the glass cycle.

Spis treści

1	Wstęp teoretyczny.....	2
1.1	Właściwości i zastosowanie pierwiastków metali wysokotopliwych: Mo i Re.....	2
1.2	Zastosowanie stopów Mo-Re	7
1.3	Charakterystyka układu podwójnego Mo-Re.....	11
	Metody wytwarzania stopów molibdenowo-renowych w postaci materiałów litych i proszkowych.....	19
1.4	Natrysk cieplny	20
1.5	Podsumowanie.....	25
2	Cel, teza i metodyka badań.....	27
2.1	Cel i teza pracy naukowej.....	27
2.2	Charakterystyka surowców wyjściowych.....	28
2.2	Metody technologiczne.....	32
2.3	Charakterystyka metod badawczych	35
3	Wyniki badań	38
3.1	Charakterystyka fazowa i mikrostrukturalna wytworzonych materiałów proszkowych	38
3.1.1	Mieszanki proszkowe wytworzone metodą mechanicznej syntezy	38
3.1.2	Mieszanki proszkowe wytworzone metodą fizykochemiczną.....	44
3.1.3	Podsumowanie	54
3.2	Wpływ obróbki cieplnej na skład fazowy i mikrostrukturę wytworzonych materiałów proszkowych .	56
3.2.1	Mieszanki proszkowe wytworzone metodą mechanicznej syntezy	56
3.2.2	Mieszanki proszkowe wytworzone metodą fizykochemiczną.....	59
3.2.3	Charakterystyka właściwości technologicznych proszków wytworzonych metodą fizykochemiczną przeznaczonych do natrysku.....	78
3.2.4	Podsumowanie	80
3.3	Powłoki Mo-Re natryskiwane cieplnie metodą APS.....	81
3.3.1	Podsumowanie	87
3.3.2	Krzemowanie i utlenianie wysokotemperaturowe powłok Mo-Re.....	88
3.3.3	Utlenianie w wysokiej temperaturze krzemowanych powłok na bazie molibdenu.....	97
3.3.4	Podsumowanie	108
4	Wnioski końcowe.....	110
5	Literatura	112

1 Wstęp teoretyczny

1.1 Właściwości i zastosowanie pierwiastków metali wysokotopliwych: Mo i Re

W nowoczesnych dziedzinach techniki duże znaczenie odgrywają metale wysokotopliwe i ich stopy. Do najważniejszych ich właściwości możemy zaliczyć wysoką temperaturę topnienia oraz gęstość, dużą odporność mechaniczną w wysokiej temperaturze, niską rozszerzalność cieplną i dobre przewodnictwo cieplne. Dzięki takim właściwościom uzyskujemy materiały charakteryzujące się doskonałą stabilnością wymiarową i dobrą odpornością na szoki termiczne. Do materiałów najlepiej spełniających te kryteria zaliczamy między innymi: wolfram, molibden i ren oraz stopy bazujące na tych pierwiastkach. Unikalne właściwości fizyczne, chemiczne oraz mechaniczne molibdenu czynią go bardzo atrakcyjnym materiałem w zastosowaniach wysokotemperaturowych. Metal ten ma wysoki moduł sprężystości, dobrą odporność na gwałtowne zmiany temperatury i zmęczenie (dzięki małemu współczynnikowi rozszerzalności cieplnej i wysokiej przewodności cieplnej). Przewodność cieplna Mo jest o około 50% wyższa niż przewodność stali, żelaza lub stopów niklu. Ma on dobrą przewodność elektryczną (około 33% przewodności Cu) i bardzo wysoką temperaturę topnienia (2623°C). Do jego zalet możemy również zaliczyć odporność chemiczną na stopione metale i kompatybilność cieplno-chemiczną z większością rodzajów szkieł. Wybrane właściwości molibdenu zostały przedstawione w **tabeli 1.1**. Molibden krystalizuje w strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (BCC). Odształcenie plastyczne molibdenu możliwe jest dopiero powyżej temperatury przejściowej kruchości. Połączenie właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych sprawia, że pierwiastek ten doskonale nadaje się do szerokiego spektrum zastosowań inżynierskich, gdzie wysoka temperatura i plastyczność odgrywają kluczową rolę [1-6]. Dodatkowym jego atutem jest to, że jest najłatwiej dostępnym i najtańszym metalem wśród metali wysokotopliwych, a co za tym idzie ma największe zużycie. Molibden i jego stopy znajdują zastosowania w stalach konstrukcyjnych (41%), stalach nierdzewnych (22%), środkach chemicznych (13%), odlewniach (8%), stalach narzędziowych (8%), stopach niklu (3%). Dodatek tego składnika zwiększa odporność stali na korozję, przeciwdziała kruchości odpuszczania, zwiększa granicę pełzania i wytrzymałość na pełzanie oraz zwiększa hartowność. W stalach nierdzewnych poprawia odporność na korozję wżerową i korozję szczelinową w roztworach zawierających chlorki. Doskonale sprawdza się jako

materiał na zbiorniki, rurociągi i wymienniki ciepła. Szeroko stosowany jest również w przemyśle chemicznym jako dodatek do katalizatorów heterogenicznych w procesach hydrowy rafinacji ropy (katalizatory na bazie molibdenu stanowią 80% światowego rynku katalizatorów) [7,8]. Pierwiastek ten znajduje również zastosowania jako środek poślizgowy oraz jako pigment antykorozyjny. Spotkać go można w urządzeniach techniki nadawczej, stosowany jest w budowie prostowników, kondensatorów i w urządzeniach prądowych wysokiego napięcia. Ponadto molibden i jego stopy znajdują zastosowanie w konstrukcjach i urządzeniach energetyki atomowej jako nowe materiały konstrukcyjne w zaawansowanych elektrowniach jądrowych, które mają lepsze właściwości mechaniczne i korozyjne, niż materiały konwencjonalne i są pożądane dla podniesienia sprawności cieplnej, a także dla zabezpieczenia systemu instalacji podczas długotrwałej eksploatacji w wysokich temperaturach. W lotnictwie stosowany jest na łopatki turbin.

Tabela 1.1 Wybrane właściwości fizyczne molibdenu i renu.

Właściwości	Molibden	Ren
Temperatura topnienia	2620°C	3186°C
Wytrzymałość na rozciąganie	324 MPa	1070 MPa
Moduł sprężystości	330 GPa	461-471 GPa
Współczynnik Poissona	0.38	0.296
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	5.35µm/m°C w20°C	6.12 µm/m°C w500°C
Ciepło właściwe	250 J/(kg·K)	137 J/(kg·K)
Przewodność cieplna	138 W/(m·K)	47,9W/(m·K)
Inne	<ul style="list-style-type: none"> • wysoka odporność na działanie korozyjne topionych szkielek, w tym szkło sodowo-wapniowe • dobra zwilżalność przez ciekłe szkło • brak reakcji ze szkłem dającej niekorzystne zabarwienie szkła 	<ul style="list-style-type: none"> • wysoka odporność na korozję szkielek, w tym szkło sodowo-wapniowe-symulacje termodynamiczne • wytrzymałość na zginanie 315 MPa-2150 MPa • wysoka wytrzymałość na pełzanie ~ 10 MPa (po 100h w 2200 °C)

Pręty i druty molibdenowe używane są jako elementy grzewcze w piecach elektrycznych, w których osiąga się temperatury powyżej 1700 °C oraz są wtapiane w szkło w urządzeniach wysokiej próżni. W oświetleniu Mo bywa stosowany jako wspornik

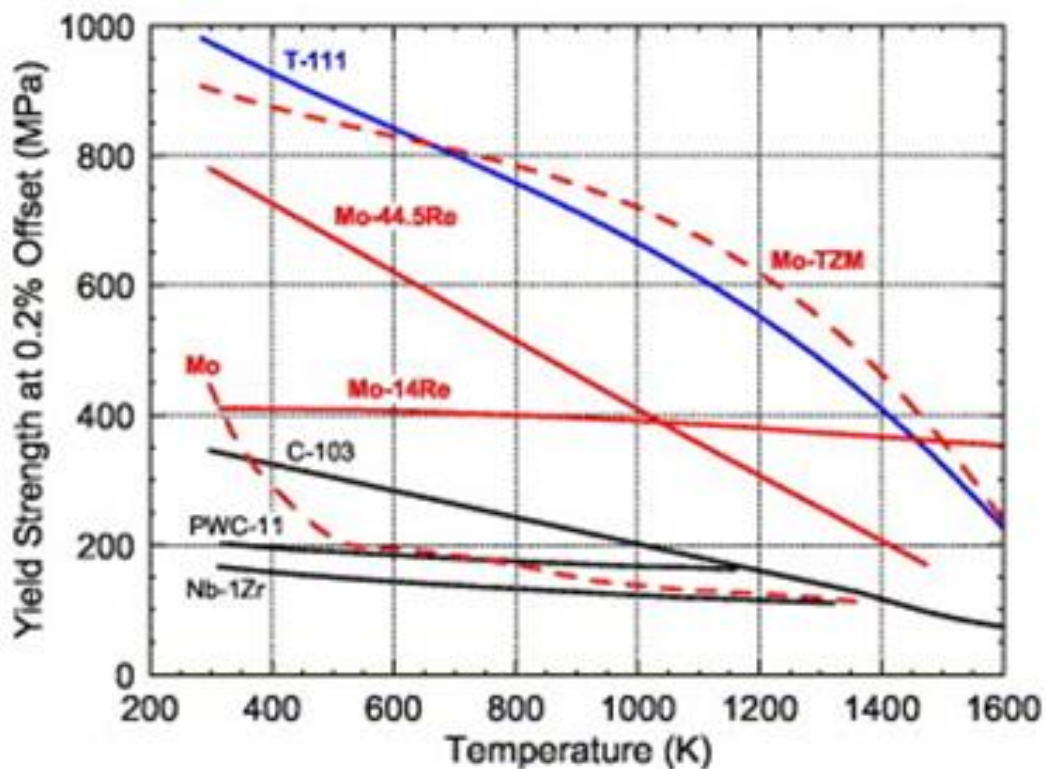
wolframowego żarnika [8]. Przemysł szklarski to kolejne miejsce, gdzie znajduje zastosowanie między innymi jako: elektrody do topienia szkła, mieszadła, rdzenie do mieszadeł, elementy grzejne pieca (które są odporne na działanie stopionego szkła), tygle do topienia oraz narzędzia do topienia. Odporność na szoki termiczne i zmęczenie pozwala na stosowanie go również w mikroelektronice [9].

Odporność molibdenu na korozyjne działanie stopionego aluminium sprawia że, w procesach odlewania aluminium w krytycznych obszarach stosowane są wkładki molibdenowe, które zapewniają odporność na pękanie termiczne i poprawiają mikrostrukturę pierwotną aluminium. Wysokie przewodnictwo cieplne molibdenu umożliwia szybkie wydzielanie ciepła z odlewu. Stopy WMo25 i WMo30 znajdują zastosowanie w wirnikach, elementach pomp i przewodach rurowych używanych do obsługi stopionego cynku [10].

Stop TZM to najbardziej znany i przebadany stop o składzie (% mas.): 0,5% Ti; 0,1% Zr; 0,02% C, reszta molibden, ma on wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze 1100°C dwa razy większą od czystego molibdenu (**rys. 1.1**). Stop ten charakteryzuje się również dobrą odpornością na pełzanie i jest stosowany głównie w przemyśle lotniczym. Może być stosowany jako materiał dysz, zaworów, jak również być wykorzystany na elementy pieców i retort pracujących w wysokiej temperaturze. Stąd ich zastosowanie w warunkach złożonych obciążeń mechanicznych i cieplnych, np. formy do odlewania pod ciśnieniem, matryce i prasy do wyciskania na gorąco, jako elementy turbin, uszczelki, zawory, izotermiczne narzędzia do kucia [11].

Pośród wielu metali z grupy metali przejściowych tworzących roztwór stały z molibdenem, ren jest bardzo korzystnym dodatkiem stopowym. Ren podobnie jak molibden jest pierwiastkiem wysokotopliwym (temperatura topnienia 3186°C) o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie – 500 MPa, wytrzymałości na zginanie 315 MPa - 2150 MPa i dużej wytrzymałości na pełzanie rzędu 10 MPa (przy 100 godzinach w 2200°C) [13-14].

Pierwiastek ten posiada trzecią, co do wielkości wartość modułu Younga (moduł sprężystości podłużnej wynoszącą 461 ÷ 471 GPa. Charakteryzuje się jedną z najwyższych gęstości na poziomie 21,00 ÷ 21,02 g/cm³, oraz jednym z najwyższych wśród wszystkich pierwiastków wartością współczynnika umocnienia równym 0,353, a także niskim współczynnikiem tarcia oraz wysoką twardością (**tabela 1.1**).



Rys.1-1 Porównanie granicy plastyczności metali wysokotopliwych i ich stopów [12].

Ren krystalizuje w strukturze heksagonalnej gęsto upakowanej HCP i nie wykazuje temperaturowego progu kruchości. To powoduje, że nie podlega przemianie ze stanu ciągliwego w kruchy w temperaturze podzerowej. Wymienione właściwości sprawiają, że stopy z renem jak i powłoki z niego wykonane charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie. Ren cechuje się doskonałą wytrzymałością na pełzanie, aż do około 2800 °C. Właściwość ta pozwala na doskonałą wytrzymałość mechaniczną oraz sztywność elementów z jego udziałem przy jednoczesnym ograniczeniu ich przekrojów. W odróżnieniu od innych pierwiastków wysokotopliwych, takich jak wolfram czy molibden, metal ten charakteryzuje się dobrą plastycznością w temperaturze otoczenia, co jest wyjątkowo dobrą cechą. Cecha ta zapewnia odkształcanie plastyczne w procesach przeróbki plastycznej na zimno. Plastyczność zachowuje również w temperaturze rekrytalizacji (1200-1750° C dla zgniotów od 60 do 5%) Zrekrytalizowany ren osiąga wydłużenie rzędu 25-28%. Odkształcenie plastyczne renu zachodzi przez poślizg i bliźniakowanie. Poślizg przebiega w płaszczyźnie (0001) i w kierunku $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, a niekiedy w $\langle 10\bar{1}1 \rangle$. Bliźniakowanie przebiega w kierunkach $[11\bar{2}1]$ i $[1\bar{1}20]$, jednakże przeważnie w kierunku $[11\bar{2}1]$. Interesującą właściwością tego pierwiastka jest wyjątkowa skłonność do umocnienia w procesie odkształcenia plastycznego. Wysoka temperatura rekrytalizacji (1625°C) i dobra wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej

temperaturze powoduje, że ren i jego stopy stosowane są jako materiały żarowytrzymałe. Wartość modułu sprężystości wzdłużnej renu w zakresie temperatur od pokojowej do 725°C zmniejsza się tylko o 20%. Zapewnia więc sztywność i stabilność elementów konstrukcyjnych, co jest szczególnie istotne w przypadku materiałów o małych przekrojach [6,15].

Ren charakteryzuje się wyjątkową odpornością chemiczną na działanie wielu agresywnych czynników środowiskowych w tym na działanie kwasu solnego i siarkowego, wody morskiej, a także większości gazów spalinowych oraz wodoru w podwyższonej temperaturze. Rozpuszcza się tylko w kwasach utleniających, nie podając się działaniu kwasu solnego czy fluorowodorowego. Ren i stopy z jego dodatkiem mają zwiększoną odporność na zmęczenie cieplne i szoki cieplne. Duża podatność renu na utlenianie wymusza konieczność prowadzenia procesów technologicznych z jego udziałem w atmosferach ochronnych lub redukujących. Poddany obróbce na gorąco w powietrzu staje się kruchy z powodu penetracji tlenu wzdłuż granicy ziarna i powstających w konsekwencji tlenków renu Re_2O_7 , których temperatura topnienia wynosi zaledwie 297°C.

Postępy jakie poczyniono w ostatnich latach nad technologią wytwarzania i przetwarzania renu spowodowały, że stał się on z metalu otrzymywanego w skali laboratoryjnej, ważnym składnikiem materiałów do zastosowań w krytycznych warunkach eksploatacyjnych. Ren jako składnik nadstopów niklu znajduje głównie zastosowanie w przemyśle lotniczym i kosmicznym na elementy silników odrzutowych, w tym łopatki turbin silników lotniczych oraz w stacjonarnych generatorach mocy - turbiny energetyczne [13,16]. W stopach z niklem i glinem znajduje zastosowanie jako łopatki pomp i sprężarek. Wykorzystuje się go również w narzędziach do zgrzewania tarcowego z przemieszczeniem (SFW) - są to stopy W-25Re i W-25Re-4HfC[17-18]

Przemysł raketowy chętnie wykorzystuje nadstopy z dodatkiem od 3 do 6% Re do produkcji komór spalania i dysz wylotowych rakiet z uwagi na wytrzymałość termiczną, nawet po wielu cyklach ogrzewania i chłodzenia [19]. Stopy renu z niobem wykorzystywane są jako elementy koszulek, w których zamknięte jest paliwo jądrowe. Drugim po lotnictwie obszarem aplikacji renu jest przemysł rafineryjny, gdzie stosowany jest jako materiał katalityczny. Zastosowanie bimetalicznych platynowo-renowych materiałów w przemyśle paliwowym pozwoliło na zwiększenie wydajności procesów katalitycznych i odporności na koksowanie. Katalizatory renowe stosowane są w rafineriach ropy naftowej, głównie przy wyrobie bezołowiowej wysokooktanowej benzyny. W tym przypadku stosowane są katalizatory Pt-Re.

Katalizatory z użyciem Re_2O_7 są często stosowane w reakcji podwójnej wymiany olefin, czyli w procesie wytwarzania etylenu i propylenu – podstawowych półproduktów dla przemysłu tworzyw sztucznych. Katalizatory renowe są wyjątkowo odporne na tak zwane zatrucie azotem, siarką i fosforem. Stosowane są w procesie uwodornienia czystych wysokowartościowych chemikaliów. Katalizatory renowo-cynowe (Re-Sn) są wykorzystywane w procesie uwodornienia kwasu oleinowego.

Kolejnym, mniejszym pod względem konsumpcji renu, obszarem jego zastosowania jest produkcja termoelementów, termopar i elementów grzewczych, zwłaszcza tam gdzie temperatura robocza osiąga 2000°C . Termopary z renum stosowane są m.in. do kontroli temperatur spalin opuszczających silniki samolotów. Znajduje on także zastosowanie w przemyśle obronnym (np. wewnętrznej powierzchni luf działek średniego i dużego kalibru [20]) Innym obszarem aplikacji są powłoki z renu i jego stopów doskonale zabezpieczające powierzchnię przed szkodliwym działaniem kwasów, zasad, związków siarki i wody morskiej. W medycynie użyteczne okazały się izotopy promieniotwórcze: ^{186}Re oraz ^{188}Re stosowane w diagnostyce oraz do niszczenia komórek nowotworowych [21-23]. Ostatnie doniesienia literaturowe wskazują że, rozważa się również zastosowania renu do czujników gazowych, jako komponent nanostrukturalny w połączeniu z nanorurkami węglowymi [24-25].

Odnotowano w nielicznych publikacjach, że prowadzone są na świecie prace dotyczące wykorzystania renu do kształtowania właściwości stali konstrukcyjnych. Wykazano w nich że pierwiastki wysokotopliwe: Mo, W, dzięki stabilizacji mikrostruktury wynikającej z dyfuzyjności ww. pierwiastków podwyższają wytrzymałość na pełzanie w wysokich temperaturach żaroodpornych wysokochromowych stali ferrytycznych. Małe dodatki Re efektywnie zwiększają wytrzymałości na pełzanie długookresowe stali zawierających wolfram. Wynika to z faktu, że obecność renu w stali obniża dyfuzyjność wolframu na kilka sposobów. Stwierdzono, że w przypadku stali chromowej z wolframem wielkość współczynnika dyfuzji wzajemnej dla stopu zawierającego Re jest około pięciokrotnie mniejsza niż dla stali bez renu [26].

1.2 Zastosowanie stopów Mo-Re

Stopy metali wysokotopliwych, w szczególności stopy molibdenowo-renowe, stanowią ciekawą grupę materiałów pod względem badawczym i aplikacyjnym. Postęp techniczny znacznie rozszerzył zakres przetwórstwa metali trudno topliwych. Spowodował zmniejszenie ich zastosowania jako metali czystych, zwiększając ich znaczenie jako stopów, materiałów

kompozytowych, materiałów warstwowych i powłok. Od lat 50-ych ubiegłego wieku znany jest korzystny efekt polegający na zwiększeniu, zarówno w niskiej jak i wysokiej temperaturze, plastyczności molibdenu poprzez dodanie do niego renu. Stopy Mo-Re zostały opracowane w celu zminimalizowania braku ciągliwości czystego molibdenu w niskiej temperaturze i zwiększenia jego wytrzymałości na pełzanie [15]. Dodatek renu nie tylko poprawia wytrzymałość i plastyczność molibdenu, ale korzystnie wpływa również na spawalność oraz obniża temperaturę przejściową progu kruchości produktów przerabianych plastycznie [27,28]. Zjawisko to w literaturze zwane jest jako „efekt renowy”. Efekt ten obserwowany jest w przypadku, gdy metale z grupy VI układu okresowego stopowane są metalami z grupy VII i VIII i polega na:

- zmianie składu i formy tlenków – tlenki przybierają kulisty kształt i jednorodny rozkład;
- zmianie mechanizmu deformacji poprzez pojawienie się w mikrostrukturze bliźniaków odkształcenia;
- wzroście rozpuszczalności węgla w składnikach stopowych [29].

Podobna liczba atomowa molibdenu i renu powoduje, że w ich stopach nie występują niekorzystne naprężenia sieci krystalicznej [30]. Niewielki dodatek renu do molibdenu powoduje wzrost jego wytrzymałości w wysokiej temperaturze oraz wzrost temperatury rekrytalizacji [31]. Najbardziej popularne i stosowane od lat 60 są stopy o zawartości 41, 44 i 47,5 % wag. Re. Stopy molibdenowe zawierające w przybliżeniu 50% mas. renu, posiadają większą ciągliwość niż inne stopy molibdenu i mogą być przetwarzane na drodze obróbki cieplnej i plastycznej na zimno. Stopy zawierające ren są ciągliwe, nawet w tak niskiej temperaturze jak 196°C i możliwe jest również ich spawanie. Dodatek 47,5% wag. renu obniża temperaturę przejściową progu kruchości dla molibdenu do -196,15°C (dla czystego Mo wynosi ona 51,85°C) i zwiększa wytrzymałość na rozciąganie z 300 MPa (czysty Mo) do 845 MPa w temperaturze otoczenia. Dla materiału wygrzanego w temperaturze 162,85 °C wytrzymałość na rozciąganie osiąga 1053 MPa. Dodatek 41% renu poprawia twardość aż o 60%. Najwyższe wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze pokojowej wynosiły 1053 MPa dla stopu Mo-47,5% Re i 1252 MPa dla Mo-51% Re. Druty wykonane z molibdenu pokryte renem mają zwiększoną elastyczność oraz granicę plastyczności na poziomie odpowiednio 28 % do 12 % w porównaniu do niepokrytego materiału [32].

Niemniej jednak rozwój technologii stawia nowe wyzwania dla stopów molibdenowo-renowych. Stopy te znajdują zastosowanie jako materiały konstrukcyjne na osłony radiacyjne

w reaktorach termojądrowych. Wynika to z ich wysokiej odporności na działanie promieniowania neutronowego, dobrej spawalności i stabilności w szerokim zakresie temperatur. Dodatek renu wpływa pozytywnie na wytrzymałość spoin po napromieniowaniu neutronami w wysokiej temperaturze, co ma ogromne znaczenie przy produkcji divertora reaktora termojądrowego ITER - eliminuje kruchość stopu i poprawia właściwości wytrzymałościowe [28-29,33]. Wysokotemperaturowe napromieniowanie neutronami prowadzi do intensywnej homogenizacji spawów, a tym samym następuje wyrównanie różnic właściwości mechanicznych między strefą topienia, strefą wpływu ciepła, a stopem bazowym. W rezultacie wszystkie części napromieniowanych spawów wykazywały w przybliżeniu taki sam poziom wytrzymałości. Dlatego też zastosowanie spawów Mo-Re w konstrukcjach działających w warunkach napromieniowania neutronami wysokotemperaturowymi nie ogranicza ich żywotności [34]. W przyszłości reaktory nowej generacji, pracujące na ciekłym litie, będą być może zawierać stop Mo-Re, który praktycznie nie ulega korozji w tym środowisku. Spoiny wykonane z stopu Mo-50% Re za pomocą spawania laserowego charakteryzują się wysoką twardością rzędu HV 420 [28,35].

Stopy Mo-Re są atrakcyjne dla kosmicznych systemów jądrowych z punktu widzenia dobrej kompatybilności z paliwami atomowymi i ciekłymi metalami alkalicznymi oraz ich znacznie silniejszą odpornością na utlenianie niż stopy Nb i Ta. Na przykład stopy Mo-Re mogą być spawane do wolframu w gazie obojętnym (TIG - *Tungsten Inert Gas*), a nie w próżni jak dla stopów Nb i Ta. Jednakże wytwarzanie stopów Mo-Re jest trudne i złożone, a obecnie nie wykonuje się dużych części z stopu Mo-Re[12,36].

Odporność na korozję, zużycie oraz biokompatybilność sprawia że stopy Mo-Re zyskały również zainteresowanie jako materiał przydatny w medycynie. Połączenie takich cech jak wysoka ciągliwość i wysoka wytrzymałość okazało się idealne w przypadku implantów. Dodatkowym atutem tego stopu, przy jego wyborze na materiał implantologiczny, jest biogodność z otaczającą go tkanką. Rekonstrukcja kości następuje bez zakłócania wzrostu komórek kostnych. Stop molibdenu zawierający 47,5% wag. renu jest obojętny biologicznie nie zawiera szkodliwego niklu, a dodatkowo nie powoduje artefaktów w badaniu rezonansem magnetycznym. Trwałość tego stopu połączona z wyżej wymienionymi zaletami pozwala na użycie go na pręty, płyty śruby stosowane w rekonstrukcjach ortopedycznych, jako elementy usztywniające mocowanie kręgosłupa, rekonstrukcji szczęki twarzy, kończyn, jako stenty naczyniowe oraz dentystyczne [18,37].

Stopy molibdenowo-renowe stosowane są również na druty i włókna w żarówkach, elementach grzewczych, termoparach, w lampach elektronowych. Obecność renu zwiększa ciągliwość włókien, a tym samym przyczynia się do zmniejszenia w bardzo dużym stopniu ich kruchości [5].

Nową ciekawą aplikacją stopów Mo-Re jest użycie ich jako plastycznego podłoża dla bardzo cienkich polikrystalicznych diamentowych elektrod domieszkowanych borem. Ostatnie zainteresowanie zastosowaniem diamentu przewodzącego w aplikacjach medycznych ponownie zwróciło uwagę na potrzebę alternatywy dla tradycyjnych podłoży wysokotemperaturowych. Stop molibdenowy o zawartości 47,5% mas. Re okazał się plastycznym, wysokotemperaturowym substratem dla elastycznych elektrod diamentowych. Zachował on wysoki poziom plastyczności niezbędny np. w sensorach biomedycznych [38].

Najbardziej rozpowszechnionym stopem z grupy Mo-Re jest stop zawartości 47,5 % (mas). Re. Jego podstawowe właściwości przedstawiono w **Tabeli 1.2**.

Tabela 1.2 Wybrane właściwości stopu Mo-47,5Re

Temperatura topnienia °C	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Moduł sprężystości GPa	Wsp. Poissona	Wsp. rozszerzalności cieplnej $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ w	Przewodność cieplna W/(m·K)
2450	1180	365	0.285	5.72 500°C	36.8

Oferuje on szeroki wachlarz zastosowań w przemyśle elektronicznym, przemyśle lotniczym i przemyśle jądrowym. W lotnictwie znalazł zastosowanie jako materiał konstrukcyjny, w systemach pomiaru temperatur, jako rury grzewcze reaktora przestrzeni. Z uwagi na wytrzymałość termiczną nawet po wielu cyklach ogrzewania i chłodzenia stosowany jest w dyszach wylotowych rakiet. W przemyśle elektronicznym używa się go na sondy elektronowe, a w branży półprzewodnikowej na części urządzeń wysokotemperaturowych np. korpus pieca oraz termopary do mierzenia temperatury w środowisku nieutleniającym np. wodorowym oraz w środowisku węglowym. W postaci drutu lub prętów, znajduje zastosowanie w spawalnictwie, elektronice, siatkach drucianych w lotnictwie. Dobrze nadaje się do zastosowań w wysokiej temperaturze i wysokim ciśnieniu ze względu na jego odporność na temperaturę bez rozszerzania lub zmiękczenia. Jako precyzyjne cienkościennie rurki, które zapewniają dokładniejsze odczyty temperatury - przy jednoczesnym zachowaniu

niezrównanej wytrzymałości stosowany jest w wielu aplikacjach krytycznych: w przemyśle atomowym i lotniczym, zaawansowanej technologii elektronicznej, nowych technologii zarządzania energią słoneczną i wybranych aplikacjach urządzeń medycznych.

1.3 Charakterystyka układu podwójnego Mo-Re

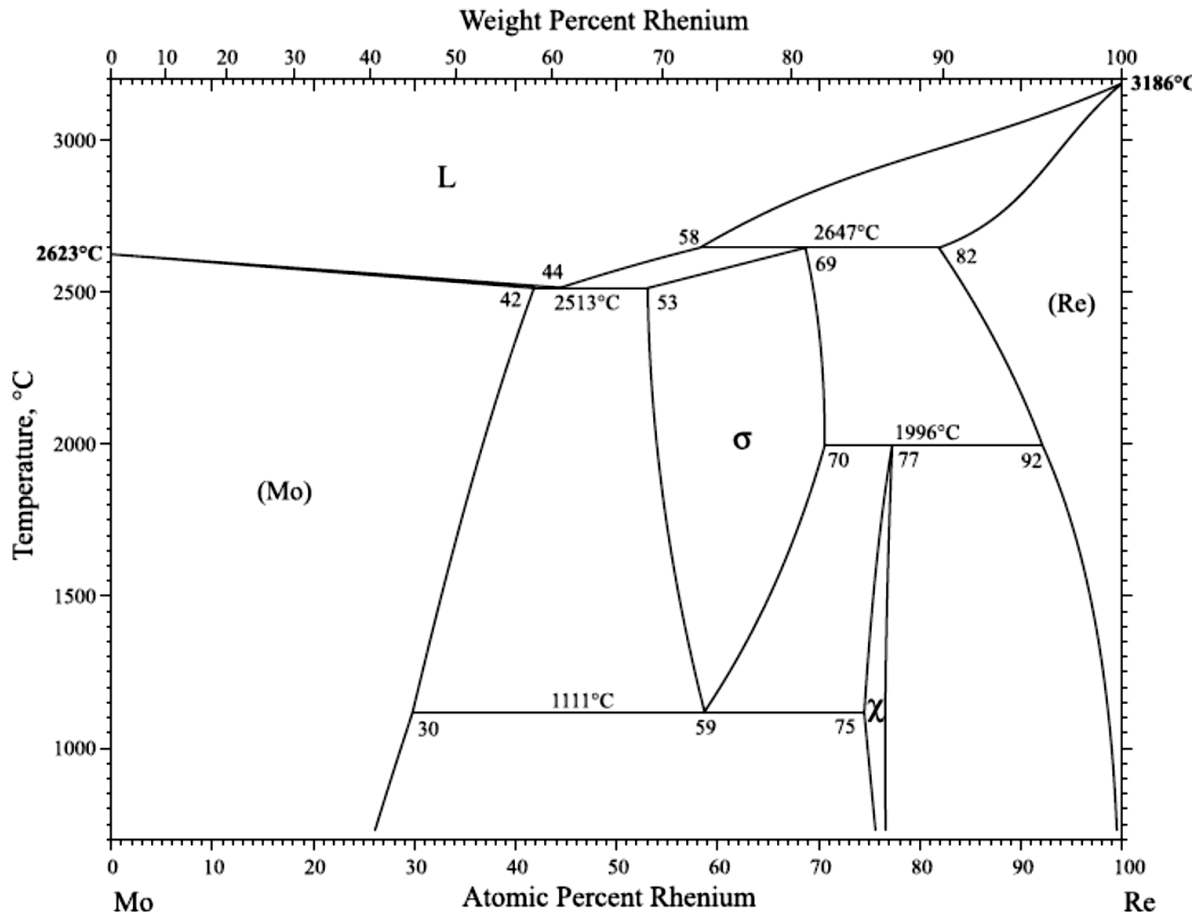
W układzie równowagi Mo - Re przedstawionym na **rysunku 1.2**, wyróżnić można cztery elementy strukturalne: roztwór stały na bazie molibdenu (Mo_{ss}), roztwór stały na bazie renu (Re_{ss}), fazę σ oraz fazę χ . Podstawowe dane krystalograficzne dla wymienionych poszczególnych elementów struktury przedstawiono w **tabeli 1.3**.

Tabela 1.3 Dane krystalograficzne faz z układu Mo-Re

Faza	Zawartość at% Re	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna	Struktura
(Mo)	0-42	$cI2$	$Im\bar{3}m$	A2
σ	53-70	$tP30$	$P4_2/mnm$	$D8_b$
χ	75-77	$cI58$	$I\bar{4}3m$	A12
(Re)	82-100	$hP2$	$P6_3/nmc$	A3

Badaniami układu fazowego niezależnie zajmowało się wielu uczonych, a mimo to część układu pozostaje wciąż nieznaną. Prace prowadzili między innymi: Knapton, Dickinson, Richardson i Sawitskii - w latach 60-tych, Brewer and Lamoreaux - w latach 80 oraz w ostatnich czasach Farzadfar [40], Mao [41] oraz Yang [42]. W układzie wyróżniono generalnie 4 czynniki strukturalne w fazie stałej: roztwór stały na bazie molibdenu o strukturze regularnej przestrzennej centrowanej bcc (Mo_{ss}), roztwór stały na bazie renu o strukturze heksagonalnej hcp (Re_{ss}) oraz dwie międzymetaliczne fazy, znane obecnie jako fazy σ i χ . Ponadto w układzie możemy wyróżnić następujące reakcje:

- reakcja perytektyczna : faza ciekła $L + hcp \rightleftharpoons \sigma$
- reakcja eutektyczna : faza ciekła $L \rightleftharpoons bcc + \sigma$
- reakcja perytektoidalna: $\sigma + hcp \rightleftharpoons \chi$
- reakcja eutektoidalna : $\sigma \rightleftharpoons bcc + \chi$



Rys 1-2 Układ podwójny Mo-Re [39]

Interpretacja układu dotycząca zależności pomiędzy fazą ciekłą L, fazą *bcc* molibdenu (Mo_{ss}) i fazą σ opisana przez Sawitskiiego różni się od tej opisanej przez Knaptona i Dicknsona. Wg. Knaptona fazy *bcc* Mo_{ss} i σ powstają z fazy ciekłej w temperaturze 1500°C w wyniku reakcji eutektoidalnej, a nie jak dotąd opisywano w wyniku reakcji perytektycznej. Są też duże rozbieżności w zakresie określenia temperatury *liquidus*. Dickinson, Knapton i Savitskii do określenia temperatury *liquidus* stosowali tę samą metodę pirometrii optycznej co pozostali, pomimo tego w ich pomiarach są duże rozbieżności. Knapton stwierdził, że temperatura likwidusu zmierzona przez Dickinsona jest prawdopodobnie bardziej dokładna ponieważ gradient temperatury zmierzony w tantalowym piecu rurowym jest mniejszy, niż w tym który on stosował - łukowym piecu do topienia.

Roztwór stały Re_{ss} o najwyższej zawartości renu ma gęsto upakowaną strukturę heksagonalną *hcp* i tworzy się z fazy ciekłej. Posiada najwyższy punkt topienia ze wszystkich faz w układzie Mo-Re. Dodatek Mo obniża jego temperaturę topnienia powyżej temperatury perytektycznej. Najwyższa rozpuszczalność Mo w Re_{ss} wydaje się mieć miejsce

w temperaturze perytektycznej. Najmniejsza wartość maksymalnej rozpuszczalności wynosi 10 % at. i spada do 2 – 3 % at. Mo w 1100°C. Knapton twierdzi, że maksymalna rozpuszczalność Mo wynosi 15 % at. w temperaturze 2520°C i spada do 8% at. w temperaturze 900°C. Dickinson uważa, że wynosi ona 20,9 % at. w temperaturze 2645°C. Wydaje się rozsądne stwierdzenie, że maleje ona wraz z spadkiem temperatury, jeśli rozpatruje się ją poniżej punktu perytektycznego.

Roztwór stały Mo_{ss} z pośród czterech faz stałych ma najmniejszą zawartość renu. Krystalizuje w strukturze regularnej przestrzennie centrowanej *bcc* i powstaje z fazy ciekłej lub z rozkładu fazy σ . Rozpuszczalność renu zależy od temperatury: w temperaturze 2500°C jest on maksymalny i wynosi 42 % at., w 1100°C wynosi 30,5 % at. a w 900°C odnotowano dalszy jego spadek do 26 % at. Górna granica rozpuszczalności w temperaturze pokojowej wynosi 17,4 % at. [43]. Po przeanalizowaniu zmiany parametrów sieciowych Mo w zależności od zmianą zawartości Re stwierdzono, że rozpuszczalność maleje wraz z obniżaniem temperatury [41].

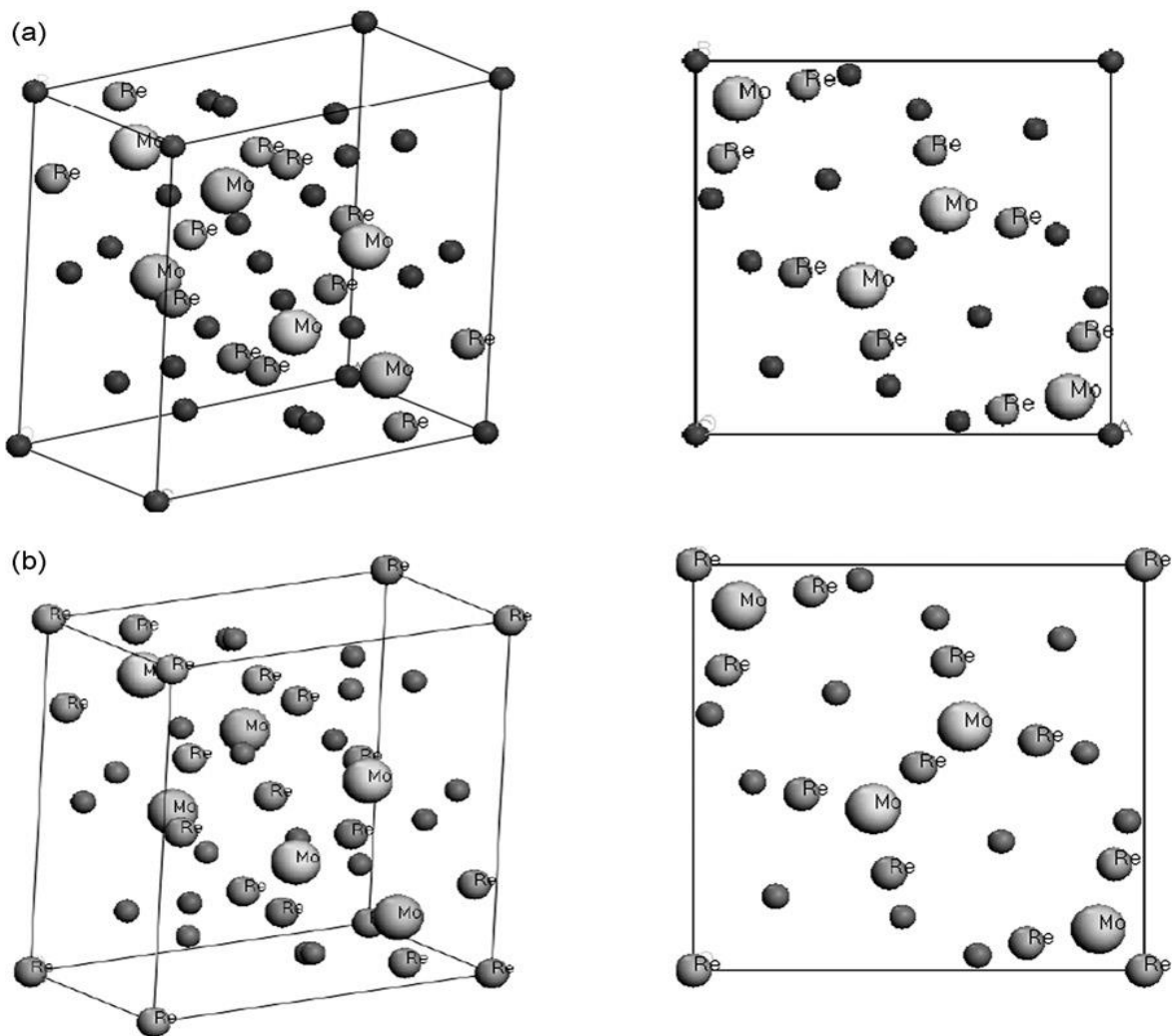
Zbyt duży dodatek renu może być przyczyną tworzenia się faz TPC (topologicznie ciasno upakowane), faz które mogą być przyczyną kruchości w stopie. Zaliczamy do nich fazę sigma σ i ksi χ . Dlatego wiedza o ich stabilności z punktu technologicznego cieszy się dużym zainteresowaniem. Podejście metodologią *Caphald* pozwala obliczyć równowagi fazowe w stopach wieloskładnikowych. Do tej pory nie udało się jednak dokładnie opisać stabilności tych faz tą metodą. Wynikać to może częściowo z ograniczonej znajomości doświadczalnej tych faz, z ich złożoności oraz uproszczeń wprowadzonych przez modele termodynamiczne [44].

Faza sigma (σ) jest związkem międzymetalicznym o strukturze tetragonalnej, którą można opisać grupą przestrzenną D_{4h}^{14} - P4₂/mm. Komórka elementarna zawiera 30 atomów zajmujących 5 różnych pozycji 2a,4f,8i₁,8i₂,8j (**rys. 1.3**). Cechą charakterystyczną jest brak stechiometrii (uporządkowania). Istnienie jej stwierdzono wyłącznie w stopach, w których przynajmniej jeden ze składników jest metalem przejściowym. Z reguły faza σ tworzy się w układach dwuskładnikowych składających się z pierwiastków nieznacznie różniących się promieniami atomowymi: A i B. Zazwyczaj pierwiastek A ma strukturę krystaliczną *bcc*, ma mniejszą liczbę elektronów typu *d*, większy promień atomu i preferuje miejsca o większej liczbie koordynacyjnej, natomiast pierwiastek B ma strukturę *fcc* lub *hcp*, i jest bogatszy w elektrony typu *d* oraz ma mniejszy promień atomu. Ze względu na duże wartości liczby

koordynacyjnej (12-15) fazę tę zalicza się do tzw. rodziny faz Franka–Kaspera (fazy topologicznie ciasno upakowane). Szczegółową analizą na jej temat tj. zakresem jednorodności, stężeniami elektronów i modelowaniem przy pomocy metody *Capald* zajmował się Joubert i inni [45]. Wśród faz międzymetalicznych jest to prawdopodobnie faza mająca najszerszy zakres istnienia wśród różnych układów. Wśród stopów dwu składnikowych występowanie fazy σ stwierdzono w około 50 przypadkach. Występuje w zakresie stężeń od 10 % at. składnika A (V-Mn), aż do 85 % at. (Ta-Ir). Cechą charakterystyczną fazy σ jest to, że powstaje w układach posiadających w przybliżeniu stałą wartość liczby elektronów na atom wynoszącą od 5.6 do 7.3. Tetragonalna komórka elementarna tej fazy charakteryzuje się prawie stałym stosunkiem stałych sieci c/a wynoszącym ~ 0.52 . Stwierdzono również wzrost stosunku c/a w miarę wzrostu zawartości składnika typu B w układzie [46,47]. Jej własności fizyczne są charakterystyczne dla danego stopu z wyjątkiem znacznej twardości i kruchości, które są charakterystycznymi cechami tej fazy, niezależnie od składu chemicznego. Wydzielenia fazy σ w materiale powodują degradację jego własności.

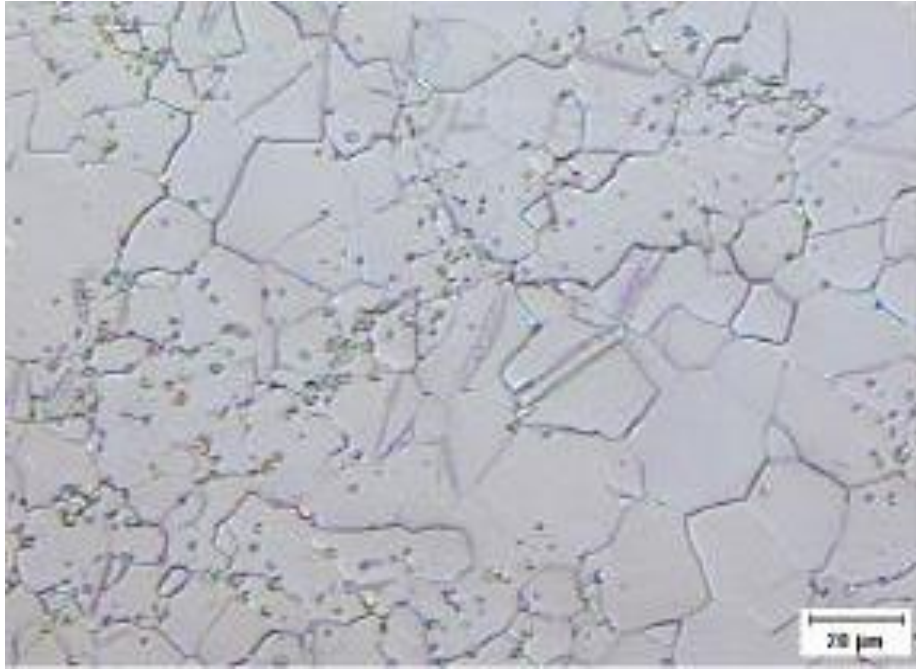
Powstawanie fazy sigma może stanowić problem w przypadku materiałów konstrukcyjnych przeznaczonych do wysokotemperaturowych zastosowań. Jej obecność drastycznie pogarsza własności użytkowe tych materiałów, czyli jest zjawiskiem wysoce niekorzystnym. Już kilkuprocentowy udział tej fazy może powodować, że materiał staje się kruchy jak szkło. Powstanie tej kruchej fazy często związane jest z tworzeniem się pustych przestrzeni będących przyczyną pęknięć. Zmniejsza ona plastyczność stopu w niskiej temperaturze i wysokotemperaturową wytrzymałość [41].

Informacje literaturowe dotyczące fazy sigma podają różne stężenia renu, przy których następuje jej krystalizacja w układzie Mo-Re. Wg. Falbriarda pojawia się ona już przy zawartości 41 % at. [48], Maykuth zauważa ją przy 45 % at. Re, Shields przy 47,5 % at. Re, Jaffee przy zawartości Re 51% i 56% at. Sprzeczne informacje dotyczące zawartości Re wynikają prawdopodobnie z błędnie odczytanej granicy pomiędzy wstępowaniem pojedynczej/podwójnej fazy na diagramie fazowym oraz z zastosowania innych parametrów wytwarzania w szczególności dotyczących obróbki cieplnej. Badania przeprowadzone przez Carlena [47] nad wydzieleniem się fazy σ w stopach Mo-47,5Re sugerują, że temperatura, naprężenia i warunki odkształcenia są bardzo ważnym czynnikiem powodującym pojawienie się fazy σ podczas walcowania na gorąco. Dodatkowe operacje walcowania na zimno i wyżarzania wspomagają zarodkowanie dodatkowych cząstek fazy.



Rys. 1-3 Położenie atomów w komórkach elementarnych a) faza σ_1 b) faza σ_2 . Pozycje atomów molibdenu i renu zostały odpowiednio opisane. Pozycje nie opisane wskazują na możliwe obsadzenie zarówno przez ren i jak i molibden [41]

Główną przyczyną zarodkowania fazy jest duża ilość dyslokacji i bliźniaków występujących w strukturze, które przyczyniają się do jej dyfuzji. Aby uaktywnić tworzenie się fazy można założyć, że muszą być spełnione następujące warunki: temperatura rzędu 1000-1500°C i naprężenia powodujące powstawanie dyslokacji bliźniaków oraz promujące dyfuzję wzdłuż dyslokacji. Dyfuzja objętościowa w materiale wolnym od naprężeń nie jest wystarczająca do tworzenia fazy w rozsądnym okresie czasu. Faza ta występuje w postaci zaokrąglonych cząstek rozproszonych losowo w osnowie, wspólną ich cechą jest tendencja do wytrącania się w pasmach w kierunku walcowania materiału (**Rys. 1.4**).



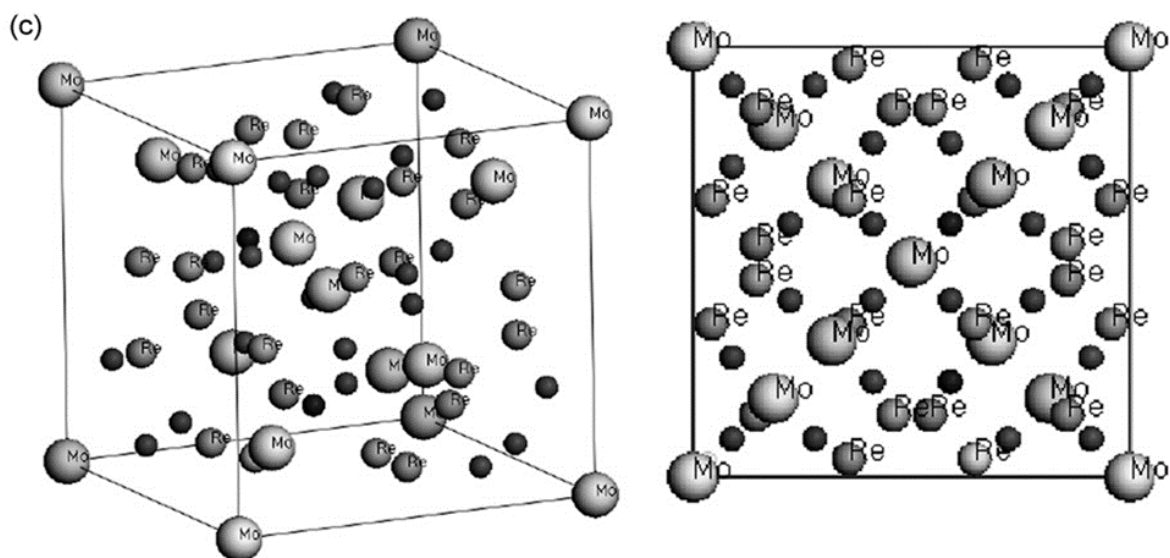
Rys. 1-4 Typowa mikrostruktura stopu Mo 47,5% Re z widocznym rozkładem fazy sigma[49].

Faza σ jest jednorodna w dużym zakresie zawartości Re od 52 do 71 % at. w temperaturze 2400°C i tworzy się jako pierwsza po przekroczeniu *liquidusu* [44]. Faza σ ma znacznie większy zakres jednorodności, niż faza χ szczególnie w wysokiej temperaturze. Stabilna jest ona tylko w wysokiej temperaturze. W temperaturze 1100°C i poniżej ulega rozkładowi chociaż dokładna temperatura rozkładu nie jest znana. Wg Knaptona faza ta jest stabilna już w 1150°C, nie zaobserwował jej zarówno w sprasowanych próbkach wygrzewanych przez 28 dni w temperaturze 1100°C, jak i wymieszanych proszkach Mo i Re. Przyjęto więc, że ulega ona rozkładowi w wyniku reakcji eutektoidalnej w temperaturze pomiędzy 1100 a 1150°C. Natomiast Savitskii wykrył tą fazę podczas wygrzewania w temperaturze 1100°C. Jednakże zarówno Dickinson jak i Savitski nie wygrzewali jej odpowiednio poniżej temperatury 1200°C (Saviskii) i 1100°C (Dickinson). W związku z powyższym nie jest ustalona temperatura rozkładu fazy σ [41]. Analizując inne układy fazowe takie jak: V-Re, Nb-Re, Ta-Re, Cr-Re możemy stwierdzić że faza σ jest niestabilna w niskiej temperaturze [42]. Zestawienie danych krystalograficznych fazy σ przedstawiono w Tabeli 1.4.

Tabela 1.4. Dane krystalograficzne fazy σ [40]

Wzór fazy			Mo _{0.404} Re _{0.596}			
Prototyp			Cr _{0.49} Fe _{0.51}			
Symbol Pearsona			<i>tP30</i>			
Grupa przestrzenna			<i>P42/mnm</i> (nr.136)			
Stałe sieciowe			$a = 9.588 \text{ \AA}, c = 4.980 \text{ \AA}$			
Pozycja	Skład	Pozycja Wyckoffa	Liczba koordynacyjna CN	x	y	z
Re1	0.08Mo-0.92Re	2a	12	0	0	0
M1	0.75Mo-0.25Re	4 <i>f</i>	15	0.3993	0.3993	0
M2	0.75Mo-0.25Re	8i1	14	0.4652	0.1313	0
Re2	0.12Mo-0.88Re	8i2	12	0.7393	0.0657	0
M3	0.52Mo-0.48Re	8 <i>j</i>	14	0.1828	0.1828	0.2477

Faza χ jest kolejnym przykładem faz z rodziny faz Franka-Kaspera. Podobnie jak w przypadku większości faz z tej rodziny, tworzy się głównie w systemach metali przejściowych z atomów o różnych rozmiarach. W zależności od układu może mieć różny skład. Faza χ występuje w dwóch różnych formach: jako związek międzymetaliczny i jako struktura czystego pierwiastka (alotropowa odmiana α -Mn) (**Rys. 1.5**). Faza występuje w szerokim zakresie zawartości składnika A (od ~12 % at. (Cr-Mn) do ~60 % at. (Mg-Al)). Faza krystalizuje w strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (*bcc*). Komórka elementarna zawiera 58 atomów zajmujących 4 różne pozycje: 2a, 8c, 24*g*₁, 24*g*₂. Z pośród 58 atomów 10 ma liczbę koordynacyjną 16, kolejne 24 atomy ma liczbę koordynacyjną 12 pozostałe 24 mają liczbę koordynacyjną 13. Faza jest izostrukturalna z fazą α -Mn i krystalizuje w grupie przestrzennej T_d^3 -I43m. Występowanie fazy w mikrostrukturze materiału skutkuje pojawieniem się pustych przestrzeni, które stają się źródłem pęknięć, co wpływa na obniżenie wytrzymałości stopów.



Rys. 1-5 Położenie atomów w komórkach elementarnych fazy χ . Pozycje atomów molibdenu i renu zostały odpowiednio opisane. Pozycje nie opisane wskazują na możliwe obsadzenie zarówno przez ren i jak i molibden [41]

Faza χ tworzy się w układzie Mo-Re w wyniku reakcji perytektoidalnej pomiędzy roztworem stałym renu *hcp*, a fazą sigma lub przez rozkład eutektoidalny fazy σ . Faza χ w temperaturze 2000°C jest jednorodna w bardzo wąskim zakresie zawartości Re tj.: od 76 do 79 % at. [50]. Faza χ jest drugą fazą pod względem najwyższej zawartości renu. Zakres jednorodności wynosi 76 – 80 % at. Re w temperaturze 1200°C, zwiększając się nieznacznie do 73 – 82 % at. w temperaturze 1800°C. Dane doświadczalne wykonane przez Savitskii wskazują na przesunięcie jednorodności do zawartości 77,6 - 83,6 % at. Re. Nie ma danych czy faza ta jest stabilna poniżej 1000°C [41]. Zestawienie danych krystalograficznych fazy χ przedstawiono w **Tabeli 1.5**.

Tabela 1.5 Dane krystalograficzne fazy χ [40].

Wzór fazy			Mo _{0.21} Re _{0.79}			
Prototyp			Mn			
Symbol Pearsona			c/58			
Grupa przestrzenna			I43m (nr 217)			
Stałe sieciowe			$a=9.582 \text{ \AA}$			
Pozycja	Skład	Pozycja Wyckoffa	Liczba koordynacyjna CN	x	y	z
M1	0.73Mo+0.27Re	2a	16	0	0	0
M2	0.64Mo+0.36Re	8c	16	0.3232	0.3232	0.3232
M3	0.21Mo+0.79Re	24g1	13	0.3583	0.3583	0.0435
M4	0.02Mo+0.98Re	24g2	12	0.0914	0.0914	0.2838

Metody wytwarzania stopów molibdenowo-renowych w postaci materiałów litych i proszkowych

Ze względu na wysoką temperaturę topnienia, do produkcji stopów molibdenowo-renowych stosuje się metalurgię proszków. Wytwarzanie wyrobów w postaci prętów, drutu lub blach obejmuje mieszanie czystych proszków Mo i Re, następnie prasowanie, spiekanie, a końcową operacją jest walcowanie na gorąco. Dodatkowe operacje: spiekanie, wielokrotne walcowanie z międzyoperacyjnym wyżarzaniem zapewniają uzyskanie optymalnych właściwości mechanicznych stopu. Najczęściej stosowana jest metoda obejmująca mieszanie czystych proszków Mo i Re. Często w celu ujednorodnienia, a jednocześnie zmniejszenia wielkości cząstek stosuje się dodatkową operację mielenia [4,7,27,48,51-53], prasowanie na zimno pod obciążeniem 250 – 600 MPa, spiekanie w atmosferze redukcyjnej (wodoru) [12,29] lub w atmosferze ochronnej: argonu z 10% zawartością wodoru [51-52]. Czasami stosowany jest również dodatkowy przetop spieku w próżni lub w atmosferze gazów obojętnych [28]. Dane literaturowe wskazują różny zakres temperatur spiekania od 1430 do 2250°C [54]. Niższe temperatury zarezerwowane są dla tak zwanego spiekania wstępnego, które prowadzone jest w stosunkowo krótkim czasie około 15 min. Spiekanie właściwe przeprowadza się najczęściej przez około 3h. W celu uzyskania bardzo cienkich blach stosuje się wielokrotne walcowanie na gorąco w temperaturze 1430°C z wyżarzaniem międzyoperacyjnym w temperaturze 1630°C [28,33-34,47,53-55]. W celu uzyskania stopu o gęstości zbliżonej do teoretycznej stosuje się metodę z tzw. dwukrotnym spiekaniem wstępnym. Proces technologiczny zawiera następujące operacje : mieszanie proszków Mo i Re w celu ujednorodnienia składu chemicznego, prasowanie pod ciśnieniem 200 MPa, spiekanie wstępne w temperaturze 1000°C w atmosferze redukującej wodoru, spiekanie w temperaturze 1500°C przez 10h w próżni 10^{-4} Pa, następnie w temperaturze 1840°C w atmosferze wodoru przez 40h. Taki sposób przygotowanie stopu jest bardzo skomplikowany ale daje bardzo możliwość zmniejszenia temperatury spiekania i uzyskanie gęstości bliskiej lub niemal równej gęstości teoretycznej.

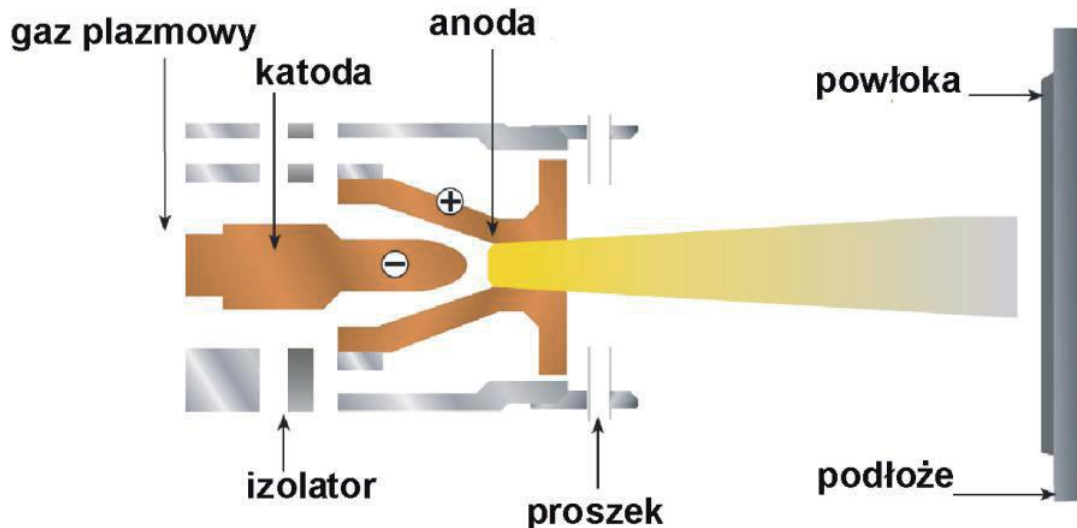
Do innych metod wytwarzania stopów molibdenowo-renowych zalicza się topienie łukowe pod próżnią. Metoda ta wymaga zastosowania bardzo czystych składników wyjściowych [40,56] i na jej temat nie ma szczegółowych informacji opisanych w literaturze.

1.4 Natrysk cieplny

Rozwój materiałów proszkowych spowodował większe zainteresowanie metodami natryskiwania cieplnego stosowanymi do nakładania powłok ochronnych. Metody natryskiwania cieplnego stanowią ważną i wciąż rozwijającą się grupę technologii polegającą na modyfikacji powierzchni. Natryskiwanie stosuje się w celu wytworzenia warstwy zabezpieczającej przed wpływem wysokiej temperatury, zużyciem, głównie ściernym, erozyjnym i korozją. W zależności od zastosowanego źródła ciepła proces ten możemy podzielić na trzy grupy:

- natryskiwanie płomieniowe drutowe i proszkowe,
- natryskiwanie łukowe,
- natryskiwanie plazmowe.

Proces natryskiwania plazmowego APS (*atmospheric plasma spraying*) polega na stopieniu lub nadtopieniu materiału powłokowego w strumieniu plazmy, który następnie zostaje rozpylony, przyśpieszony i natryśnięty na odpowiednio przygotowane podłoże, tam ulega zestaleniu tworząc powłokę. Schemat procesu natryskiwania przedstawia **rysunek 1.6**.



Rys. 1-6 Schemat natryskiwania plazmowego [57]

Energia cieplna dostarczana do materiału, będącego w postaci proszku drutu lub pręta, jest niezbędna do zapewnienia dobrej przyczepności natryskiwanej powłoki do podłoża. Proces ten nie powoduje nadtopienia materiału podłoża, a połączenie z powłoką następuje poprzez szepianie mechaniczne, adhezyjne a w szczególnym przypadku połączenie ma charakter metalurgiczny. Istotną częścią procesu natryskania plazmowego jest odpowiednie

przygotowanie podłoża mające na celu oczyszczenie powierzchni z tlenków i innych zanieczyszczeń oraz nadanie odpowiedniej chropowatości powierzchni uzyskanej przez obróbkę strumieniowo-ścierną lub trawienie.

Dużą zaletą procesu natryskiwania cieplnego jest różnorodność materiałów, które mogą posłużyć do wytworzenia powłok. Można wykorzystać prawie wszystkie materiały, które stapiając się nie ulegają rozkładowi [58]. Wśród licznych parametrów wpływających na jakość i właściwość powłok wytwarzanych metodą plazmową możemy wyróżnić:

- parametry związane z palnikiem do natryskiwania: typ dyszy, sposób podawania materiału proszkowego;
- parametry natryskiwania: odległość natryskiwania, temperatura podłoża, szybkość przesuwu palnika;
- parametry związane z materiałem proszkowym: morfologia ziaren, metoda wytwarzania proszku, rozkład wielkości ziaren proszku, miejsce podawania proszku do palnika [59].

Podstawową operacją natrysku cieplnego jest transport surowca do źródła ciepła a następnie skierowanie go w kierunku podłoża. W związku z tym kształt i wielkość cząstek proszku odgrywa istotną rolę. Proszki stosowane podczas natrysku plazmowego powinny charakteryzować się odpowiednią zdolnością płynięcia. Sypkość proszków (to znaczy ich zdolność do przepływania przez dozownik proszku i układ wtryskowy, zwykle mierzony przepływomierzem Halla) jest niezwykle ważna we wszystkich procesach natryskiwania cieplnego. Słaba zdolność płynięcia powoduje wahania prędkości podawania proszku, co wpływa na niejednorodność uzyskanych powłok. Drobne proszki mają większą tendencję do przylegania do siebie niż do opadania pod wpływem grawitacji. W miarę zmniejszania się rozmiaru cząstek siły powierzchniowe tarcia i kohezji zaczynają dominować, a co za tym idzie zwiększa się tarcie i zdolność szepiania pomiędzy cząstkami, co zmniejsza przepływ w podajniku. Proszki typu "nano" mają dużą skłonność do zapychania przewodów transportujących proszek i w konsekwencji niestabilnej pracy podajnika. Jednym z wskaźników określających sypkość proszków jest współczynnik Hausnera I_H (jest to stosunek gęstości nasypowej z usadem do gęstości nasypowej luźnej). Jeśli współczynnik Hausnera jest większy niż 1,4; to jest prawdopodobne, że proszek ma cechy spójnego proszku. Materiały charakteryzujące się współczynnikiem Hausnera I_H mniejszym od 1,25 określane są jako proszki o dobrej sypkości. Im większa wartość tego współczynnika tym spójniejszy proszek z powodu wzrastających sił międzycząsteczkowych [60-62].

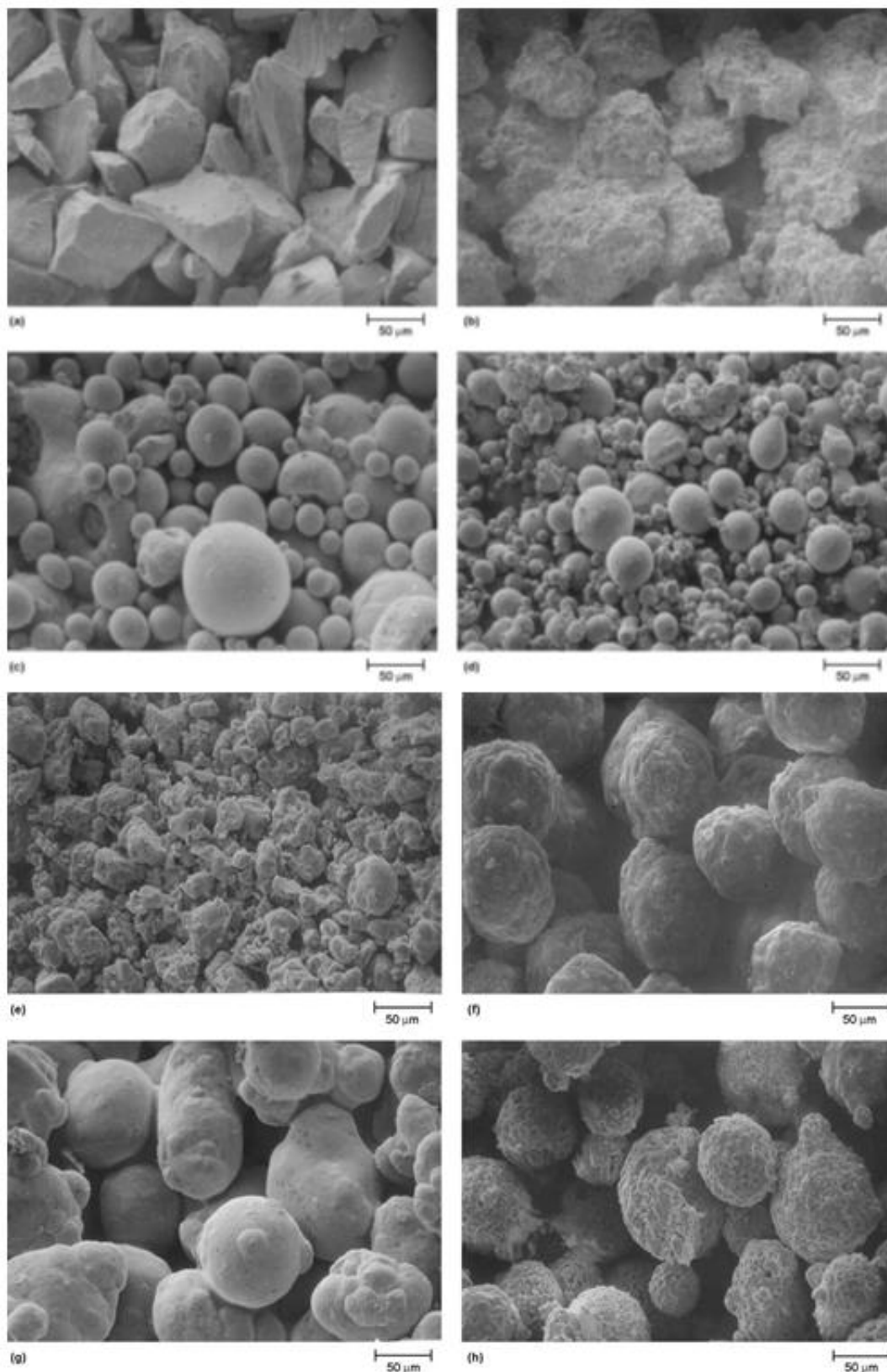
Sferyczny kształt jest korzystny dla zachowania płynności proszku podczas przechodzenia przez podajnik proszku i układ wtryskowy, co daje gładką i ciągłą powłokę. Jednorodność składu proszku jest ważnym parametrem, ponieważ rozkład wielkości cząstek może bezpośrednio wpływać na morfologię otrzymywanej powłoki [63-65]. Pozwala to osiągnąć idealną trajektorię przez źródło rozpylania termicznego. Każda cząstka staje się w pełni stopiona lub osiąga stan plastyczny, dzięki czemu spływa na powierzchnię podłoża i tworzy spójną, gęstą powłokę [64].

Rozmiar cząstek proszku ma wpływ na zawartość w powłoce cząstek niestopionych całkowicie. Jest to związane z trajektorią lotu cząstek w strumieniu gorącej plazmy. Strumień ten nie ma jednolitej temperatury, zmniejsza się ona wraz z odległością od środka strugi plazmy. Idealną sytuacją byłby brak rozrzutu w wielkościach ziaren proszku. W praktyce jednak żaden natryskiwany proszek nie składa się z cząstek o jednakowym rozmiarze. Dlatego moc łuku, a co za tym idzie temperatura strumienia plazmy są ustalane zazwyczaj w taki sposób, aby stopione zostały duże cząstki proszku – mniejsze pod wpływem wysokiej temperatury odparowują [66]. Badanie wpływu kształtu proszków na właściwości powłok są przedmiotem badań np. proszki o kształcie igieł lub płytek, mogą nadawać powłoce specjalne właściwości. Zasadniczy wpływ na kształt i morfologię proszków ma zastosowana metoda ich produkcji. Proszki o identycznym składzie chemicznym i rozkładzie wielkości otrzymane od różnych dostawców mogą mieć bardzo różne morfologię, a powłoki z nich natryśnięte mogą wykazywać w takim przypadku znaczne zmiany strukturalne. Typowe charakterystyczne kształty proszków wynikające z procesu wytwarzania został zaprezentowany na **rys.1.7**.

Proszki otrzymane metodą topienia i kruszenia (tzw. *fused and crushed*) są gęste mają kształt kanciastego bloku. Metodą tą wytwarza się przeważnie materiały kruche głównie ceramikę. Np. tlenek cyrkonu miesza się z tlenkiem itru topi się w specjalnym piecu a potem schłodzony blok ceramiczny podaje się kruszeniu różnymi sposobami np. za pomocą młotków, młynków, kruszarek szczękowych (**rys. 1.7a**). Metoda suszenia rozpyłowego (tzw. *spray drying* – *SD*),) pozwala na produkcję proszków składających się z więcej niż jednego materiału wyjściowego. Przy czym wszystkie składniki są obecne w jednej cząstce proszku tzw. aglomeracie, będącym produktem końcowym procesu (**rys. 1.7b**). Materiałem początkowym w procesie jest zawiesina składająca się z drobno rozproszonych składników, które zostaną skupione w aglomeraty za pomocą organicznego spoiwa oraz wody. Taka mieszanina zostaje rozpylona w komorze, gdzie jest suszona pod wpływem podgrzanego gazu – przeważnie

powietrza, w konsekwencji tworząc cząstki proszku. Rozmiar cząstek i morfologia są ściśle uzależnione od sposobu rozpylania zawiesiny oraz przepływu gazu w komorze suszenia. Technika suszenia rozpyłowego pozwala na otrzymywanie cząstek nawet o wielkościach rzędu $1\div 10\ \mu\text{m}$. Po aglomeracji może być przeprowadzony proces zagęszczenia otrzymanego proszku poprzez spiekanie, w łuku plazmowym lub w plazmie. Proces przetwarzania proszków po procesie suszenia rozpyłowego nazywany jest HOSP (tzw. *hollow spherical powder*) (**rys 1.7.c**). Proszki otrzymywane metodami HOSP charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami technologicznymi, wynika to z odpowiedniego rozmiaru i niewielkiego rozrzutu cząstek proszków. Ponadto, kształt i gładkość powierzchni sprzyjają prawidłowemu transportowi proszku z podajnika w strumień plazmy. Typowy dla technologii HOSP jest efekt otrzymywania pustych cząstek, zbudowanych tylko z zewnętrznej skorupy. Możliwe jest również wytworzenie cząstek w których zewnętrzna skorupa jest wypełniona drobniejszymi, uwięzionymi w niej cząstkami. Przetapianie plazmowe pozwala na uzyskanie gładkiej powierzchni [67]. Atomizacja jest najczęściej stosowaną metodą wytwarzania proszków metali i stopów. Polega ona na rozproszeniu strumienia ciekłego metalu na drobne kropelki przez czynnik rozpylający, którym jest zazwyczaj gazy obojętne pod wysokim ciśnieniem lub woda. Do czasu opadnięcia na dno zbiornika cząstki metalu ulegają zastygnięciu. Materiał wyjściowy, topi się w piecu indukcyjnym, łukowym lub innego typu. Po stopieniu i uzyskanej kąpieli jednorodnej, przenosi się go do kadzi pośredniej, która ma na celu dostarczenie stałego kontrolowanego przepływu metalu do komory rozpylającej. Strumień wychodzący z kadzi pośredniej jest przechwytywany przez dużą prędkość strumienia ośrodka atomizującego (woda, powietrze lub gaz obojętny) rozpylając go na drobne kropelki. W przypadku rozpylania gazem otrzymujemy nieutlenione, sferyczne proszki dzięki szybkiemu procesowi krzepnięcia (**rys. 1.7d**). W przypadku rozpylania wodą proszki mogą ulec utlenieniu i nie mają sferycznego kształtu (**rys. 1.7e**).

Proces powlekania proszków (tzw. *cladding*) umożliwia wytwarzanie materiału kompozytowego. Rdzeń stanowi materiał, który jest pokryty zewnętrzną warstwą z innego materiału za pomocą platerowania lub tzw. mechanofuzji. Mechanofuzja polega na intensywnym mieszaniu dwóch różnych proszków o różnym uziarnieniu i podaniu jej dużemu ciśnieniu np. w autoklawie. Materiał o niższej temperaturze topnienia jest podgrzewany do stanu plastycznego lub nawet ulega stopieniu staje się rdzeniem dla drugiego materiału o wyższej temperaturze topnienia (**rys 1.7 f i 1.7 g**).



Rys. 1-7 Morfologia proszku przeznaczonego do natrysku cieplnego. (a) 250 Topiony i kruszony stabilizowany tlenkiem itru tlenek cyrkonu (YSZ). (b) Suszony rozpyłowo YSZ. (c) modyfikowany plazmowo YSZ(HOSP). (d) atomizowany gazem Ni-Al. (e) atomizowany wodą Ni-Al. (f) proszek Al powlekany Ni. (g) proszek Ni powlekany Al. (h) proszek po aglomeracji [64].

Pod pojęciem aglomeracji rozumie się proces wytwarzania cząstek stałych o odpowiednim kształcie, wymiarach i własnościach fizykochemicznych. Granulację prowadzi się używając jako surowca drobnych cząstek stałych (proszki, pyły), które łączą się pod wpływem specyficznych warunków procesu lub przez substancję wiążącą tzw. lepiszcze. Produktem są większe rozmiarowo cząstki będące aglomeratami cząstek pierwotnych. Mają one kształt globularny, co poprawia ich sypkość (**rys. 1.7 h**). Przy wyborze tego rodzaju proszku jako surowca do natrysku cieplnego należy wziąć pod uwagę to, że jego gęstość teoretyczna jest niższa niż w przypadku materiałów topionych i kruszonych, a co za tym idzie gęstość uzyskanych z nich powłok może być mniejsza jak i mogą mieć one mniejszą wytrzymałość. Zaletą tych proszków jest to, że są tańszym materiałem wsadowym [68].

1.5 Podsumowanie

Przeprowadzona analiza bibliograficzna dotycząca stopów molibdenowo-renowych wytwarzanych metalurgią proszków wykazuje iż, niewiele jest prac dotyczących wytwarzania tych materiałów w postaci proszkowej, **w szczególności proszków o morfologii umożliwiającej zastosowanie ich jako materiału powłokotwórczego**. W tym aspekcie postawiony w pracy problem badawczy jest nowy. Niewiele jest także doniesień literaturowych na temat **otrzymywania tych stopów, a w zasadzie proszków stopowych, metodą redukcji soli renu w obecności granul molibdenu**, zaproponowaną w niniejszej pracy.

Powłoki na bazie stopów renu najczęściej wytwarzane są metodami osadzania chemicznego z fazy gazowej czy też galwanotechniki. Istnieje bardzo mało doniesień na temat renu i jego stopów wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego. Większość opublikowanych danych literaturowych opisuje stopy Mo-Re oraz W-Re wytworzone za pomocą osadzania elektrolitycznego, tak wytworzone stopy wykorzystuje się w wysokotemperaturowych zastosowaniach nuklearnych. Przegląd literaturowy wykazuje, że zastosowanie stopu Mo-Re jako surowca do wytwarzania warstw ochronnych technikami natrysku cieplnego nie było dotychczas badane, dlatego też **natrysk cieplny proszków Mo-Re i charakterystyka struktury i właściwości tak otrzymanych powłok jest nowym elementem badawczym**.

Intensywny rozwój technik natrysku cieplnego ukierunkowany jest na zwiększenie funkcjonalności wyrobów, poprawę ich własności lub nadanie wyrobom nowych cech. Związane jest to z udoskonaleniem sposobu nakładania warstw, wytwarzaniem nowych rodzajów powłok i poszukiwaniem nowych materiałów zdolnych do procesu natryskiwania.

Wytworzony materiał powłokotwórczy opracowany w tej pracy naukowej doskonale wpisuje się w tą tematykę. Jednym z możliwych miejsc aplikacji wytworzonych powłok Mo-Re może być przemysł szklarski. Powłoki te pozwolą wydłużyć żywotność komponentów narażonych na erozyjne działanie ciekłego szkła. Niszczące działanie przepływającej masy szklanej, w połączeniu z wysoką temperaturą, powodują rozpuszczanie wyłożeń ogniotrwałych, które stosowane są np. w zakładach przetwórstwa stopionego szkła.

Obecnie w celu zwiększenia odporności na erozję w tych strefach zastosowano rozwiązanie polegające na połączeniu materiału ogniotrwałego z wysokotopliwym metalem. Takie rozwiązanie stosowane jest przez dwóch wytwórców materiałów ogniotrwałych. Jednym z wytwórców jest firma PLANSEE, która montuje blachy molibdenowe bezpośrednio na powierzchni gotowych wyrobów ogniotrwałych. Drugi producent to firma REFEL, która wkładki molibdenowe zatapia wewnątrz wyrobu ogniotrwałego na etapie jego produkcji. Wkładki te umiejscowione są bezpośrednio pod powierzchnią wyrobu narażonego na zniszczenie [69]

Wytworzone warstwy techniką natrysku plazmowego mają tę przewagę na tymi montowanymi mechanicznie blachami molibdenowymi, że taką warstwę można nanieść praktycznie na dowolną powierzchnię. Wielkość i kształt elementów pokrywanych nie jest czynnikiem ograniczającym. Otwarte pory na powierzchni materiału ogniotrwałego umożliwiają penetrację stopionego szkła, a tym samym zapewniają miejsca aktywne do korozyjnego ataku. Nauka oraz przemysł materiałów ogniotrwałych ciągle poszukują nowych rozwiązań, w zakresie modyfikacji powszechnie stosowanych tworzyw stanowiących wyłożenie ogniotrwałe, tak aby wydłużyć ich czas pracy. Pokrycie wyrobu ceramicznego dodatkową warstwą, utrudnia wnikanie stopionego szkła, a w konsekwencji opóźnia jego zużycie. Tak więc, istnieją przesłanki, że pokryte powłoką spiekane materiały ogniotrwałe mogłyby, przynajmniej częściowo (ponieważ należy wziąć pod uwagę także wytrzymałość mechaniczną wyrobu), mogą zastąpić drogie wyroby topione. Rozważa się również możliwość regeneracji powierzchni zużytych materiałów ceramicznych stosowanych w przemyśle szklarskim za pomocą natryskiwania plazmowego, unikając lub opóźniając niezwykle kosztowny, trudny i czasochłonny ich demontaż.

2 Cel, teza i metodyka badań

2.1 Cel i teza pracy naukowej

Celem pracy jest wytworzenie materiału stopowego na bazie molibdenu z dodatkiem renu w postaci proszku o właściwościach technologicznych predestynujących go do zastosowania jako materiał powłokotwórczy w otrzymywaniu powłok metodą natrysku plazmowego. Materiał wytwarzany będzie metodami mechanicznymi i fizykochemicznymi, wpisującymi się w technologie metalurgii proszków.

Teza postawiona w pracy wynika z doświadczeń naukowo-badawczych Autorki w zakresie metalurgii proszków oraz syntezy nowych materiałów i jest następująca:

Możliwe jest otrzymanie materiału na osnowie molibdenu modyfikowanego renem w postaci proszku bez konieczności stosowania wysokotemperaturowych procesów topienia i spiekania, oraz zastosowanie go jako efektywnego materiału powłokotwórczego celem wytwarzania natryskiwanych plazmowo powłok ochronnych typu Mo-Re.

Ideą aplikacyjną pracy jest otrzymanie materiału proszkowego o morfologii umożliwiającej wytwarzanie z niego powłok ochronnych w procesach natryskiwania cieplnego.

Realizacja celu postawionego w pracy wymagała rozwiązanie kilku pośrednich, problemów badawczych umożliwiających dobór i weryfikację technologii pozwalającej na wytworzenie materiałów proszkowych o założonym składzie i morfologii.

Jednym z podstawowych problemów badawczych był wybór metody wytwarzania mieszanki proszkowej. Badano dwie różne technologiczne metody łączenia molibdenu z renem. Jedna oparta była o proces mechanicznego mielenia czystych składników metalicznych: molibdenu i renu. W drugiej metodzie łączono molibden z renem na drodze fizykochemicznej wykorzystując, jako źródło renu- nadrenian amonu NH_4ReO_4 .

Badano wpływ na właściwości otrzymywanych mieszanek takich parametrów procesu jak:

- w przypadku metody mechanicznego mielenia - czas trwania procesu;
- w metodzie fizykochemicznej - czas trwania procesu oraz wpływ temperatury.

W badaniach koncentrowano się głównie na określeniu wpływu zmiany parametrów procesowych na:

- skład fazowy (jakościowy i ilościowy),
- skład chemiczny w mikroobszarach,
- morfologię ziaren,
- gęstość,
- rozwinięcie powierzchni właściwej.

Ponadto dla materiałów wytwarzanych metodą fizykochemiczną badano wpływ temperatury i czasu procesu na parametry komórki elementarnej roztworu stałego molibdenu. Dodatkowo dla mieszanek proszkowych, wytworzonych w obu procesach, badano wpływ obróbki cieplnej na skład fazowy i morfologię finalnych proszków.

W pracy badano dwa, istotnie różniące się zawartością renu materiały:

- Mo-85 + Re-15 (% wag.) oznaczenie MoRe15
- Mo-56 + Re-44 (% wag.) oznaczenie MoRe44.

Z uwagi na możliwość powstania w układzie Mo-Re niekorzystnej fazy międzymetalicznej σ nie przewiduje się materiałów o większej zawartości Re.

Przeznaczeniem opracowanych w pracy materiałów proszkowych są powłoki ochronne wytwarzane w procesach natryskiwania cieplnego, np. w procesie atmosferycznego natryskiwania plazmowego. W ramach pracy z opracowanych materiałów proszkowych wytworzono i scharakteryzowano pod względem mikrostrukturalnym warstwy uzyskane w procesie APS.

2.2 Charakterystyka surowców wyjściowych

Materiał wyjściowy do badań stanowiły proszki molibdenu, renu oraz nadrenianu amonu (NH_4ReO_4). Nadrenian amonu był wykorzystany przy wytwarzaniu proszków Mo-Re jako źródło renu w procesie redukcji. Podstawową charakterystykę proszków wyjściowych przedstawia **tabela 2.1**.

Tabela 2.1 Właściwości fizyczne proszków wyjściowych

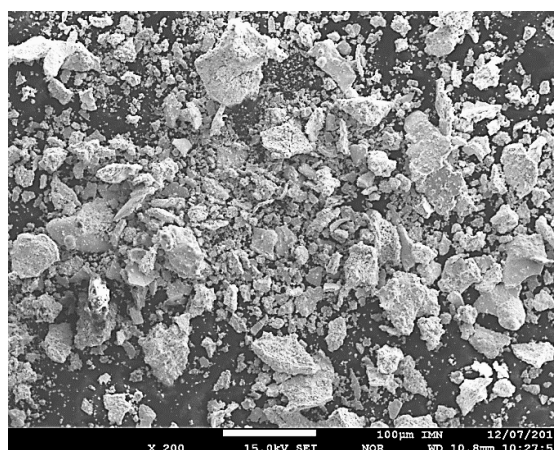
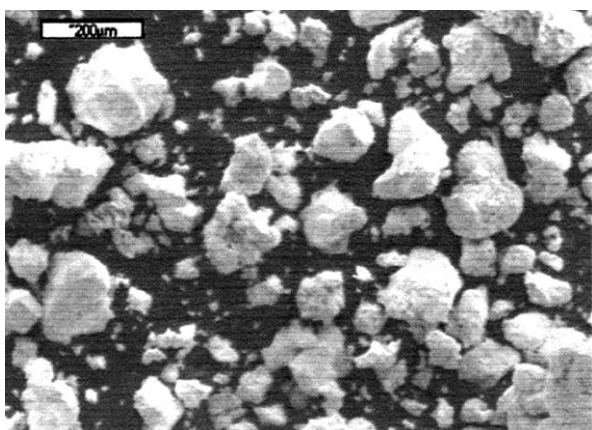
Nazwa	Gęstość g/cm^3	Powierzchnia właściwa m^2/g	Gęstość nasykowa g/cm^3	Średnia wielkość ziarna μm
Mo	9,8135	17,6170	1,33	25,9
Re	19,18	1,6451	3,24	35,1
NH_4ReO_4	3,97	-	1,80	-

Morfologię zastosowanych proszków wyjściowych przedstawiono na **rys. 2.1**. Proszki nadrenianu amonu (**rys. 2.1a**) oraz renu (**rys. 2.1b**) cechują się budową strzępiastą. Morfologia taka jest charakterystyczna dla proszków otrzymanych przez redukcję związku chemicznego. Wykazuje ona bardzo rozwiniętą porowatą i gąbczasta strukturę wewnątrz i na zewnątrz ziaren, bogatą w liczne otwarte i zamknięte pory. Proszki posiadają również dużą skłonność do tworzenia konglomeratów i łączenia się w duże ziarna.

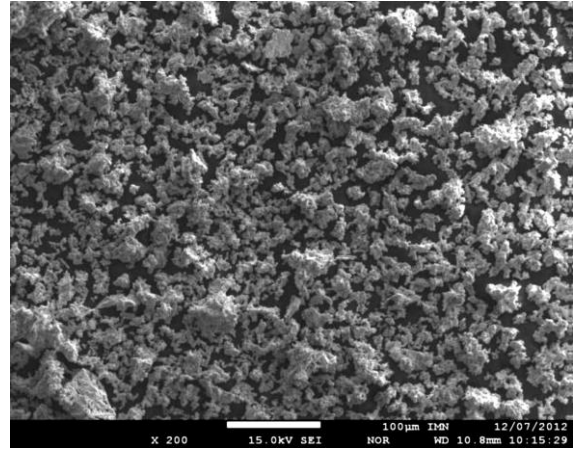
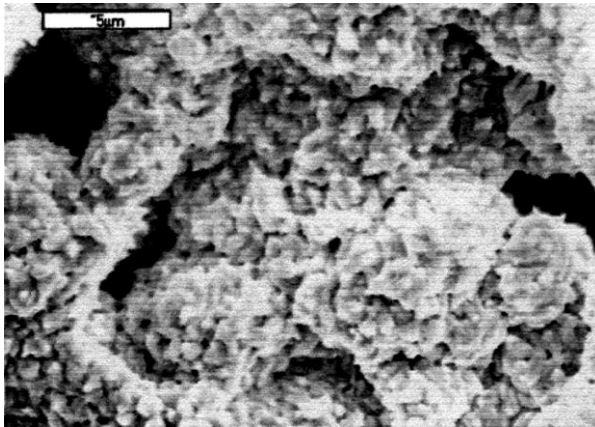
Proszek molibdenu charakteryzuje się globularnym kształtem cząstek z dużą skłonnością do tworzenia konglomeratów (**rys. 2.1c**).

Z punktu widzenia potencjalnego zastosowania tych proszków jako materiału wsadowego do procesu natrysku cieplnego powłok, jedynie proszek molibdenu można potraktować, jako spełniający podstawowe wymagania morfologiczne związane z kształtem, co zapewnia relatywnie dobrą sypkosć proszku w trakcie jego transportu przez podajnik.

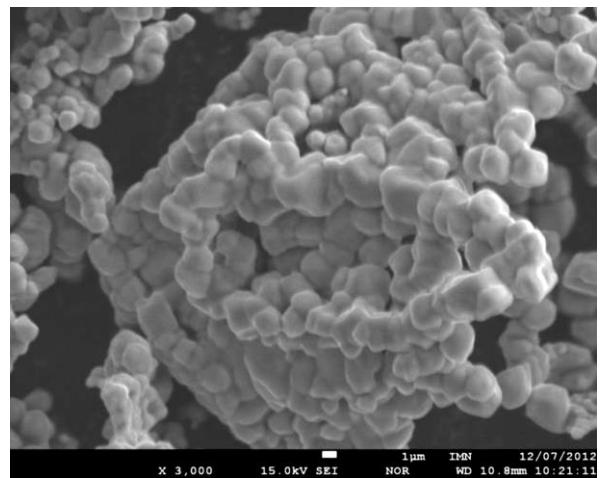
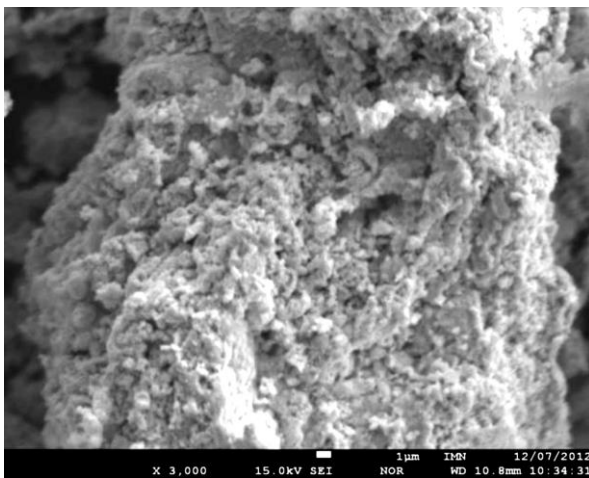
Dyfrakcyjna analiza fazowa wykazała, że do wytworzenia mieszanek w proszkowych Mo-Re użyto czystych fazowo składników wyjściowych (**Rys. 2.2 - 2.4**). W składzie zidentyfikowano jedynie nadrenian amonu NH_4ReO_4 , ren i molibden.



a) Nadrenian amonu NH_4ReO_4

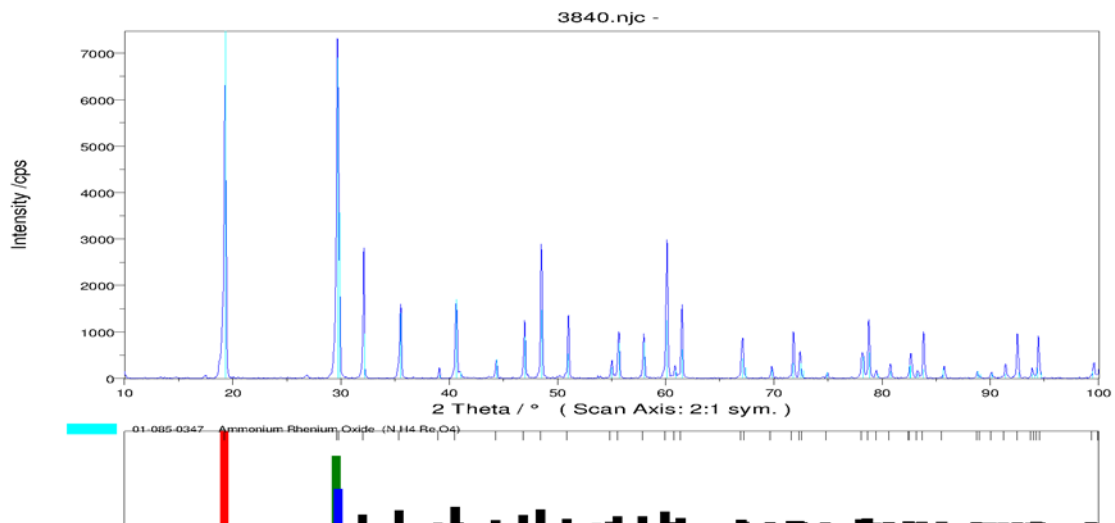


b) Ren

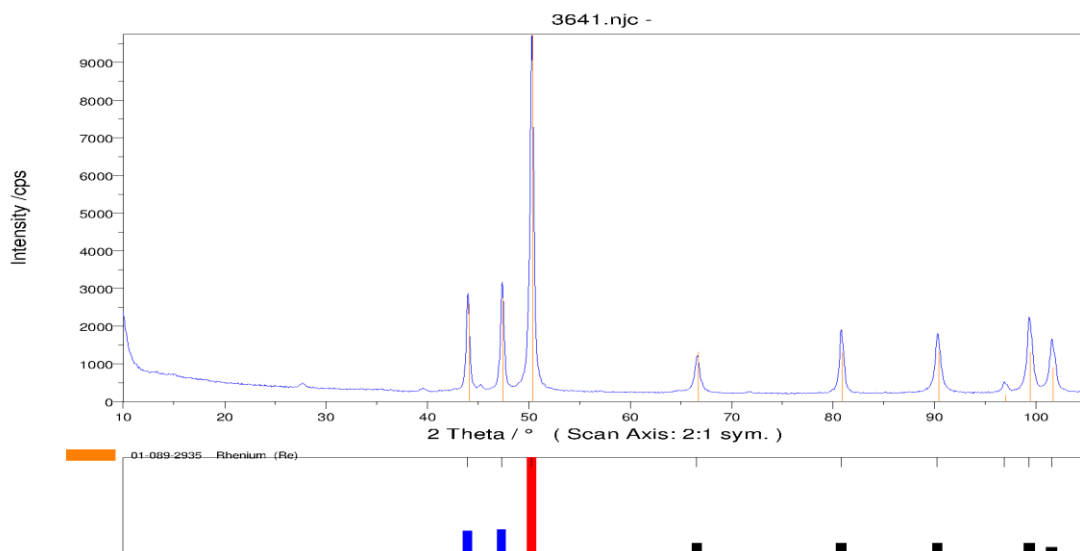


C) Molibden

Rys. 2-1. Morfologia cząstek proszków wsadowych.

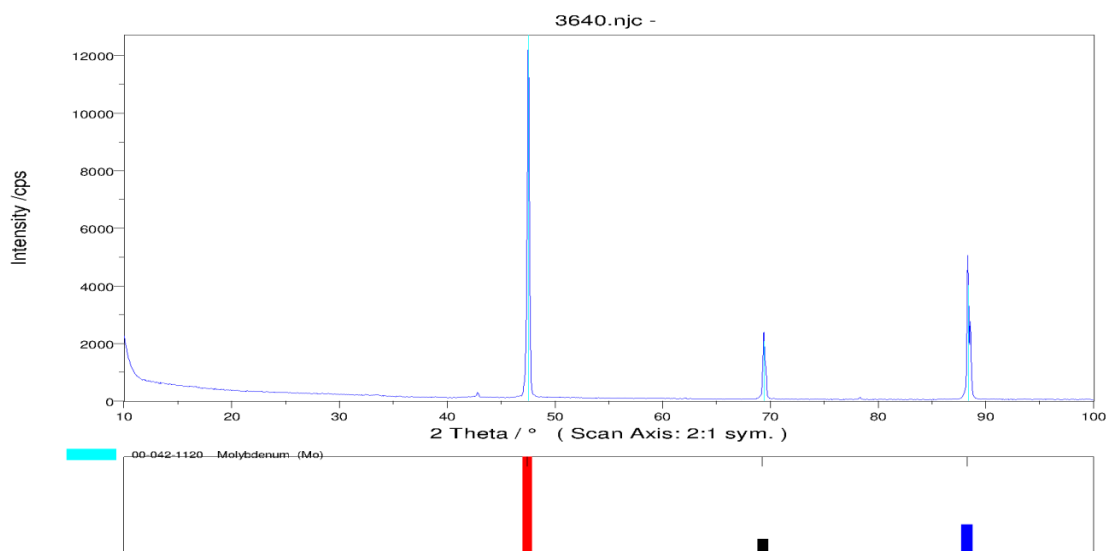


Rys. 2-2 Dyfraktogram nadrenianu amonu



Rys. 2-3 Dyfraktogram proszku renu

Opisane proszki stanowiły materiał wsadowy do procesów technologicznych wytwarzania proszków typu Mo-Re na drodze mechanicznego mielenia i redukcji fizykochemicznej, której finalnym oczekiwaniem było wytworzenie materiału powłokotwórczego o morfologii dedykowanej procesom natrysku cieplnego metodą APS oraz charakteryzujących się składem bez obecności szkodliwych faz typu σ lub χ .



Rys. 2-4 Dyfraktogram proszku molibdenu

2.2 Metody technologiczne

➤ - metoda mechanicznego wytwarzania materiałów

Proces mechanicznego mielenia wykorzystany został do połączenia molibdenu z renem na drodze czysto fizycznych zjawisk strukturalnych. Użyto czystych składników metalicznych. Mechaniczna synteza (Mechanical alloying - MA) lub mechaniczne mielenie (Mechanical Milling - MM), to proces obróbki materiałów proszkowych polegający na mieleniu ich w wysokoenergetycznych młynach kulowych. W wyniku tego procesu uzyskujemy rozdrobnienie mikrostruktury i wytworzenie dużej liczby defektów. Struktura materiału staje się niestabilna i stop może mieć postać roztworu stałego, fazy międzymetalicznej, mieszaniny składników lub materiału amorficznego. Istotą procesu odbywającego się podczas mielenia proszków w wysokoenergetycznym młynie jest oddziaływanie przemieszczających się kul z ziarnami proszku oraz wzajemne oddziaływanie ziaren proszku. Podczas procesu ma miejsce: lokalne odkształcenie plastyczne, dyfuzyjne przemieszczanie się składników, rozdrabnianie i łączenie oraz chemiczne oddziaływanie trących się powierzchni materiałów. Metoda ta umożliwia wytworzenie m.in. struktur krystalicznych, amorficznych lub nanometrycznych i uzyskanie materiałów o zróżnicowanych własnościach fizycznych, chemicznych, mechanicznych i wytrzymałościowych. Na to zróżnicowanie mają wpływ następujące czynniki: skład chemiczny materiału przeznaczonego do procesu mechanicznej syntezy: typ młynka, rodzaj materiału pojemnika, amplituda i częstość drgań (dla młynów wibracyjnych) oraz prędkość obrotowa (dla młynów planetarnych), czas mielenia, typ i wielkość środków mielących, stosunek masy mielników do masy mielonego proszku, stopień wypełnienia pojemnika, atmosfera mielenia, czynniki oraz temperatura mielenia [34].

Proces mechanicznej syntezy przeprowadzono w wysokoenergetycznym młynku planetarnym Pulversitte 7. Nazwa planetarny młyn kulowy pochodzi od sposobu ruchu pojemników, które są umieszczone na wirującym dysku i dzięki specjalnemu mechanizmowi obracają się dodatkowo wokół własnej osi (przeciwnie do obracającego się dysku), powodując specyficzny ruch mielników i mielonego proszku. Na proszek i kule w tym samym czasie działają dwie siły odśrodkowe: jedna generowana przez obrót zbiornika wokół własnej osi i druga pochodząca z ruchu dysku. Siły te działają naprzemiennie w zgodnych i przeciwnych kierunkach [70]. Podczas procesu mechanicznej syntezy cząstki są wielokrotnie: spłaszczane,

łączone, kruszone i ponownie łączone. Powoduje to znaczne zmiany mikrostruktury materiału oraz składu chemicznego.

Proces mielenia prowadzono przy zastosowaniu następujących parametrów:

- czas mielenia 3 godzin,
- stosunek masy kul do masy proszku odpowiednio 10 : 1,
- prędkość obrotowa 250 obrotów/minutę,
- kulki stalowe średnicy 5 mm,
- ośrodek mielenia - alkohol bezwodny.

Prowadzenie procesu na mokro zmniejsza efekt aglomeracji ziaren.

➤ - **metody fizykochemiczne** – metoda łączenia metali już na etapie redukcja soli renu.

Wytwarzanie materiału stopowego na bazie molibdenu z dodatkiem renu zostało uzyskane poprzez redukcję nadrenianu amonu NH_4ReO_4 (APR) w atmosferze redukującej. Nadrenian amonu jest najlepszym surowcem do produkcji czystego renu. Istnieje kilka metod produkcji tego pierwiastka, ale powszechnie stosowaną jest redukcja nadrenianu amonu wodorem poprzez reakcję gaz – ciało stałe. Z termodynamicznego punktu widzenia redukcja nadrenianu amonu wodorem może przebiegać według kilku reakcji [71-72]. W procesie jednoetapowym nadrenian może być zredukowany bezpośrednio przez wodór zgodnie z reakcją nr 1. W wyniku tej reakcji otrzymujemy proszki porowate i łuszczące się. Możliwy jest również proces dwuetapowy: w pierwszej kolejności następuje rozkład termiczny nadrenianu na tlenki renu, a następnie zredukowanie go do proszku renu (równania 2 i 3).

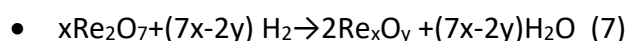
- $\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 3,5\text{H}_2 \rightarrow \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ (1)
- $\text{NH}_4\text{ReO}_4 = \text{ReO} + 0,5\text{N}_2 + 2\text{H}_2$ (2)
- $\text{ReO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$ (3)
- $2\text{NH}_4\text{ReO}_4 + 1,5\text{O}_2 = \text{Re}_2\text{O}_7 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (4)
- $\text{Re}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2 = 2\text{Re} + 7\text{H}_2\text{O}$ (5)

Sposób ten pozwala otrzymać drobne proszki renu o kształcie wielościanu. Można także ren wytwarzać poprzez utlenienie go do tlenku renu (VII), a następnie zredukowanie do proszku renu (równanie 4 i 5).

W niniejszej pracy proces przygotowania materiałów wyjściowych polegał na wstępnym wymieszaniu molibdenu z nadrenianem amonu, a następnie została przeprowadzona redukcja w piecu rurowym. Metoda ta ukierunkowana została na uzyskanie dużego ujednorodnienia i rozdrobnienia proszku renu już we wstępnej mieszance proszkowej. Dlatego też redukcja nadrenianu amonu w atmosferze wodorowej przebiega zgodnie ze równaniem chemicznym (6):

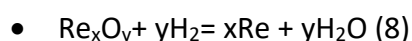


Proces redukcji odbywał się w dwóch etapach. W pierwszym etapie zachodzącym w temperaturze około 300 - 400°C ulatnia się amoniak i powstaje tlenek renu według równania (7):



gdzie: $3 < y/x < 3.5$. Jeżeli $y/x = 3$ wtedy Re_xO_y staje się ReO_3 , w przypadku gdy $y/x = 3,5$ dostajemy ReO_2 .

W etapie drugim następuje redukcja Re_xO_y w temperaturze od 800 °C do metalicznego renu (równanie 8).



W wyniku redukcji w atmosferze wodoru nadrenianu amonu wymieszanego z proszkiem molibdenu poprzez reakcje gaz - ciało stałe uzyskano cząsteczki molibdenu pokryte warstwą renu.

W celu zbadania wpływu temperatury na wytworzony materiał, proces redukcji przeprowadzono dla trzech temperatur: 800, 900, 1000 °C. Czas redukcji wynosił 1 h. W pracy zbadano również wpływ czasu redukcji przy ustalonej temperaturze 900°C na skład i właściwości mieszanki proszkowej. Proces redukcji przeprowadzono w atmosferze wodoru w czasie 1/2h, 1h i 2h. Dodatkową operacją technologiczną zastosowaną w pracy był proces wygrzewania. Proces prowadzono w piecu rurowym w temperaturze 1150°C w czasie 6 i 24 godzin, przy czym w czasie pierwszej godziny stosowano atmosferę redukującą (wodór), a następnie ochronną - argon. Dla proszku zredukowanego w temperaturze 900°C w czasie 1 godziny przeprowadzono dodatkowe wygrzewanie w czasie 30 i 54 godziny.

2.3 Charakterystyka metod badawczych

Badania morfologii powierzchni oraz mikrostruktury proszków, a także analiza jednorodności chemicznej w mikroobszarach przeprowadzona została przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JXA 8230 firmy Jeol. Metoda mikroanalizy rentgenowskiej polega na wzbudzeniu przez silnie zogniskowaną wiązkę elektronów o średnicy zwykle poniżej 1 μm charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego i analizie tego promieniowania za pomocą spektrometru rentgenowskiego. Analiza tego promieniowania pozwala na określenie jakościowego i ilościowego składu chemicznego w danym mikroobszarze zarówno metodą z dyspersją długości fali (*WDS - wavelength dispersive spectrometry*), jak i metodą z dyspersją energii (*EDS - energy dispersive spectroscopy*). W pierwszej metodzie wykorzystywany jest spektrometr krystaliczny, w którym emitowane z próbki promieniowanie rentgenowskie ulega dyspersji na kryształach analizującym zgodnie z prawem dyfrakcji Bragga. W drugiej metodzie detektor promieniowania X umieszczony jest bezpośrednio przy próbce i zbiera całe spektrum emitowanego promieniowania rentgenowskiego pod możliwie dużym kątem bryłowym. Analiza sygnału pochodzącego od promieniowania rejestrowanego przez detektor jest dokonywana przez specjalny układ elektroniczny, rozdzielający wysokość przekazywanych impulsów tzw. analizator wielokanałowy. Do obrazowania niejednorodności materiału posłużyły mapy powierzchniowego rozkładu pierwiastków. Kształt cząstek proszków wyjściowych przedstawiono na obrazach elektronowych wykonanych w świetle elektronów wtórnych (*SEI-secondary electrons image*).

Analizę fazową otrzymanych stopów wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Pomiar wykonano w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze rentgenowskim XRD 7 firmy Seifert-FPM stosując promieniowanie $\text{Co K}\alpha_1$ ($\lambda = 0,178892 \text{ nm}$). Identyfikacji składu fazowego dokonano w oparciu o oprogramowanie firmy Seifert oraz dane katalogowe PDF-2 z 2007 r. ICDD. Skład ilościowy próbki określono metodą Rietvelda z użyciem programu SIROQUANT™.

Udokładnianie struktury krystalicznej otrzymanych materiałów proszkowych przeprowadzono w oparciu o metodę Rietvelda. Metoda ta jest techniką obliczeniową stosowaną do analizy dyfraktogramów otrzymanych w wyniku pomiarów dyfrakcyjnych materiałów polikrystalicznych. Polega ona na numerycznym dopasowaniu teoretycznego profilu dyfraktogramu do profilu dyfraktogramu eksperymentalnego w pewnym zakresie kątów lub energii, w oparciu o startowy model struktury faz składowych badanego materiału.

Metoda ta pozwala na udokładnienie parametrów strukturalnych materiału (parametry sieci, współrzędne atomów, czynniki temperaturowe, obsadzenia pozycji atomów) wszystkich faz składowych materiału. Dla przeprowadzania udokładnienia struktury krystalicznej metodą Rietvelda, dyfraktogram badanego materiału musi być przedstawiony jako zależność dwuwymiarowa. Taki dyfraktogram składa się z punktów opisujących natężenie wiązki ugiętej w funkcji długości wektora dyfrakcji Q wyrażonej przez kąt 2θ . Matematycznie metoda Rietvelda opiera się na optymalizacji modelu składającego się z zestawu parametrów opisujących strukturę materiału, geometryczne i optyczne warunki pomiaru. Poszukiwanie takiego zestawu jest realizowane poprzez minimalizację różnicy między dyfraktogramem obliczonym i eksperymentalnym. Udokładnianie parametrów struktury krystalicznej poszczególnych faz wchodzących w skład badanych materiałów przeprowadzono przy użyciu oprogramowania FullProf.

Rozwinięcie powierzchni właściwej przeprowadzono na aparacie Gemini 2360 firmy Micromeritics metodą BET. Metodę tą stosuje się do oznaczenia całkowitej (zewnątrznej i wewnętrznej) powierzchni właściwej proszkowych lub porowatych ciał stałych na zasadzie pomiaru ilości zaabsorbowanego gazu (azotu) na powierzchni adsorbentu w stałej temperaturze ciekłego azotu, który przepływa w tym samym czasie przez probówkę z analizowaną próbką oraz przez pustą probówkę wzorcową. Przy zachowaniu stałych parametrów temperatury i objętości, następuje pomiar zmiany ciśnienia w układzie. Badana próbka przed pomiarem musi być dokładnie wysuszona w celu desorpcji zanieczyszczeń z powierzchni cząstek proszku. Na powierzchni ciał stałych występuje adsorpcja fizyczna, która jest skutkiem przyciągania między adsorbentem a adsorbentem przy działaniu sił Van Der Waalsa. W praktyce rodzaj sił jaki odpowiedzialny jest za adsorpcję fizyczną pierwszej warstwy adsorbentu, działa też pomiędzy nią a dalszymi, zbliżającymi się do powierzchni adsorbentu cząstkami. Dochodzi do utworzenia warstw wielomolekularnych. Równanie opisujące ilość substancji zaabsorbowanej w takich warunkach przez jednostkę masy adsorbentu jako funkcję ciśnienia gazu adsorbowanego znane jest pod nazwą izotermy adsorpcji BET. Równanie BET w postaci liniowej otrzymuje się w zakresie wartości p/p_0 od 0,05 do 0,3.

gdzie: p - ciśnienie, p_0 - prężność pary nasyconej adsorbentu w temperaturze w której odbywa się adsorpcja.

Pomiar gęstości przeprowadzono za pomocą helowego piknomietru AccuPyc 1330 firmy Micromeritics. Zasada pomiaru polega na określeniu objętości ciała stałego poprzez

miar objętości gazu, wypartego przez badaną próbkę z uprzednio skalibrowanego naczynia pomiarowego. Jako medium stosuje się substancję, które mają właściwości zbliżone do właściwości gazu doskonałego w warunkach panujących w trakcie pomiaru, nie reagują z badanym materiałem nie ulegają adsorpcji np. hel.

Analizę rozkładu wielkości uziarnienia przeprowadzono przy użyciu urządzenia analysette22 NanoTec firmy Fritsch. Urządzenie wykorzystuje zjawisko dyfrakcji światła lasera. W równoległej wiązce laserowej cząstki rozpraszają światło pod kątami, zależnymi od średnicy cząstek. Przy pomocy kompleksowych metod matematycznych rozkład wielkości cząstek, wyliczony jest z intensywności rozproszonego światła. Mierzone są średnie średnice objętości a wynikający rozkład wielkości cząstek jest rozkładem objętościowym. Zatem duże cząstki rozpraszają światło pod wąskimi (niskimi) kątami i z dużą intensywnością, a małe cząstki pod wysokimi kątami i z małą intensywnością. Rozkład wielkości cząstek danego proszku jest wyznaczany na podstawie porównania wzoru rozpraszanego światła (tj. kątów ugięcia oraz intensywności światła) z odpowiednim modelem optycznym. Dla zakresu pomiarowego: od 0,10 do 504,01 μm stosuje się metodę obliczeniową Fraunhofera, która bazuje na dyfrakcji na krawędziach cząstki i obowiązuje tylko dla cząstek całkowicie nieprzezroczystych i małych kątów ugięć. Dla zakresu pomiarowego od 0,01 μm gdzie wielkość cząstek jest taka jak długość fali światła lub mniejsza stosuje się metodę obliczeniową w oparciu o teorię Mie. Opisuje ona promieniowanie w i dookoła jednorodnej kulistej cząstki w jednorodnym nieabsorbującym środowisku dla wszystkich kierunków w przestrzeni. Cząstki mogą być przezroczyste lub całkowicie nieprzezroczyste. Teoria Mie mówi, że rozproszenie światła jest zjawiskiem rezonansowym. Gdy strumień światła o określonej długości fali natrafia na cząstkę to ona wykonuje, zależnie od stosunku długości fali światła do średnicy cząstki i do współczynnika załamania cząstki i medium, drgania elektromagnetyczne o tej samej częstotliwości co częstotliwość światła wzbudzającego. W celu dokładnego dopasowania danych pomiarowych do modelu i co za tym idzie prawidłowego pomiaru rozkładu wielkości cząstek konieczna jest znajomość parametrów optycznych medium nośnego a także badanej substancji (współczynniki załamania światła).

3 Wyniki badań

3.1 Charakterystyka fazowa i mikrostrukturalna wytworzonych materiałów proszkowych

3.1.1 Mieszanki proszkowe wytworzone metodą mechanicznej syntezy

Próbki mieszanek proszkowych Mo₁₅Re i Mo₄₄Re po kolejnych etapach mielenia poddano dyfrakcyjnej, rentgenowskiej analizie fazowej z wykorzystaniem promieniowania CoK_{α1} (rys. 3.1 i 3.2). Poszerzenia pików obecne na dyfraktogramach rentgenowskich wykorzystano do wyznaczenia wielkości kryształitów oraz do oceny stopnia zniekształcenia struktury krystalicznej w funkcji czasu mielenia. Obliczenia wielkości kryształitów wykonano w oparciu o wzór:

$$\bullet \quad \beta_k = \frac{K \lambda}{D \cos \theta} \quad (9)$$

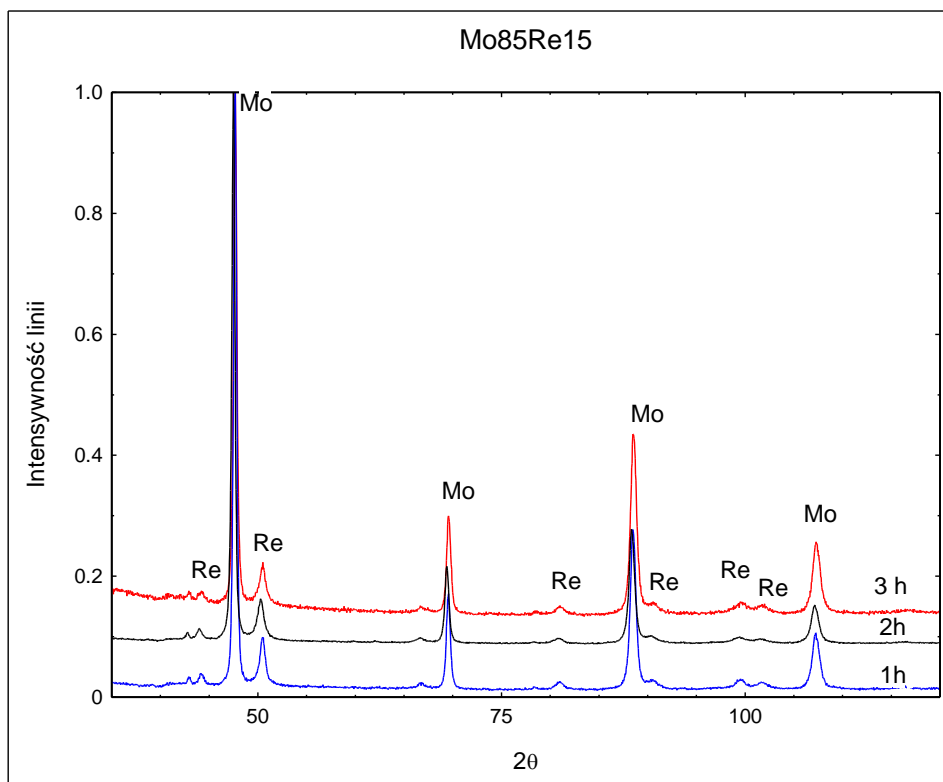
gdzie : β_k to część poszerzenia linii związana z wielkością kryształitów

D średnica kryształitu,

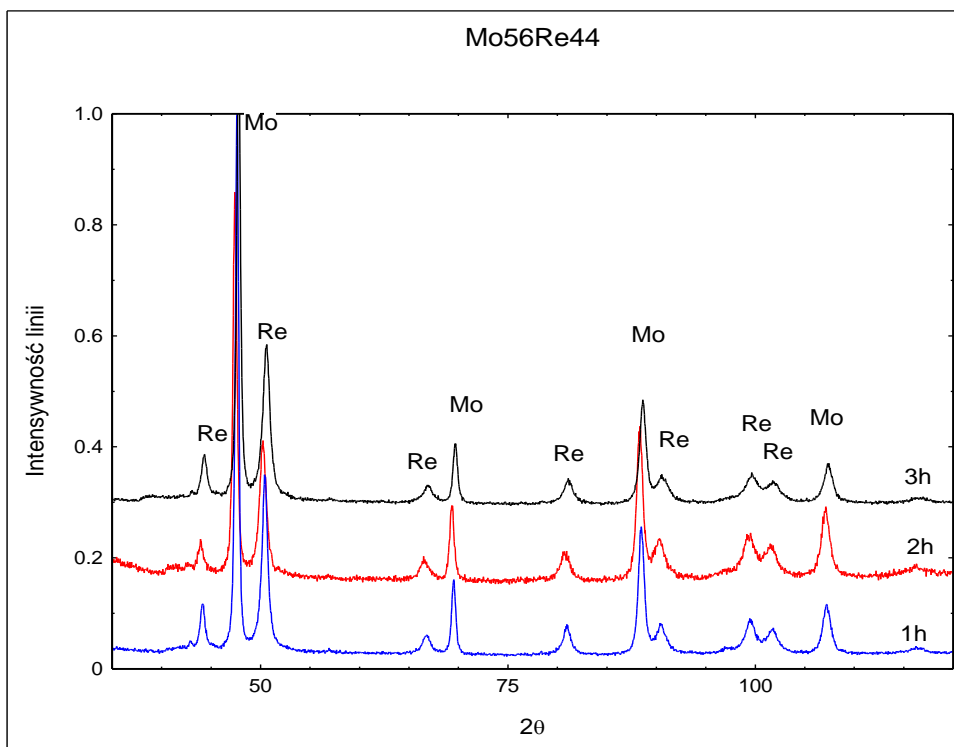
λ długość użytego promieniowania rentgenowskiego,

K stała, która przy założeniu prawie kulistego kształtu kryształitów i stosowaniu szerokości całkowych linii ma wartość 1.15.

Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej wykazują, że zastosowanie procesu mechanicznej syntezy jest niewystarczające do zestopowania zastosowanych proszków. Zwiększenie czasu mielenia do 3 godzin w niewielki sposób wpływa na skład fazowy otrzymanych materiałów. Oprócz faz pochodzących od metalicznego molibdenu i renu nie zidentyfikowano dodatkowych pików. Wielkość kryształitów w przypadku 15 %wag zawartości renu również nie uległa znaczącym zmianom. Jak wynika z danych zestawionych w tabeli 3.1 wielkość kryształitów po 3 godzinach mielenia wzrasta dla molibdenu z 53 do 57 nm, natomiast dla Re ulega nieznacznemu zmniejszeniu z 21 do 15 nm. Dla mieszanki proszkowej zawierającej 44 %wag Re wielkość kryształitów dla molibdenu jak i renu nieznacznie maleje. Dla molibdenu wielkość maleje z 57 do 43 nm a dla renu z 22 do 16 nm



Rys. 3-1 Zestawienie dyfraktogramów rentgenowskich mieszanki proszkowej Mo-Re15 uzyskane po kolejnych czasach mielenia



Rys. 3-2 Zestawienie Dyfraktogramów rentgenowskich mieszanki proszkowej Mo-Re44 uzyskane po kolejnych czasach mielenia .

Tabela 3.1 Wielkość krystalitów

Czas mielenia	Pierwiastek	D, nm	
		MoRe15	MoRe44
1h	Mo	53	57
	Re	20	22
2h	Mo	52	49
	Re	17	17
3h	Mo	57	43

Wartość powierzchni właściwej BET dla mieszanki Mo15Re wraz z czasem mielenia wzrasta i po 3 godzinach wynosi 6,44 m²/g co może świadczyć o dużym jej rozdrobnieniu. W przypadku mieszanki o wyższej zawartości renu wartość powierzchni właściwej BET najpierw po dwóch godzinach mielenia wzrasta i wynosi 9,04 m²/g, a 3 godzinny czas mielenia powoduje jej spadek do 3,13 m²/g. Zjawisko to można tłumaczyć wzrostem rozmiaru cząstek w wyniku przewagi spajania cząstek nad ich kruszeniem i tworzeniem się konglomeratów (tabela 3.2),

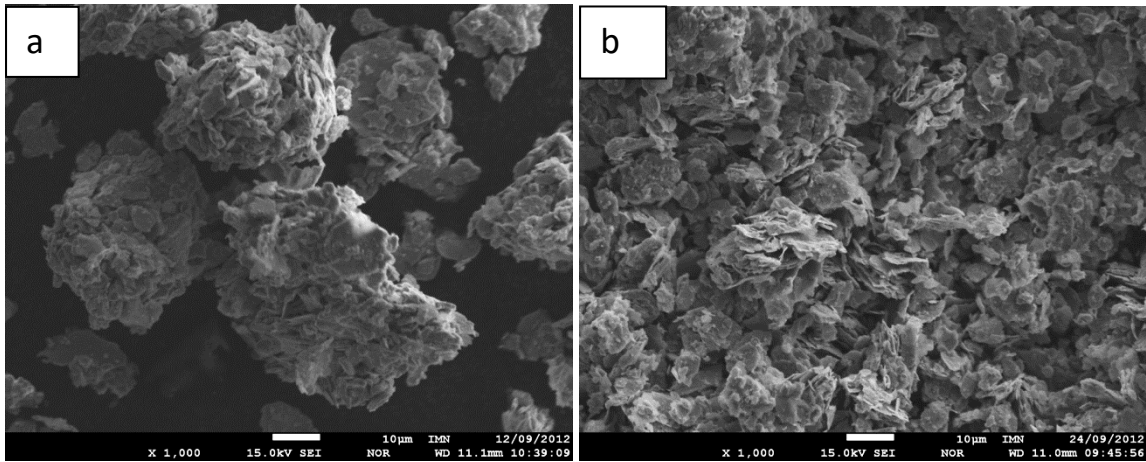
Tabela 3.2 Powierzchnia właściwa BET wielopunktowa

Nazwa próbki	Czas mielenia h					
	MoRe15			MoRe44		
	1	2	3	1	2	3
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	1,06	1,73	6,44	5,88	9,04	3,13

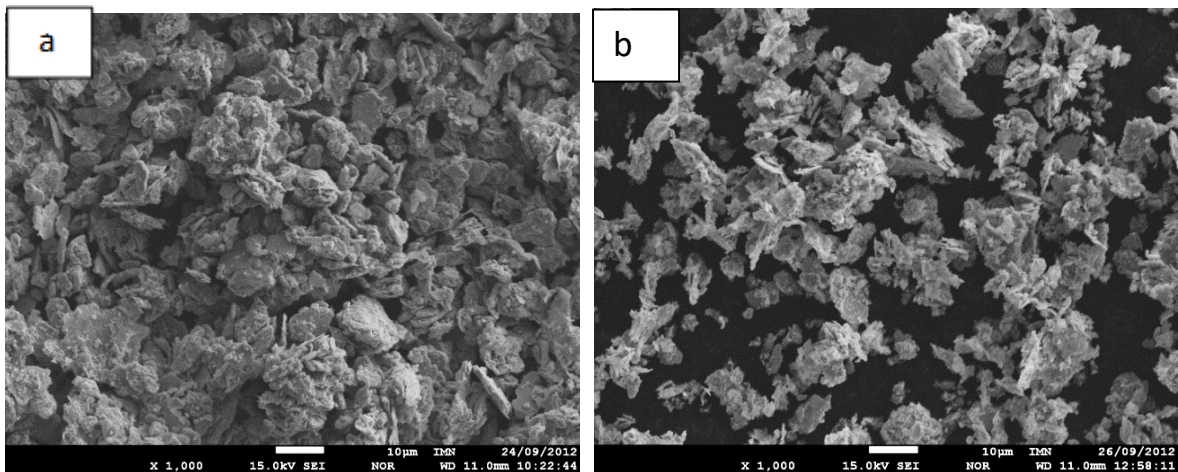
Badania mikrostrukturalne wykazały, że proszki po mieleniu w młynku planetarnym mają strukturę płatkową, niekorzystną z punktu widzenia procesu natryskiwania plazmowego. Cząstki proszków uległy podczas mielenia spłaszczeniu i nakładając się na siebie, przybrały kształt spłaszczonych brył geometrycznych (rys. 3.3 i 3.4). Mikroanaliza rentgenowska wykazała, że już po 1 godzinie mielenia próbka uległa zanieczyszczeniu żelazem, pochodzącym od ścierającego się mielnika. Dla Mo-15Re zawartość żelaza wynosiła około 1 % mas. a dla Mo-44Re około 6 % mas.

Proces syntezy mechanicznej okazał się nie wystarczający do uzyskaniażądanego stopu Mo-Re. Na mapach rozkładu pierwiastków (rys. 3.5 i 3.6) można zauważyć, że ren występuje w postaci skupisk w miarę jednorodnie rozłożonych między cząstkami molibdenu.

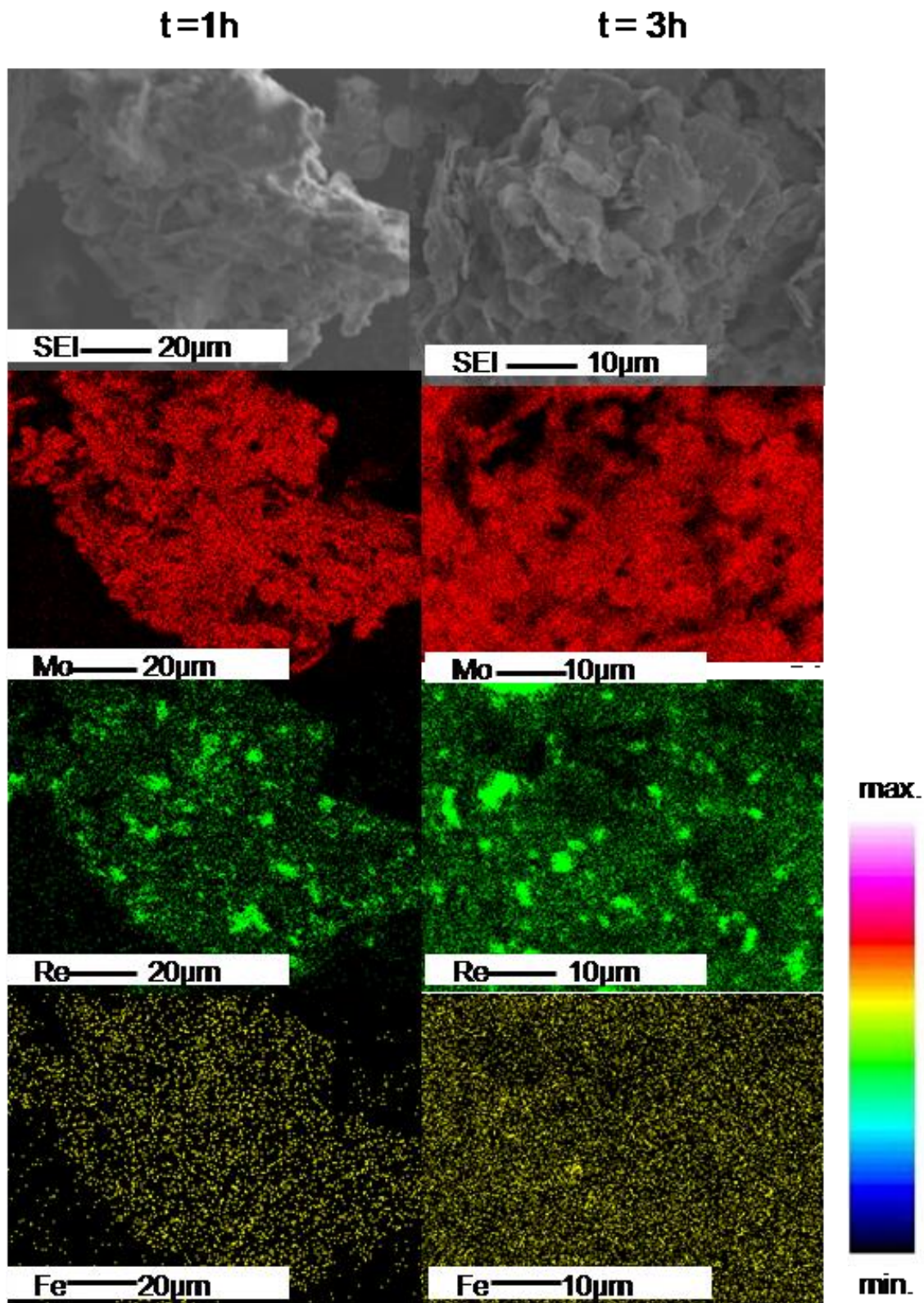
Proces ten jedynie umożliwił rozdrobnienie proszków i w miarę jednorodne rozłożenie renu między cząstkami molibdenu.



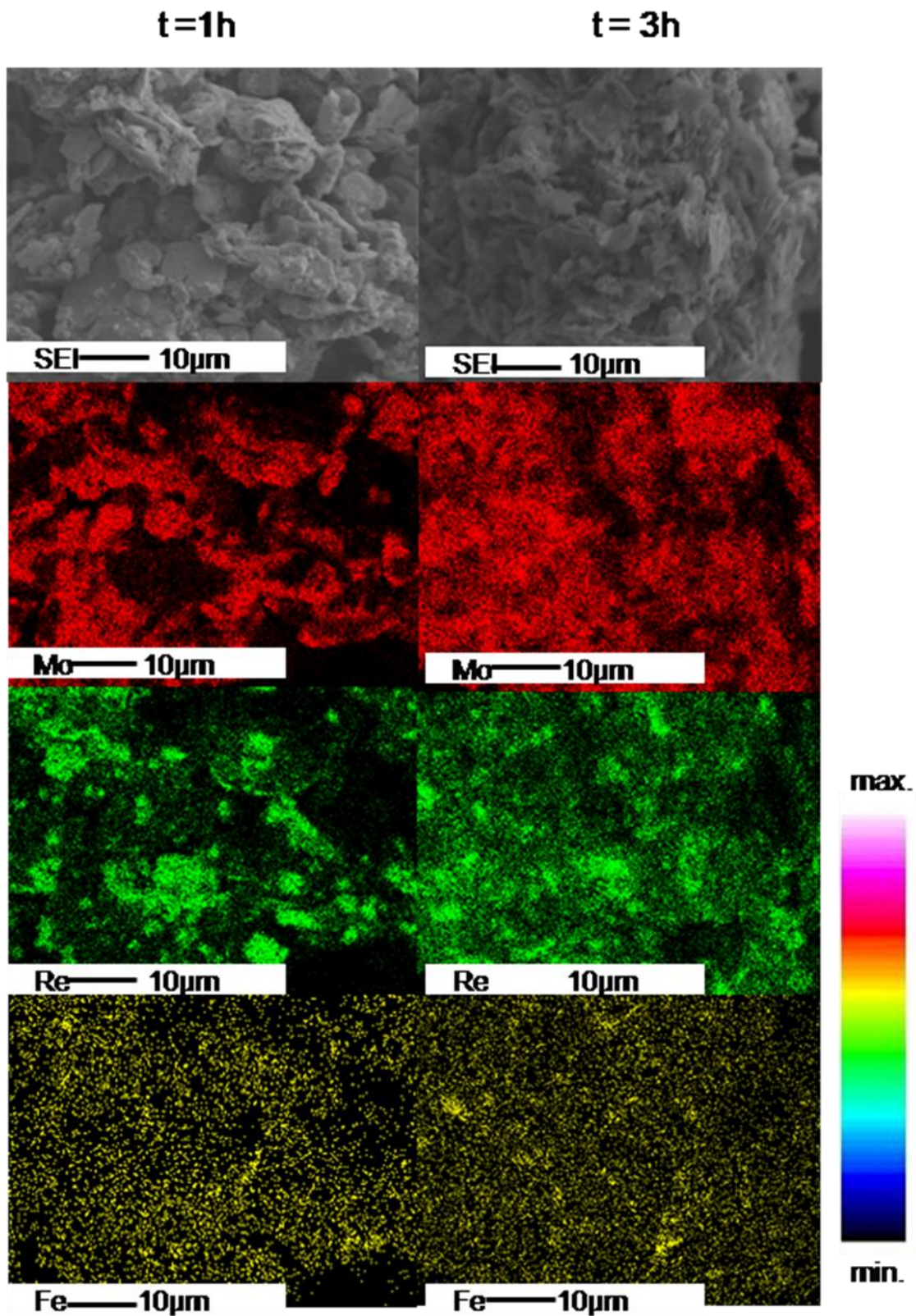
Rys. 3-3 Mikrostruktura mieszanki proszkowej MoRe15. Powiększenie 1000x a) po 1 h mielenia b) po 3 h mielenia.



Rys. 3-4 Mikrostruktura mieszanki proszkowej MoRe44. Powiększenie 1000x a) po 1 h mielenia b) po 3 h mielenia



Rys. 3-5 Mapy rozkładu mieszanki proszkowej MoRe15. Powiększenie 3000x a) po 1 h mielenia b) po 3 h mielenia.



Rys. 3-6 Mapy rozkładu mieszanki proszkowej MoRe44 Pow. 3000x a) po 1 h mielenia, b) po 3 h mielenia.

3.1.2 Mieszanki proszkowe wytworzone metodą fizykochemiczną

Sposób wytworzenie mieszanek proszkowych metodą fizykochemiczną obejmował próby wprowadzenia renu do proszku molibdenu na drodze redukcji soli renu. Metoda ta ukierunkowana została na uzyskanie dużego ujednorodnienia i rozdrobnienia proszku renu już we wstępnej mieszance proszkowej Mo-Re o zawartości 15 i 44% Re (w stosunku do molibdenu), bez konieczności zastosowania dodatkowego procesu mieszania. Składy chemiczne mieszanek wyjściowych podano w **tabeli 3.3**.

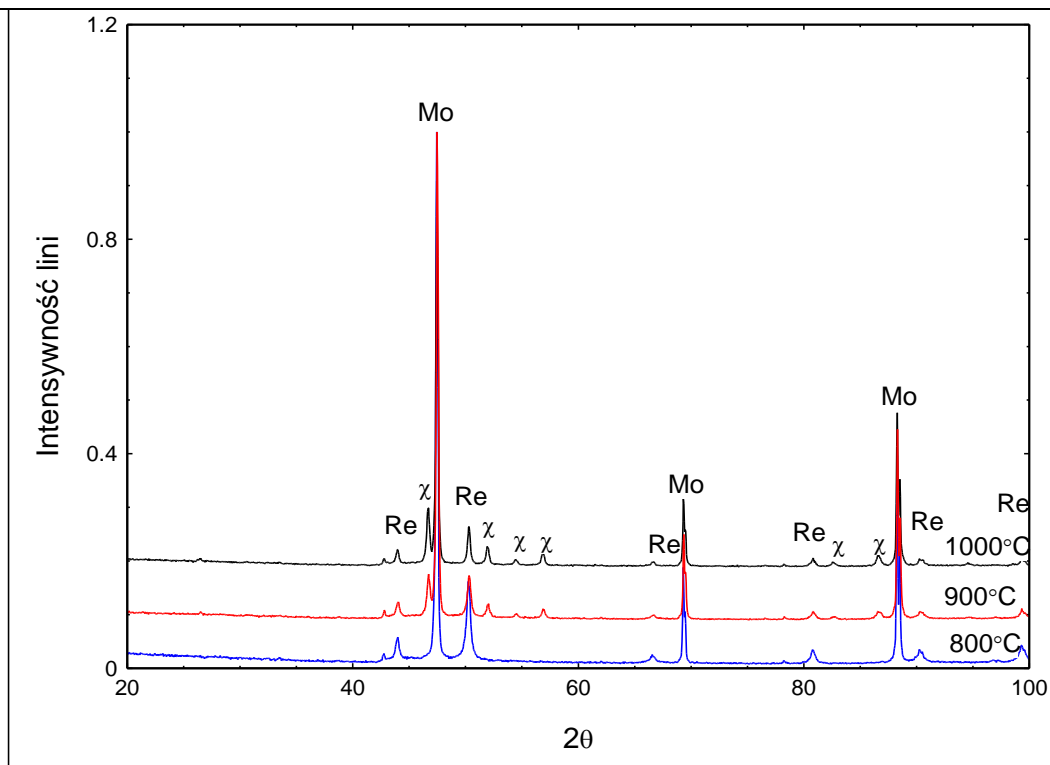
W celu zbadania wpływu temperatury na wytworzony materiał, proces redukcji przeprowadzono dla trzech temperatur 800, 900, 1000 °C w atmosferze redukującej wodoru. Czas redukcji wynosił 1 h.

Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej (**rys 3.7**) wykazały wpływ zastosowanej temperatury redukcji na skład fazowy otrzymanych materiałów, a w szczególności na jego ilościowy skład fazowy (**tabela 3.4**). W skład fazowy proszku bezpośrednio po procesie redukcji wchodzi następujące fazy: molibden, ren oraz faza χ o strukturze regularnej i grupie przestrzennej I-43m odpowiadającej związkowi Re_3W . Na dyfraktogramach mieszanki proszkowej Mo₁₅Re (% wag.), gdzie zastosowano najniższą temperaturę redukcji wynoszącą 800°C nie zaobserwowano pików pochodzących od fazy χ . Faza ta pojawiła się podczas redukcji w 900°C, a największą jej zawartość zaobserwowano dla próbek wytworzonych w temperaturze redukcji 1000°C i wynosiła ona około 17%.

Morfologia proszku Mo₁₅ Re uzyskanego w procesie redukcji przedstawiona została na **rysunku 3.8**. W wyniku zastosowanego procesu otrzymano drobnoziarnisty proszek o obłych kształtach ziaren. Na zdjęciu widoczne są aglomeraty proszku składające się z bardzo drobnych ziarenek o wielkości poniżej 10 μm . Dodatkowo drobne ziarenka „oblepione” są jeszcze drobniejszymi ziarnami wielkości rzędu 1 μm .

Tabela 3.3 Składy chemiczne mieszanek wyjściowych

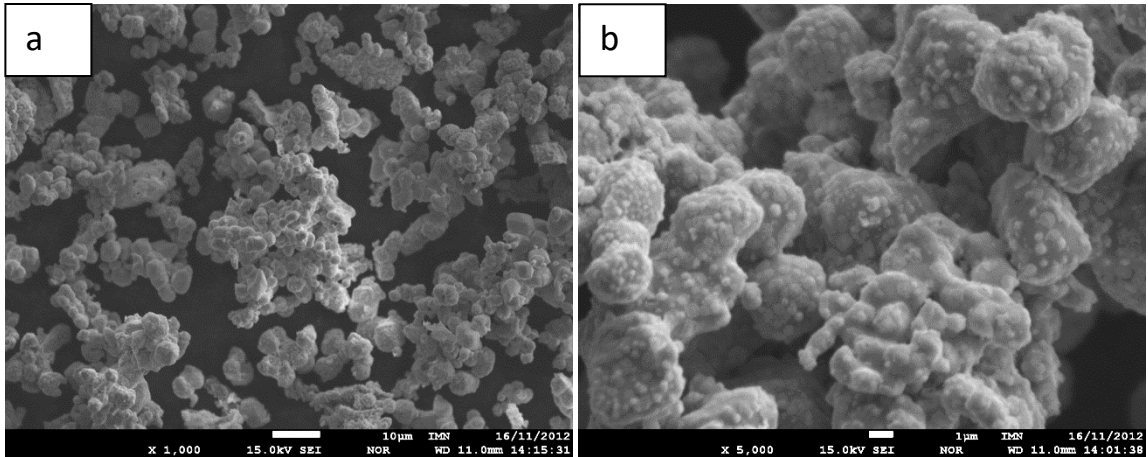
Mieszanka	%wag.	
	Mo	NH ₄ ReO ₄
MoRe15	85	22
MoRe44	56	64



Rys. 3-7 Dyfraktogramy rentgenowskie mieszanki proszkowej MoRe15 w zależności od temperatury redukcji.

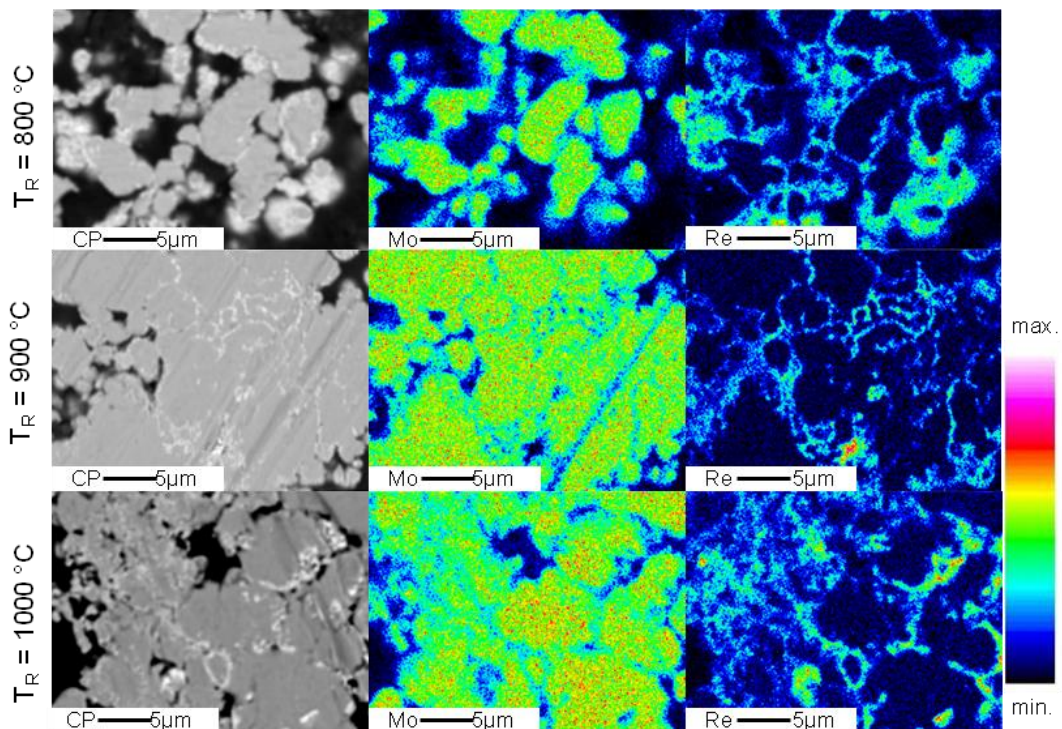
Tabela 3.4 Ilościowy skład fazowy mieszanek proszkowych MoRe15 i MoRe44 w zależności od temperatury redukcji.

Faza	MoRe15			MoRe44		
	T _{red.} °C			T _{red.} °C		
	800	900	1000	800	900	1000
Molibden	75,8	76,5	72,9	55,3	49,5	37,9
Ren	24,2	11,5	10	43,4	40,3	36,3
Faza χ-Mo-Re (Re ₃ W)	-	12,0	17,1	1,2	10,2	25,9



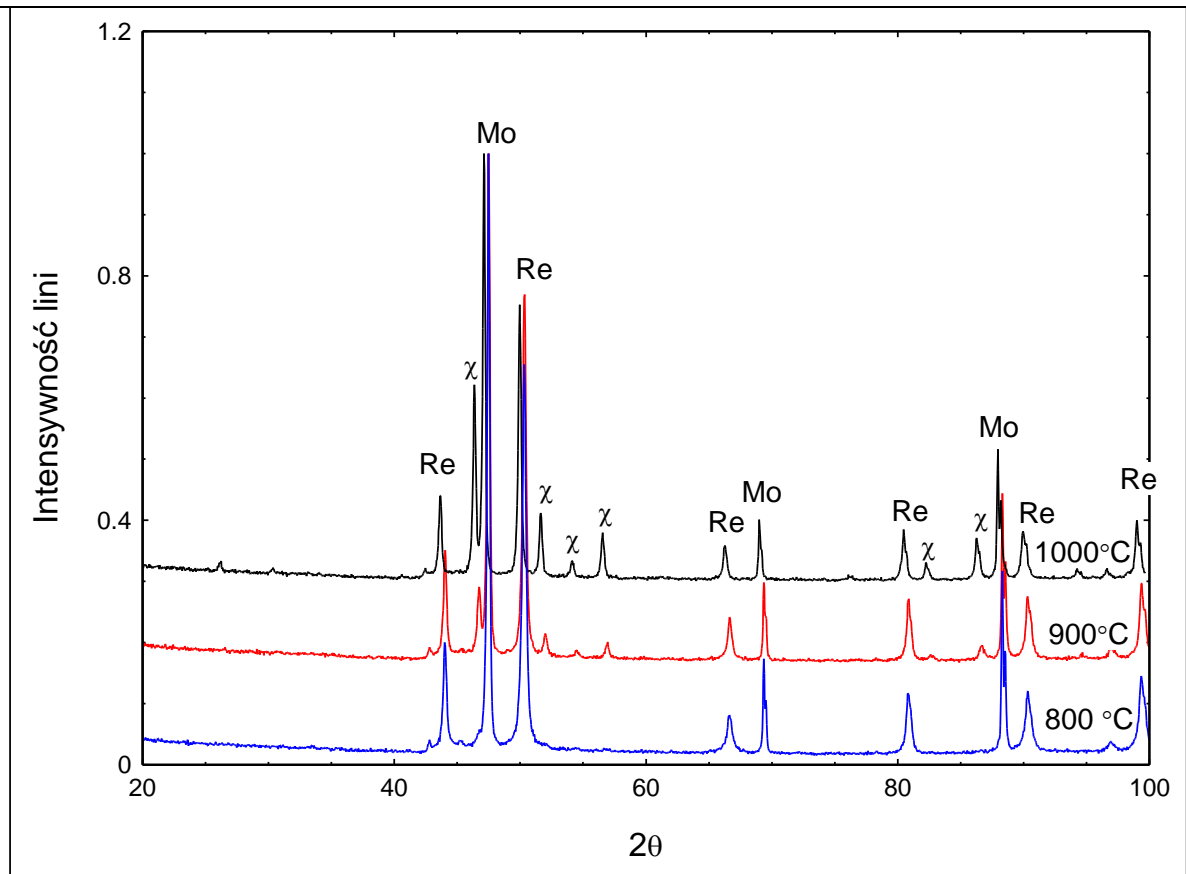
Rys. 3-8 Mikrostruktura MoRe15 po procesie redukcji w 900°C a) powiększenie 1000x, b) powiększenie 5000x

Dla każdej zastosowanej temperatury redukcji zaobserwowano ten sam mechanizm obtaczania ziaren Mo przez drobny Re. Powstanie cienkiej warstwy renu na powierzchni ziaren molibdenu szczególnie dobrze widoczne jest na rentgenowskich mapach rozkładu pierwiastków (**rys 3.9**). Na mapach rozkładu zmiana koncentracji względnej pierwiastka obserwowana jest zmianą koloru, przy czym jego wzrost następuje od czerni do czerwieni. Mikroanaliza rentgenowska wykonana na zglądach poprzecznych proszku wykazała, że większe ziarna to Mo a drobne ziarenka to Re.



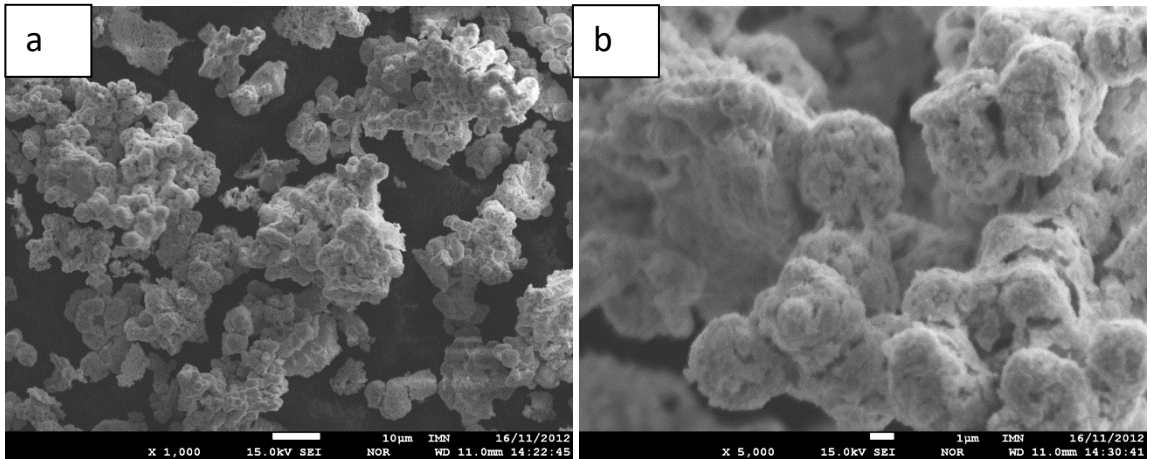
Rys. 3-9 MoRe15. Mapy rozkładu pierwiastków, pow. 4000xa) redukowane 800 °C/1h, b) redukowane 900 °C/1h, c) redukowane 1000 °C/1h.

Rentgenowska analiza fazowa wykonana dla mieszanki proszkowej MoRe44 wykazała, że w skład materiału wchodzi głównie ren i molibden oraz pojawia się faza χ . Wyraźnie zauważalna jest relacja pomiędzy zawartością fazy χ , a temperaturą redukcji. Po redukcji w temperaturze 800°C zawartość jej jest na poziomie 1 %, a wraz ze wzrostem temperatury wzrasta i dla próbek wytworzonych w temperaturze 1000°C wynosi ona około 26% (**tabela 3.4, rys. 3.10**).

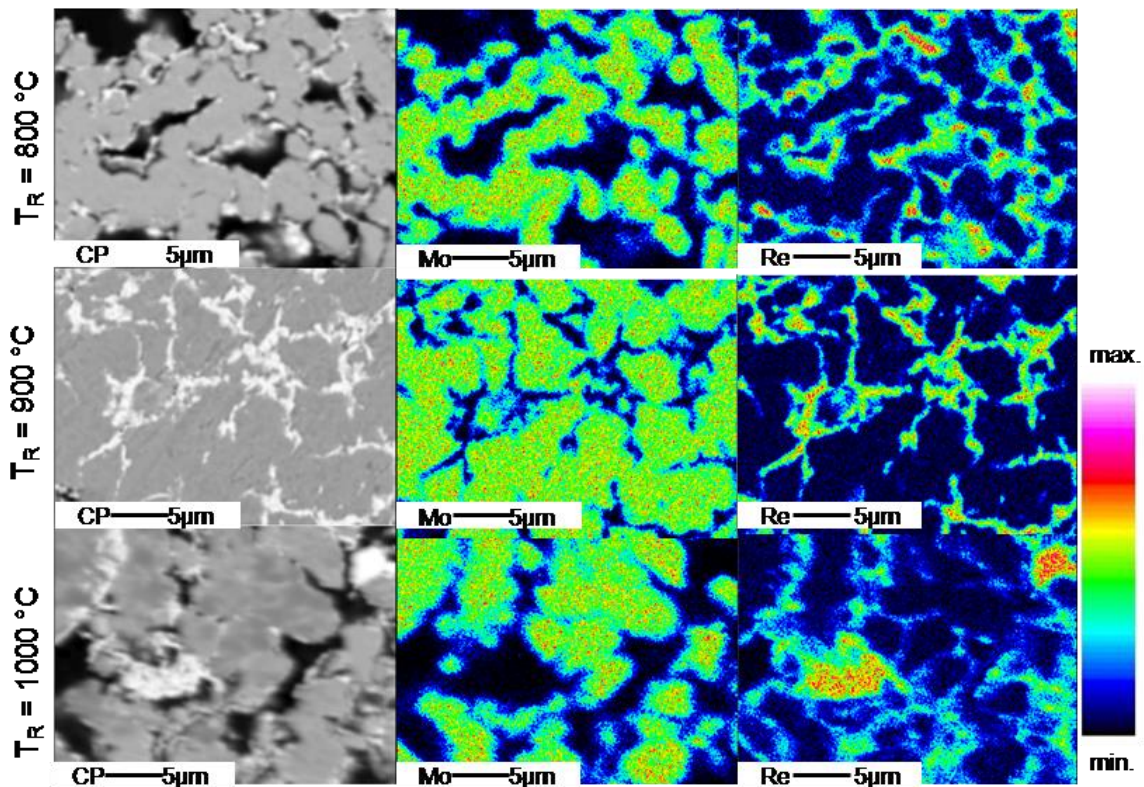


Rys. 3-10 Dyfraktogramy rentgenowskie mieszanki proszkowej MoRe44 uzyskane w zależności od temperatury redukcji.

Podobną strukturę jak dla mieszanki proszkowej o mniejszej zawartości Re uzyskano dla mieszanek o większej zawartości Re- Mo44Re (**rys. 3.11**). Otoczki renowe wokół ziaren molibdenu są wyraźniejsze a ziarna mają „kalafiorowatą” budowę. Rentgenowskie mapy rozkładu potwierdzają nam ten sam mechanizm obtaczania renem ziaren molibdenu (**rys. 3.12**).



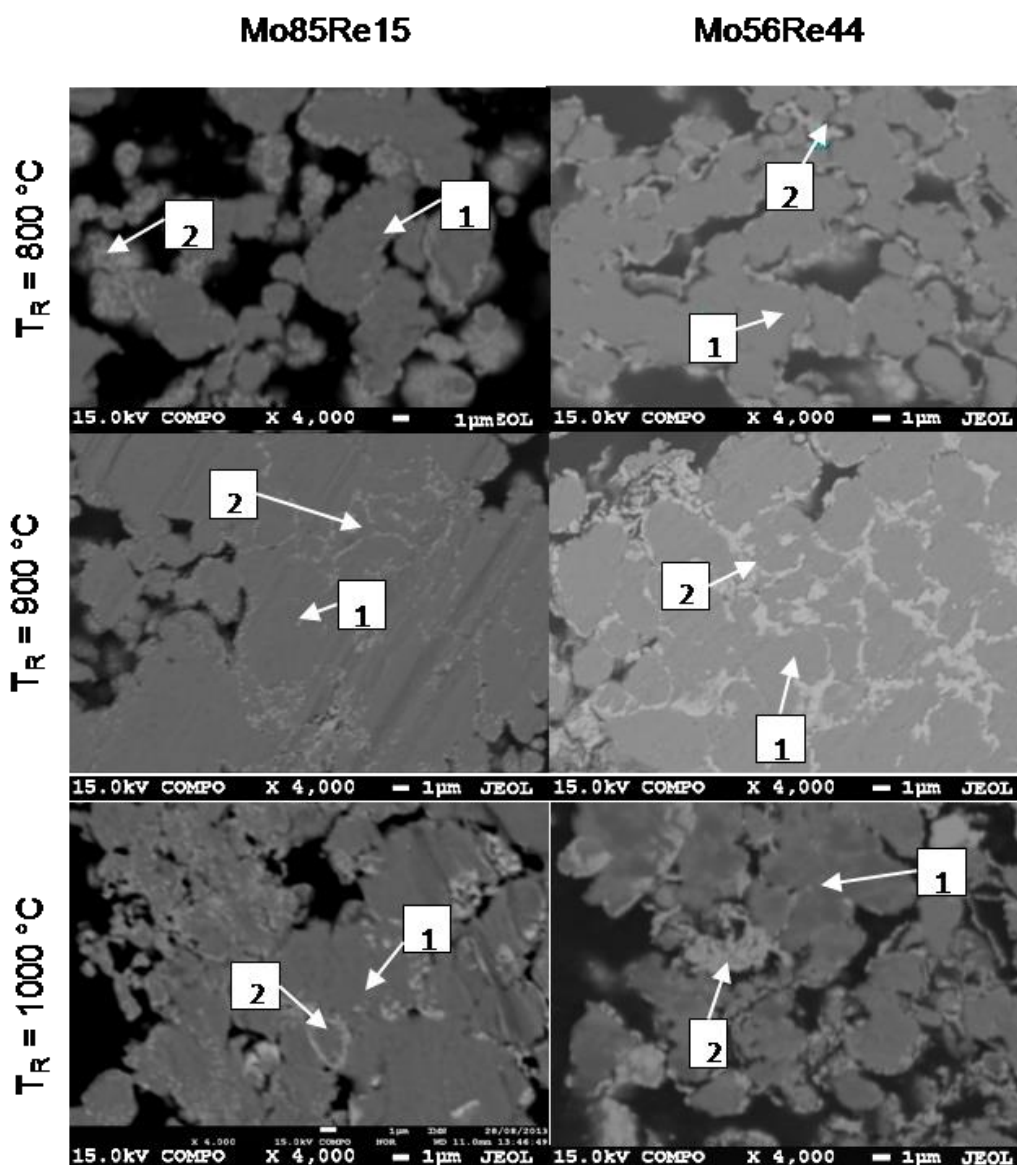
Rys. 3-11 Mikrostruktura Mo-44%Re po procesie redukcji w 900° C a) powiększenie 1000x, b) powiększenie 5000x



Rys. 3-12 MoRe44. Mapy rozkładu pierwiastków, pow. 4000xa) redukowane 800 °C/1h, b) redukowane 900 °C/1h,c) redukowane 1000 °C/1h

Dla każdej zastosowanej temperatury redukcji obserwujemy w mikrostrukturze jasne wydzielenia o składzie bliskim składowi czystego renu oraz ciemne obszary odpowiadające molibdenowi (rys. 3.13, tabela 3.5). Z uwagi na wielkość obszaru wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego w materiale (ok. 1.5 µm) trudno jednoznacznie powiedzieć, czy obecność Mo w jasnych obszarach jest wynikiem fizycznej obecności molibdenu w strukturze renu czy wynika z warunków pomiaru. Natomiast obecność renu w ziarnach molibdenu w obszarach

dalekich od granicy Re-Mo może wskazywać na niewielkie wbudowywanie się nieznacznych ilości renu w molibden.



Rys. 3-13 Mikrostruktura proszków MoRe15 i MoRe44 w zależności od temperatury redukcji

Tabela 3.5 Skład chemiczny w mikroobszarach materiałów MoRe15 i MoRe44 w zależności od temperatury redukcji

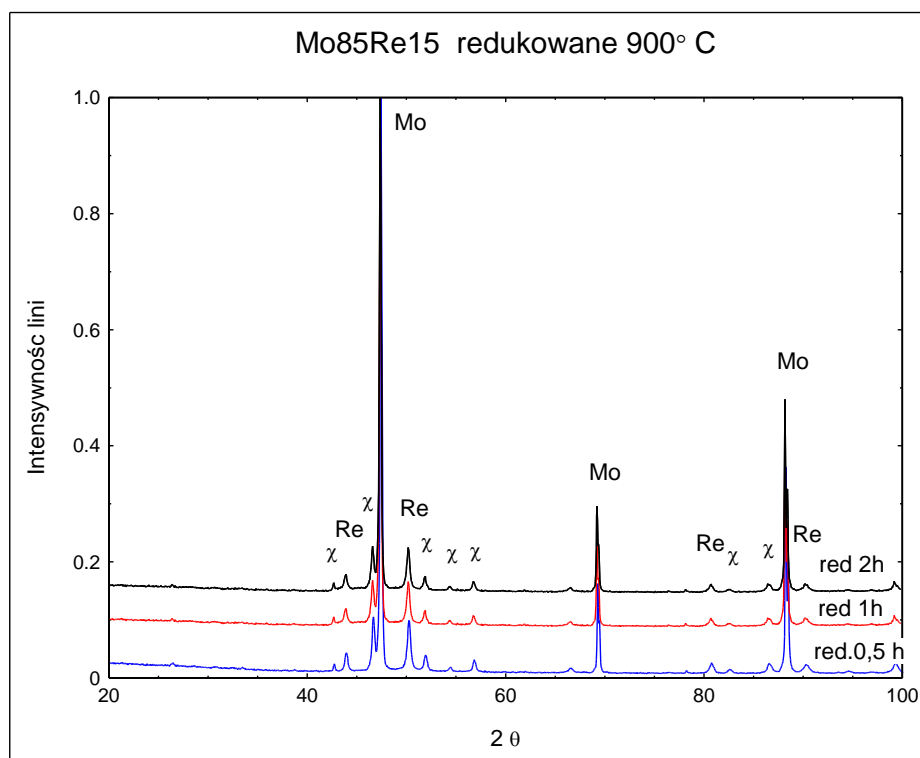
Materiał		Temperatura redukcji °C					
		Mo, % wag.			Re, % wag.		
		800	900	1000	800	900	1000
MoRe15	Obszar 1	100	100	99,5	-	-	0,5
	Obszar 2	3,9	1,1	4,3	96,2	98,9	95,7
MoRe44	Obszar 1	100	97,8	95,3	-	2,2	4,7
	Obszar 2	3,9	2,2	3,5	96,2	97,8	96,5

Wraz ze wzrostem temperatury redukcji dla materiału MoRe15 zaobserwowano niewielki spadek wartości powierzchni właściwej BET. Dla mieszanki proszkowej o większej zawartości renu wartości powierzchni właściwej BET największa była dla temperatury redukcji 800°C, a dla pozostałych temperatur redukcji wartość jej utrzymywała się na podobnym poziomie. Nie zaobserwowano wpływu temperatury redukcji na gęstość otrzymanych materiałów wyznaczonych metodą piknometryczną (tabela 3.6).

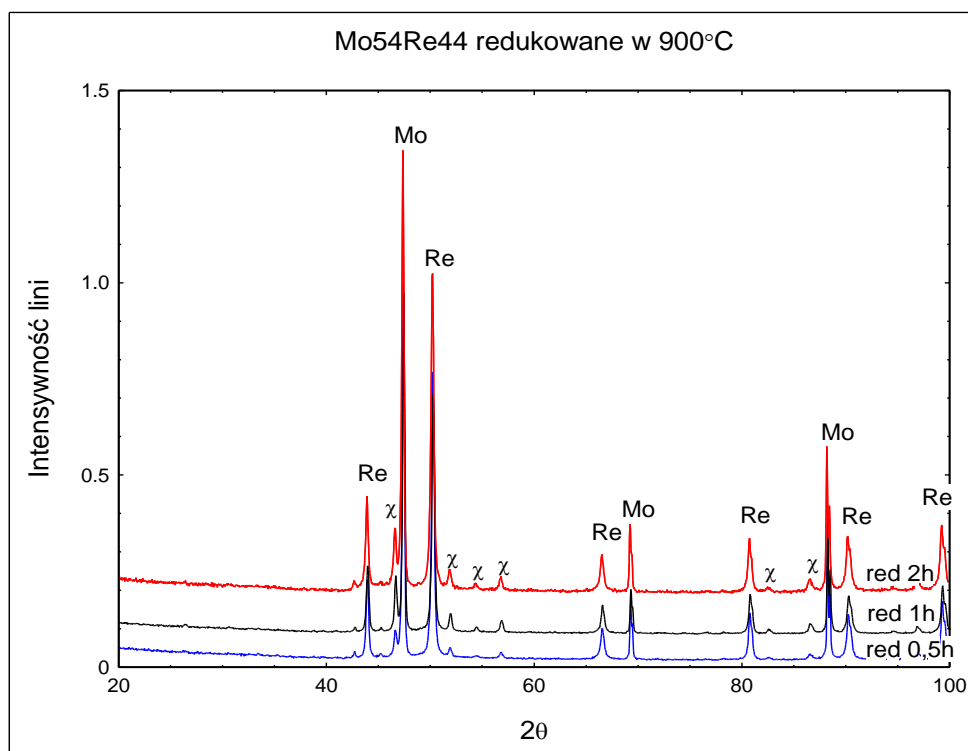
Tabela 3.6 Gęstość rzeczywista i powierzchnia właściwa mieszanek proszkowych w zależności od temperatury redukcji

Nazwa próbki	MoRe15			MoRe44		
	T _{red.} °C			T _{red.} °C		
	800	900	1000	800	900	1000
Powierzchnia właściwa BET [m ² /g]	0,28	0,22	0,19	0,48	0,32	0,34
Gęstość [g/cm ³]	10,87	10,82	10,84	12,80	12,86	12,83

W pracy badano również wpływ czasu redukcji na skład fazowy i mikrostrukturę otrzymanych materiałów proszkowych przy ustalonej temperaturze 900°C. Proces redukcji przeprowadzono w atmosferze wodoru w czasie 1/2, 1h i 2h (rys. 3.14 i 3. 15).



Rys. 3-14 Dyfraktogramy rentgenowskie mieszanki proszkowej MoRe15 uzyskane w zależności od czasu redukcji. T_{red}900°C



Rys. 3-15 Dyfraktogramy rentgenowskie mieszanki proszkowej MoRe44 uzyskane w zależności od czasu redukcji. $T_{red}900^{\circ}C$

Z analizy dyfraktogramów rentgenowskich wynika, że czas redukcji nie ma znaczącego wpływu na jakościowy skład fazowy otrzymanych materiałów. Wraz ze wzrostem czasu redukcji szczególnie w materiale o większej zawartości renu MoRe44 rośnie zawartość fazy χ spada natomiast ilość metalicznego renu (**tabela 3.7**) Nie zaobserwowano istotnego wpływu czasu prowadzonego procesu na wartość powierzchni właściwej BET i gęstość otrzymanych materiałów. Możemy jedynie zaobserwować nieznaczny spadek wartości powierzchni właściwej BET wraz z zwiększeniem czasu redukcji (**tabela 3.8**).

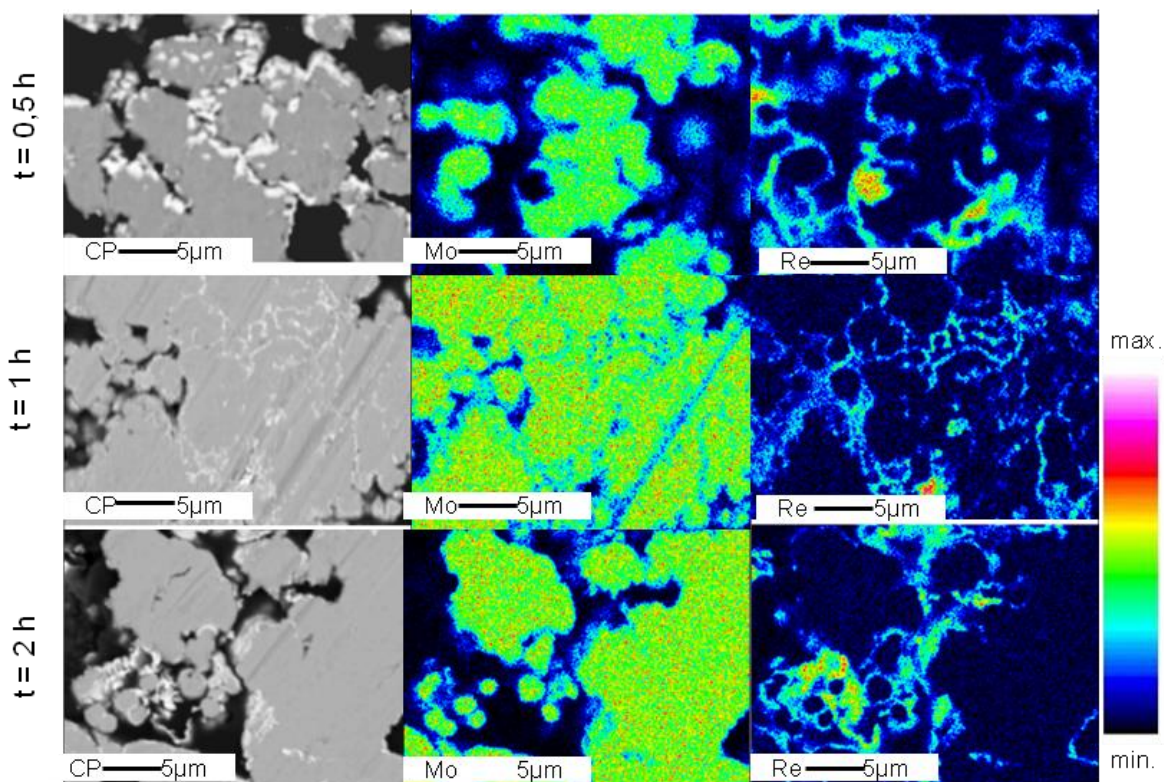
Tabela 3.7 Ilościowy skład fazowy mieszanek proszkowych MoRe15 i MoRe44 w zależności od czasu redukcji

Faza	MoRe15			MoRe44		
	Czas redukcji h					
	1/2	1	2	1/2	1	2
Molibden	76,3	76,5	75,4	53,8	49,5	47,7
Ren	12,0	11,5	11,4	40,5	40,3	41,5
Faza χ-Mo-Re (Re_3W)	11,7	12,0	13,2	5,6	10,2	10,8

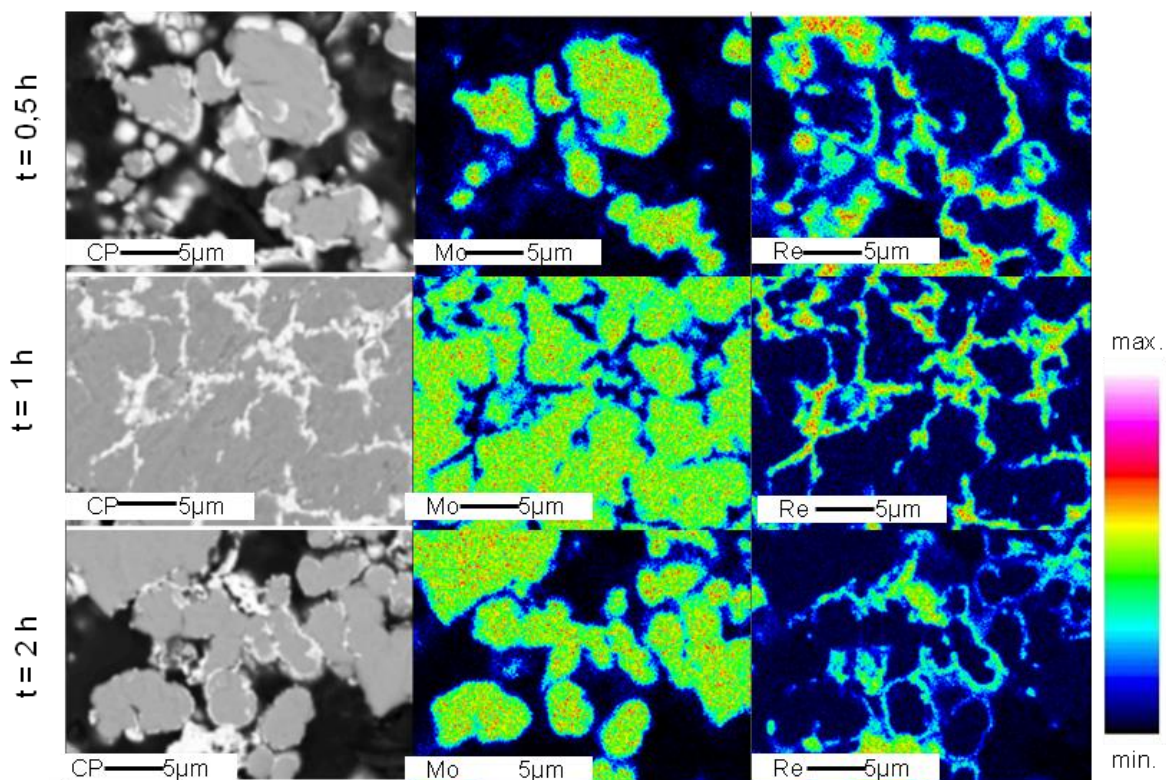
Tabela 3.8 Gęstość rzeczywista i powierzchnia właściwa mieszanek proszkowych w zależności od czasu redukcji

Nazwa próbki	MoRe15			MoRe44		
	Czas redukcji h					
	1/2	1	2	1/2	1	2
Powierzchnia właściwa BET [m ² /g]	0,25	0,22	0,22	0,31	0,32	0,29
Gęstość [g/cm ³]	10,70	10,84	10,67	12,63	12,86	12,52

Na podstawie map powierzchniowych rozkładów pierwiastków (rys. 3.16 i 3.17) możemy stwierdzić, że bez względu na czas redukcji obserwujemy ten sam mechanizm obtaczania ziaren molibdenu ziarnami renu. Dla każdego czasu redukcji obserwujemy w mikrostrukturze jasne wydzielenia o składzie odpowiadającym składowi czystego renu oraz ciemne obszary odpowiadające molibdenowi (rys. 3.18). Wyniki procentowego udziału poszczególnych pierwiastków zostały przedstawione w tabeli 3.9.



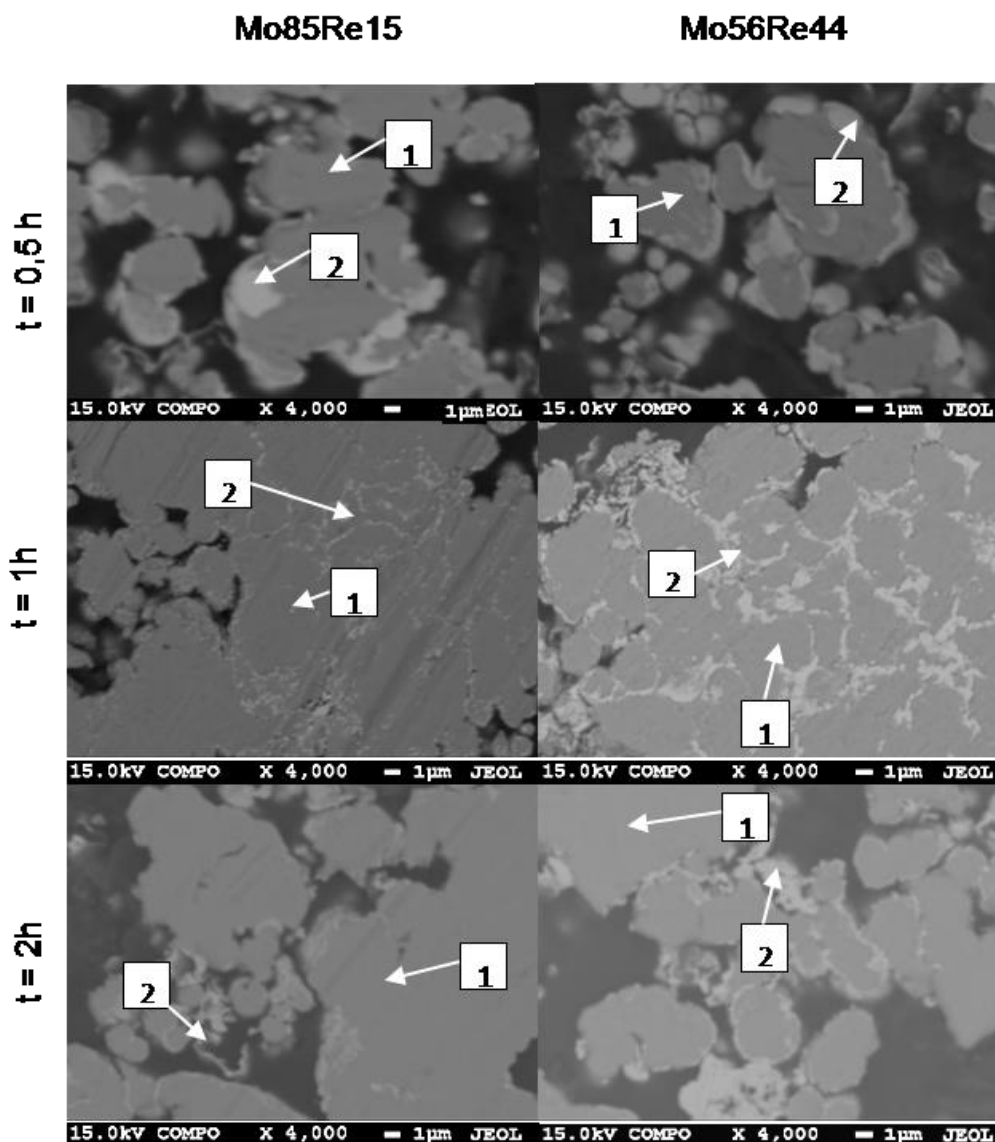
Rys. 3-16 MoRe15 redukowane 900°C. Mapy rozkładu pierwiastków w zależności od czasu redukcji



Rys. 3-17 MoRe44 redukowane 900°C. Mapy rozkładu pierwiastków w zależności od czasu redukcji.

Tabela 3.9 Skład chemiczny w mikroobszarach materiałów MoRe15 i MoRe44 Re redukowanych w zależności od czasu redukcji.(punkty na rys 3.18)

Materiał		Czas redukcji , h					
		Mo %wag			Re %wag		
		1/2	1	2	1/2	1	2
MoRe15	Obszar 1	99,5	100	99,5	-	-	-
	Obszar 2	1,0	-	3,4	99,0	100	96,6
MoRe44	Obszar 1	99,8	99,7	100	0,2	0,3	0
	Obszar 2	3,0	2,2	0	97,0	97,8	100



Rys. 3-18 Obraz kompozycyjny stopu MoRe15 i MoRe44 po procesie redukcji 900°C w zależności od czasu redukcji-analizy ilościowe

3.1.3 Podsumowanie

Zakres badań prezentowany w powyższym rozdziale dotyczył oceny morfologii, składu chemicznego oraz składu fazowego wytworzonego materiału stopowego na bazie molibdenu z dodatkiem renu o zawartości 15 i 44% wag., przeznaczonych do procesów natryskiwania cieplnego w szczególności plazmowego. Proszki zostały wytworzone na dwa sposoby oparte o technologię metalurgii proszków. W pierwszej metodzie sposób tworzenia materiałów proszkowych bazował na technologii mechanicznej syntezy. Jako surowców użyto czystych składników: renu i molibdenu, które poddano procesom mielenia mechanicznego w wysokoenergetycznym młynku planetarnym Pulversitte 7. Drugi sposób obejmował próby

wprowadzenie renu do proszku molibdenu na drodze redukcji nadrenianu amonu. Przebieg obu metod monitorowano za pomocą badań rentgenowskiej analizy fazowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej.

Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej wykazały, że proces mechanicznej syntezy nie doprowadził do zestopowania składników wyjściowych. Na dyfraktogramach widoczne są tylko piki pochodzące od faz metalicznego renu i molibdenu (**rys 3.1** oraz **3.2**). Nie odnotowano również wpływu czasu mielenia na skład fazowy. Na podstawie wyników pomiarów powierzchni właściwej, możemy stwierdzić, że proszki uległy rozdrobnieniu. Z obserwacji mikrostrukturalnych wynika, że proszki po mieleniu mają strukturę płatkową. Ilościowe analizy składu chemicznego wykazały obecność Fe będącego zanieczyszczeniem powstałym od mielników już po pierwszej godzinie mielenie. Kształt i wielkość cząstek proszku odgrywa bardzo ważną rolę w czasie transportu proszku do strumienia plazmy. Proszki stosowane podczas natrysku plazmowego powinny charakteryzować się odpowiednią zdolnością płynięcia. Pożądanym w związku z tym jest sferyczny kształt cząstek [64,65]. Uzyskana struktura płatkowa proszków jest niekorzystna z punktu widzenia natryskiwania cieplnego. Taki kształt może utrudniać przepływ proszku poprzez podajnik.

Proces syntezy mechanicznej prowadzony przez czas 3 h okazał się nie wystarczający do uzyskania żądanego stopu Mo-Re. Dłuższy czas mielenie mógłby doprowadzić do większego zanieczyszczenia materiału.

Druga zastosowana operacja technologiczna obejmowała redukcję termiczną nadrenianu amonu zmieszanego z czystym molibdenem. Proces przeprowadzono w piecu rurowym w atmosferze redukującej wodoru. Badano wpływ parametrów procesu redukcji takich jak temperatura i czas na: skład fazowy, mikrostrukturę i właściwości fizyczne proszków.

W wyniku procesu redukcji bez względu na zastosowaną temperaturę i czas otrzymano drobnoziarnisty proszek o obłych kształtach ziaren, skupiony w zwarte konglomeraty. Na podstawie mikroanalizy rentgenowskiej wykonanej na zgrądach poprzecznych proszku można stwierdzić że, większe ziarna stanowi Mo, natomiast drobne to Re. Szczególnie dobrze jest to widoczne na mapach rozkładu pierwiastków [**rys.3.16** i **3.17**], gdzie doskonale jest widoczne powstanie cienkiej warstwy renu na powierzchni ziaren molibdenu. Taki mechanizm pokrywania ziaren Mo przez drobny Re zaobserwowano dla wszystkich mieszanek proszkowych.

Przeprowadzone badania rentgenowskiej analizy fazowej wykazały wpływ zastosowanej temperatury redukcji na skład fazowy otrzymanych proszków. Szczególnie widoczne to jest w przypadku jego ilościowego składu. Na dyfraktogramach zaobserwowano piki pochodzące od następujących faz: molibdenu, renu oraz od fazy χ o strukturze regularnej i grupie przestrzennej I-43m odpowiadającej związkowi Re_3W . Fazy χ nie zaobserwowano jedynie dla mieszanki proszków Mo85-Re15 redukowanych w 800 °C. Największą zawartość tej fazy odnotowano dla mieszanki o zawartości 44 % wag renu redukowanej w temperaturze 1000 °C. Badania dotyczące oznaczenia powierzchni właściwej oraz gęstości wykazały brak znaczącego wpływu temperatury redukcji na właściwości fizyczne otrzymanych proszków.

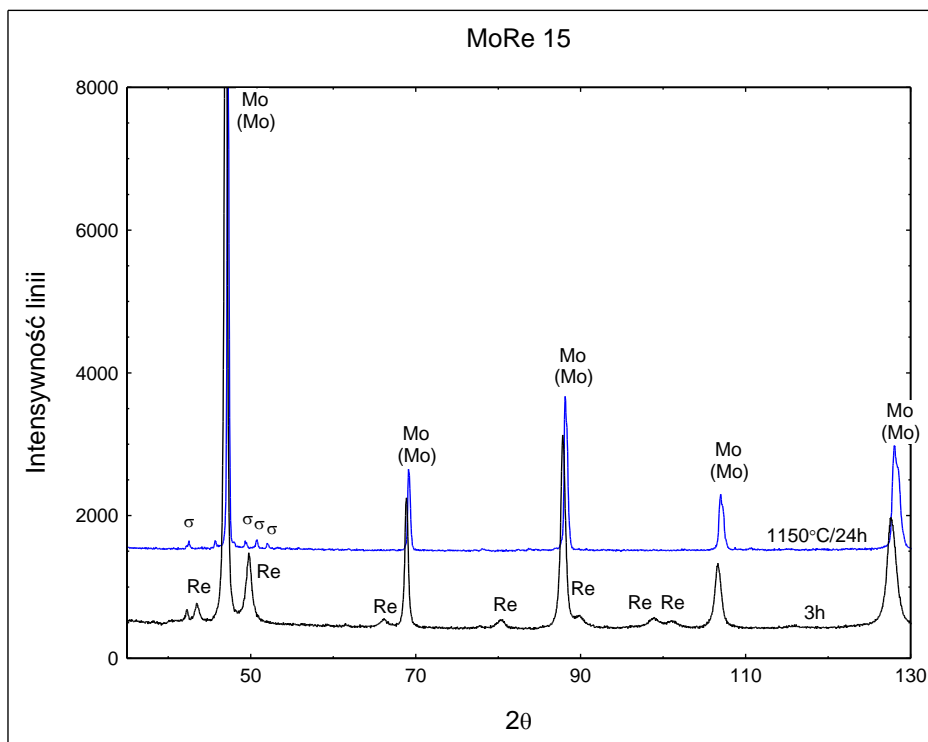
Podsumowaniem przedstawionym w tym rozdziale badań może być stwierdzenie że, proszki otrzymane na drodze redukcji soli renu charakteryzują się lepszą morfologią z punktu widzenia oceny proszku przeznaczonego do natrysku plazmowego.

3.2 Wpływ obróbki cieplnej na skład fazowy i mikrostrukturę wytworzonych materiałów proszkowych

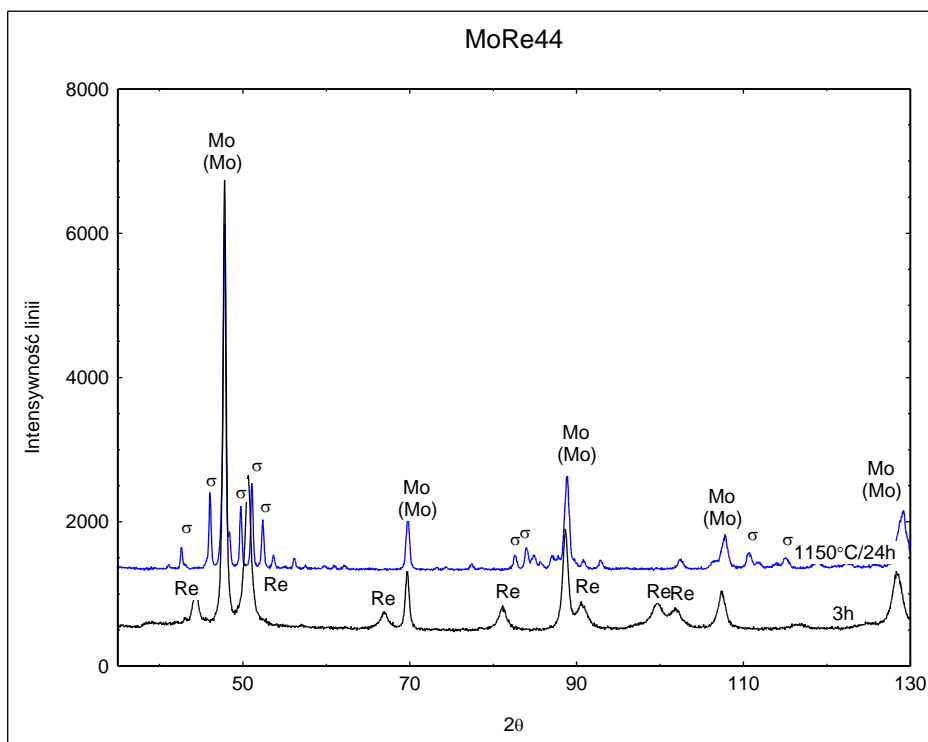
3.2.1 Mieszanki proszkowe wytworzone metodą mechanicznej syntezy

W kolejnym etapie badano wpływ obróbki cieplnej na skład fazowy i mikrostrukturę wytworzonych mieszanek proszkowych. W tym celu mieszanek proszkową po procesie mechanicznej syntezy poddano wygrzewaniu w temperaturze 1150 °C przez 24 h. W czasie pierwszej godziny stosowano atmosferę redukującą (wodór), a następnie ochronną argonu.

Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej wskazują wpływ obróbki cieplnej na skład fazowy mieszanki proszkowej (rys. 3.19 i 3.20). Po procesie mechanicznej syntezy i wygrzewaniu powstały następujące fazy: roztwór stały na bazie molibdenu i oraz międzymetaliczna faza σ . Przyczynę zaistnienia tego faktu można wytłumaczyć tym że, ren dyfunduje wzdłuż powierzchni otaczających go cząstek molibdenu dając początek dyfuzji powierzchniowej. Objętościowa dyfuzja renu do cząstek molibdenu prowadzi do powstania fazy σ . W próbkach o zawartości 15 % renu zawartość fazy sigma waha się w granicach 5 %, dla zawartości 44 % renu, ilość jej znacznie wzrasta i wynosi ponad 40 % (tabela 3.10).



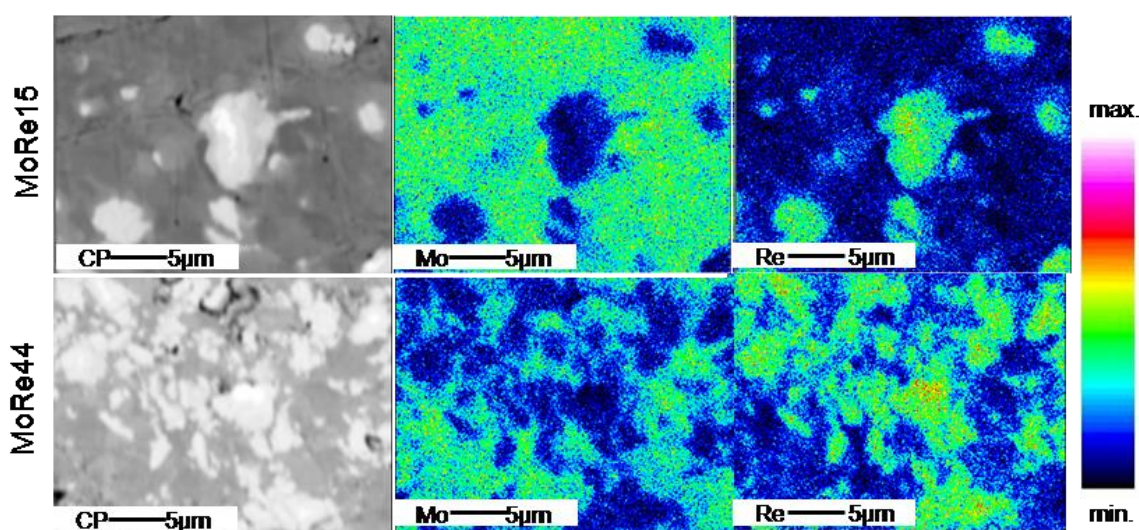
Rys. 3-19 Dyfraktogramy rentgenowskie proszków MoRe15 po procesie mechanicznej syntezy i wygrzewaniu w 1150°C w czasie 24 h.



Rys. 3-20 Dyfraktogramy rentgenowskie proszków MoRe44 po procesie mechanicznej syntezy i wygrzewaniu w 1150°C w czasie 24 h

Tabela 3.10 Ilościowy skład fazowy materiałów MoRe15 i MoRe44 po procesie mechanicznej syntezy i wygrzewanych w 1150°C

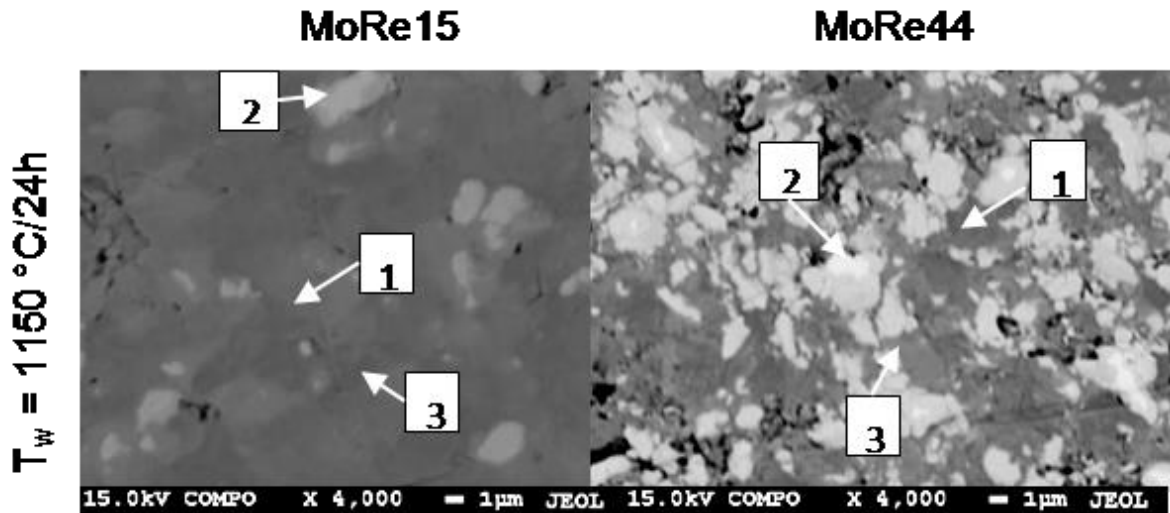
Faza	MoRe15		MoRe44	
	Mechaniczna synteza	Wygrzewanie	Mechaniczna synteza	Wygrzewanie
Czas	3h	24	3 h	24h
Molibden (Mo)	90,8	-	57,0	-
Ren	-	95	-	55,8
Faza σ	9,2±	-	43,0	-
	-	5,0	-	44,2



Rys. 3-21 Mapy rozkładu pierwiastków, pow. 4000x po procesie mechanicznej syntezy wygrzewane 1150°C/24h

Analizując mikrostruktury próbek po mechanicznej syntezie można stwierdzić niejednorodność składu chemicznego. Na **rysunku 3.21** dla zawartości renu na poziomie 15 % występują obszary o zwiększonej koncentracji renu (obszary jasne). Analizy punktowe (**rys. 3.22, Tab. 3.11**) wskazują na zawartość renu w granicach od około 63 do 85 % mas. Zgodnie z układem równowagowym oraz z analizą rentgenowską możemy stwierdzić, że jest to faza międzymetaliczna σ . Obszary ciemniejsze są bogate w molibden. Podobnie możemy zinterpretować próbki MoRe44. Występują tutaj również jaśniejsze obszary o zwiększonej koncentracji renu oraz obszary ciemniejsze bogate w molibden. Ciekawe jest to, że występują tutaj także obszary o pośrednim stopniu szarości z zawartością renu na poziomie 22 % mas., co świadczy o roztworze stałym na bazie molibdenu. Analiza jakościowa wykazała występowanie żelaza jako produktu ubocznego po procesie mielenia.

Niekorzystna z punktu widzenia natryskiwania cieplnego mikrostruktura proszków po mechanicznej syntezie oraz niebezpieczeństwo zanieczyszczenia zdecydowały, że na tym etapie zakończono badania tego wariantu technologicznego wytwarzania proszków



Rys. 3-22 Obraz kompozycyjny stopu MoRe15 i MoRe44 po procesie mechanicznej syntezy i wygrzewaniu-analzy ilościowe

Tabela 3.11 Skład chemiczny w mikroobszarach materiałów MoRe15 i MoRe44 po procesie mechanicznej syntezy i wygrzewane (obszary zaznaczone na rys. 3.22)

Materiał		24 godziny		
		Mo, % wag.	Re, % wag.	Fe % wag.
Mo-15Re	Obszar 1	97,3	1,7	1,0
	Obszar 2	13,7	85,2	1,1
	Obszar 3	35,8	63,1	1,1
Mo-44Re	Obszar 1	98,8	0,4	0,75
	Obszar 2	27,7	70,29	2,01
	Obszar 3	75,5	23,2	1,28

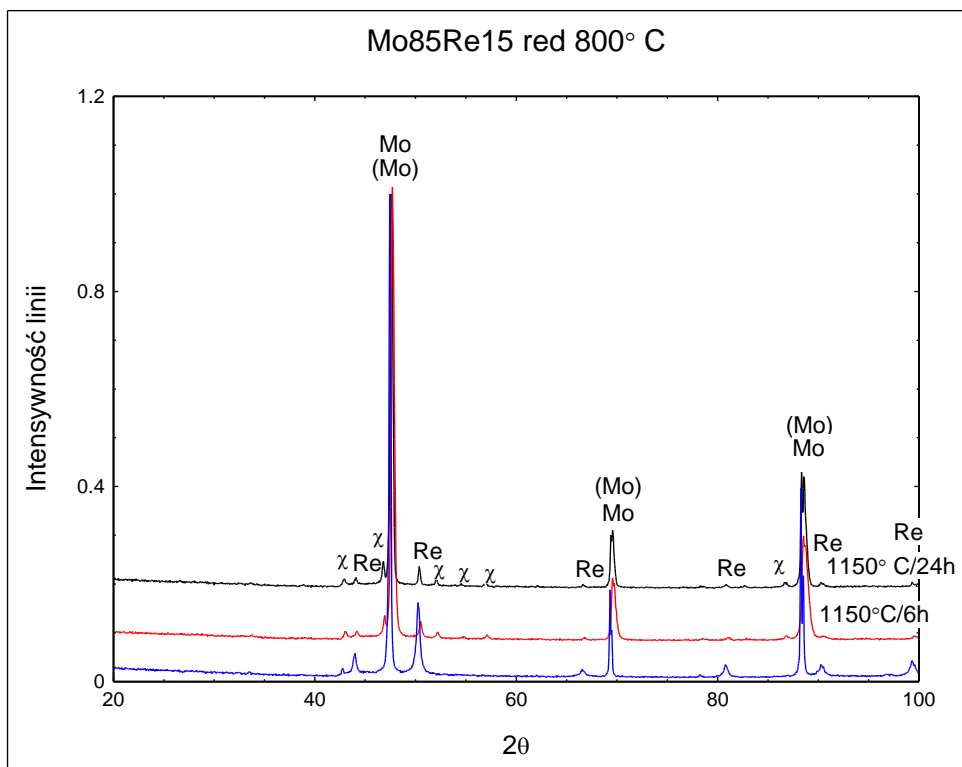
3.2.2 Mieszanki proszkowe wytworzone metodą fizykochemiczną

Mieszanki proszkowe wytworzone metodą fizykochemiczną poddano wygrzewaniu w temperaturze 1150°C. W czasie pierwszej godziny stosowano atmosferę redukującą (wodór), a następnie ochronną argonu. Dla materiałów wytwarzanych w temperaturze redukcji 800 i 900°C badano dwa czasy wygrzewania: 6 i 24 godziny. Do bardziej

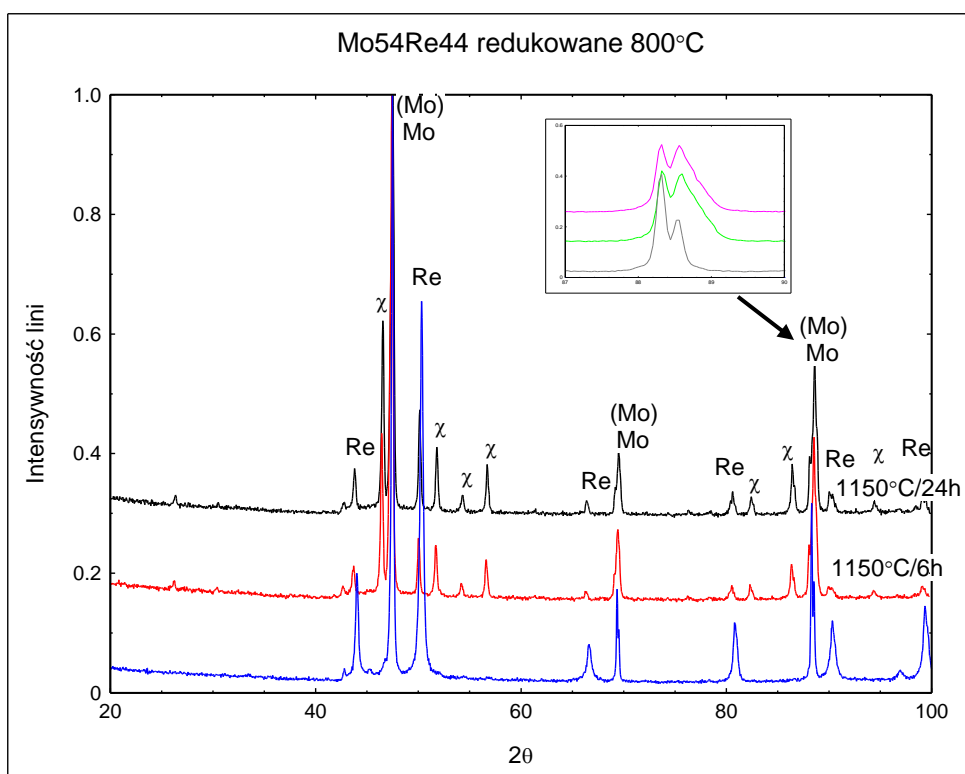
szczegółowego badania wpływu czasu obróbki cieplnej na skład fazowy jakościowy i ilościowy oraz mikrostrukturę wytypowano proszki otrzymywane poprzez redukcje w temperaturze 900°C. Czas wygrzewania dla nich wynosił odpowiednio 3, 6, 8.5, 24, 30 i 54 godziny.

Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że proces wygrzewania spowodował zmianę jakościowego i ilościowego składu fazowanego otrzymanych materiałów. W proszkach zredukowanych w najniższej temperaturze 800°C, w wyniku wygrzewania tworzy się roztwór stały na bazie molibdenu (Mo) (**rys. 3.23 i 3.24**). Położenie linii dyfrakcyjnych sugeruje, że w miejscu czystego renu występuje roztwór stały (Re). W próbce MoRe15 po wygrzewaniu pojawia się faza χ , a dla próbki MoRe44 obserwujemy wzrost jej zawartości (**tabela 3.12**) wraz z wydłużeniem czasu wygrzewania. Proces wygrzewania wpłynął również na spadek wartości powierzchni właściwej BET proszków, natomiast ich gęstość nie uległa zmianie (**tabela 3.13**).

Badania mikrostrukturalne potwierdzają wyniki analiz fazowych. W mikrostrukturze materiałów obserwujemy pojawienie się obszarów o mieszanym składzie molibdenowo-renowym (**rys. 3.25 i 3.27**). Zawartość renu w tych obszarach zmienia się od około 37 do 40 % w zależności od składu proszku (na **rysunku 3.26 i 3.28** zaznaczono jako obszar 3). W mikrostrukturze obserwujemy ponadto obszary o składzie odpowiadającym fazie χ (około 85% mas. Re i 15 % mas. Mo - na rysunkach jako obszar 2). Procentowy udział poszczególnych pierwiastków dla każdego materiału zamieszczony został w **tabeli 3.14**. Na podstawie map rozkładu pierwiastków można stwierdzić, że proces wygrzewania wpływa również na ujednorodnienie materiałów.



Rys. 3-23 Dyfraktogramy rentgenowskie proszków Mo85-Re15 po procesie redukcji w 800°C i wygrzewania w 1150°C w czasie 6 i 24 h



Rys. 3-24 Dyfraktogramy rentgenowskie proszków MoRe44 po procesie redukcji w 800°C i wygrzewania w 1150°C w czasie 6 i 24 h

Tabela 3.12 Ilościowy skład fazowy materiałów MoRe15 i MoRe44 redukowanych w 800°C i wygrzewanych w 1150°C

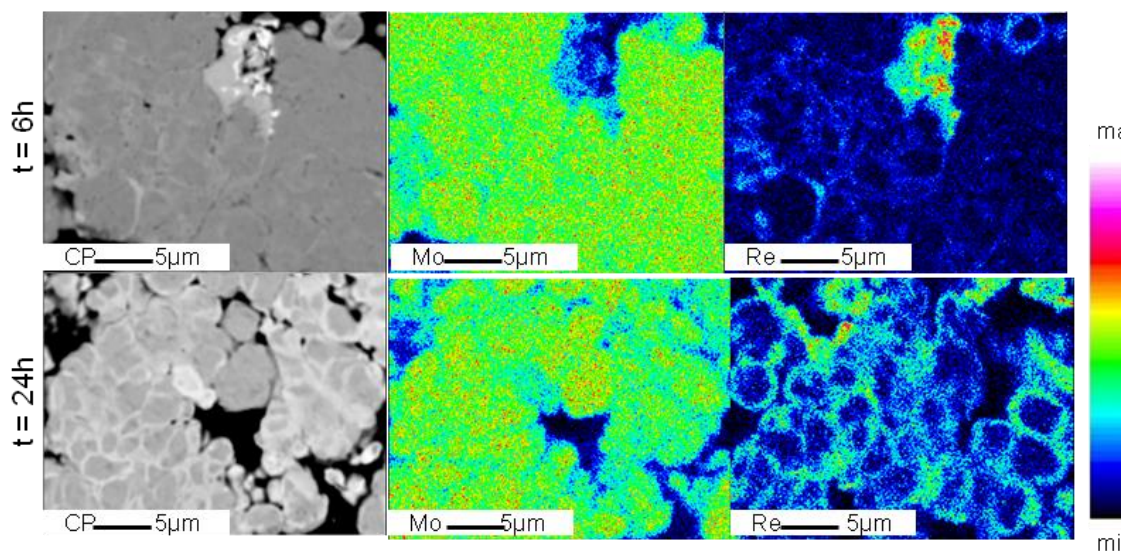
Faza	MoRe15			MoRe44		
	Redukcja	Wygrzewanie		Redukcja	Wygrzewanie	
	1 h	6h	24h	1 h	6h	24h
Molibden (Mo)	75,8	64,8	56,8	43,4	41,4	24,9
Ren (Re)	-	28,3	34,9	-	31,5	34,8
Faza χ-Mo-Re (jak Re₃W)	24,2	-	-	55,3	-	-
	-	3,0	2,8	-	6,8	15,3
	-	3,9	5,5	1,2	20,3	24,9

Tabela 3.13 Gęstość i powierzchnia właściwa materiałów MoRe15 i MoRe44 redukowanych w 800°C i wygrzewanych w 1150°C

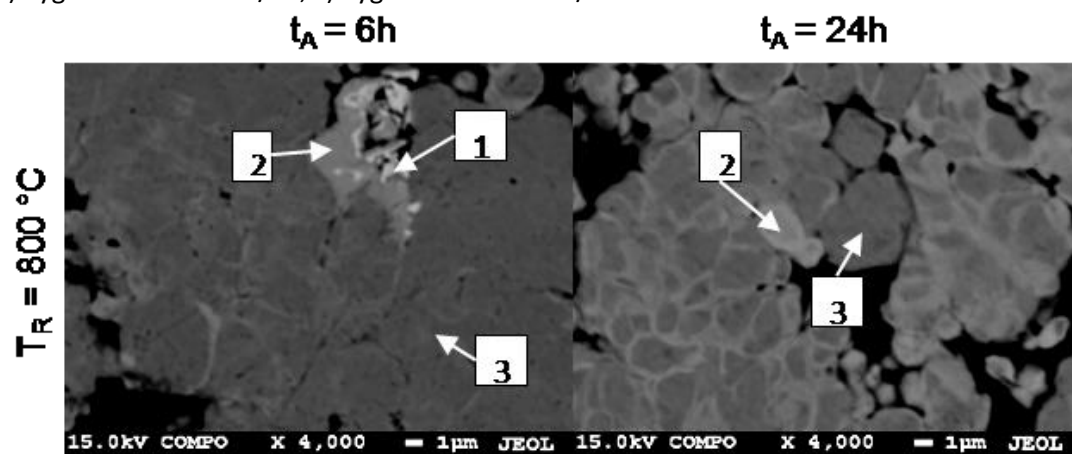
Materiał	Wielkość	Red. 800	Wygrzewanie 1150°C	
		1h	6h	24
MoRe15	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	0,28	0,17	0,18
	Gęstość [g/cm ³]	10,87	10,77	10,84
MoRe44	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	0,48	0,26	0,19
	Gęstość [g/cm ³]	12,80	12,67	12,82

Tabela 3.14 Skład chemiczny w mikroobszarach materiałów MoRe15 i MoRe44 Re redukowanych 800 w zależności od czasu wygrzewania (obszary zaznaczone na rys. 3.26 i 3.28)

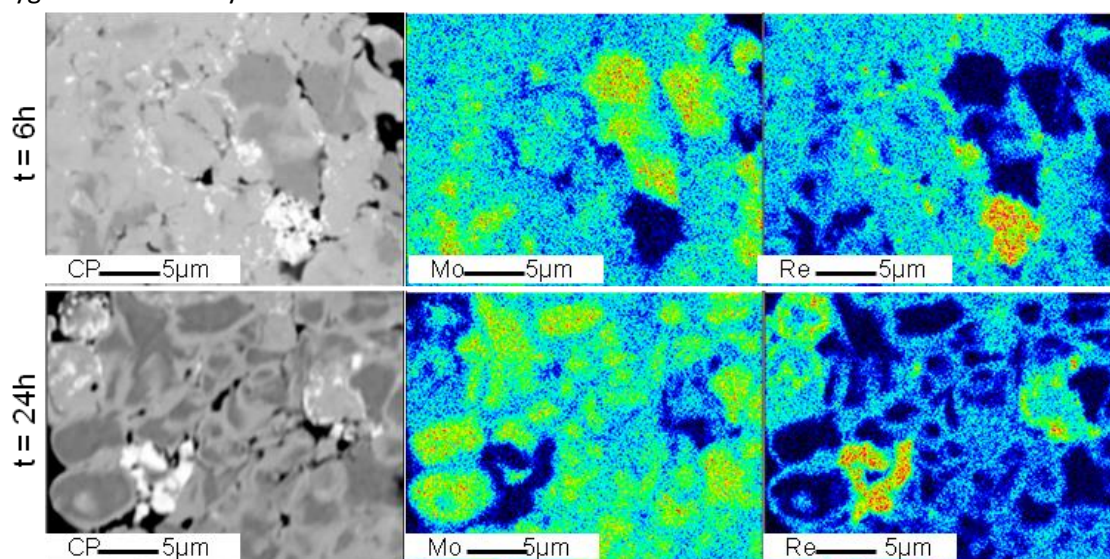
Materiał		6 godzin		24 godziny	
		Mo, % wag.	Re, % wag.	Mo, Mo, % wag.	Re, % wag.
MoRe15	Obszar 1	100	0,0	97,3	2,7
	Obszar 2	13,9	86,1	75,8	24,1
	Obszar 3	99,5	0,5	99,7	0,3
MoRe44	Obszar 1	100	0,0	97,3	2,7
	Obszar 2	13,9	86,1	18,3	87,7
	Obszar 3	62,4	37,6	60,4	39,6



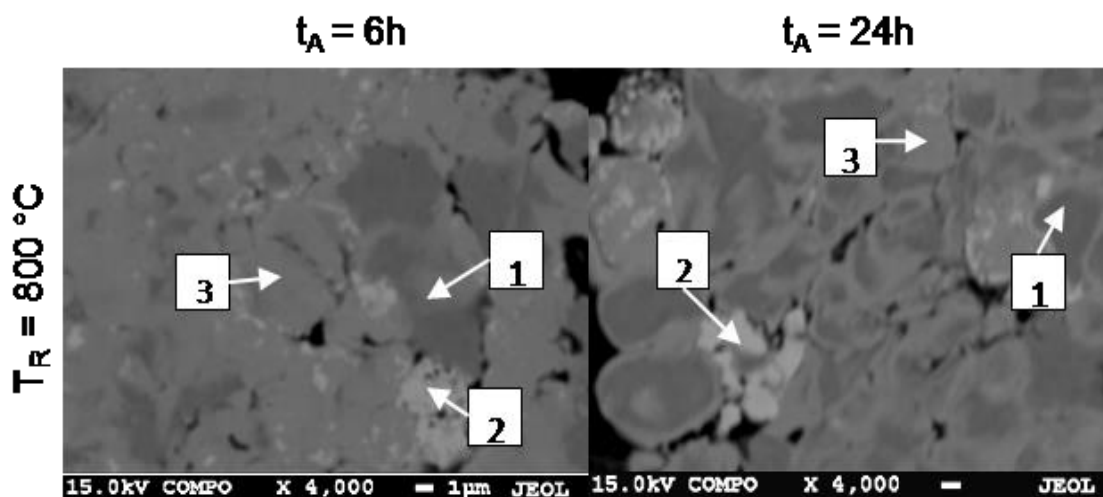
Rys. 3-25 MoRe15 Mapy rozkładu pierwiastków, pow. 4000x a) redukowane 800 °C/1h, b)wygrzewane 1150°C/6h, c)wygrzewane 1150°C/24h



Rys. 3-26 Obraz kompozycyjny stopu MoRe15 po procesie redukcji 800°C w zależności od czasu wygrzewania-analizy ilościowe

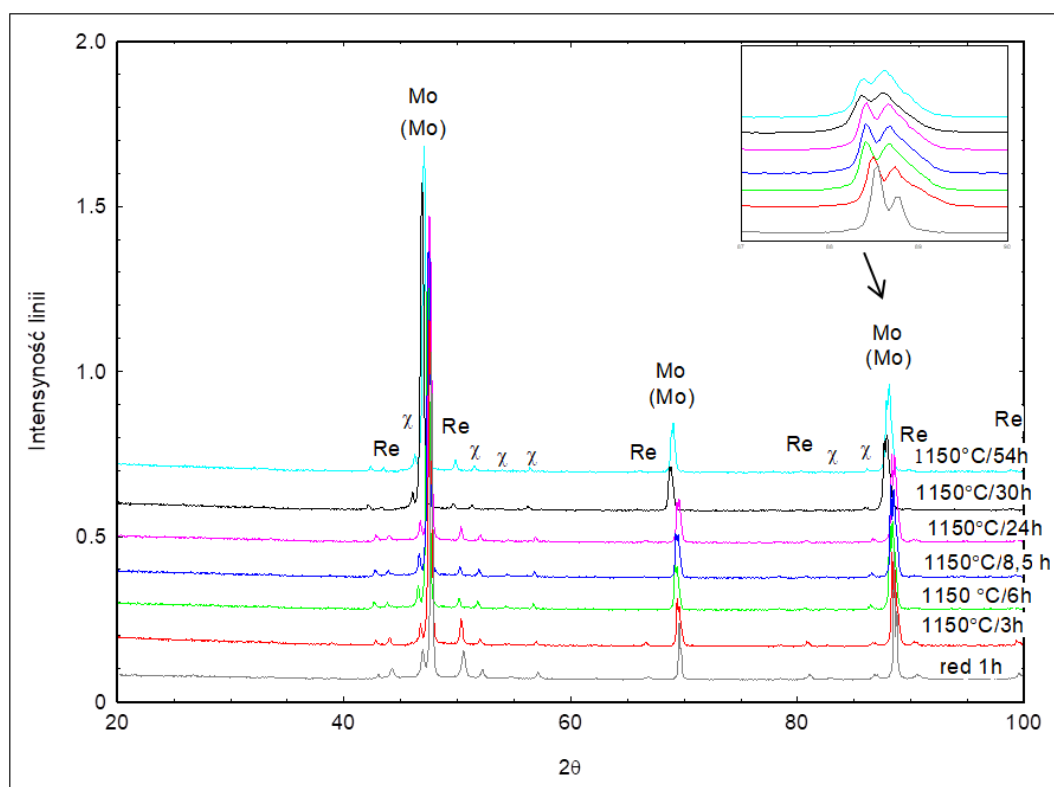


Rys. 3-27 MoRe44. Mapy rozkładu pierwiastków, pow. 4000x a) redukowane 800°C/1h, b)wygrzewane 1150°C/6h, c)wygrzewane 1150°C/24h



Rys. 3-28 Obraz kompozycyjny stopu MoRe44 po procesie redukcji 800°C w zależności od czasu wygrzewania-analazy ilościowe.

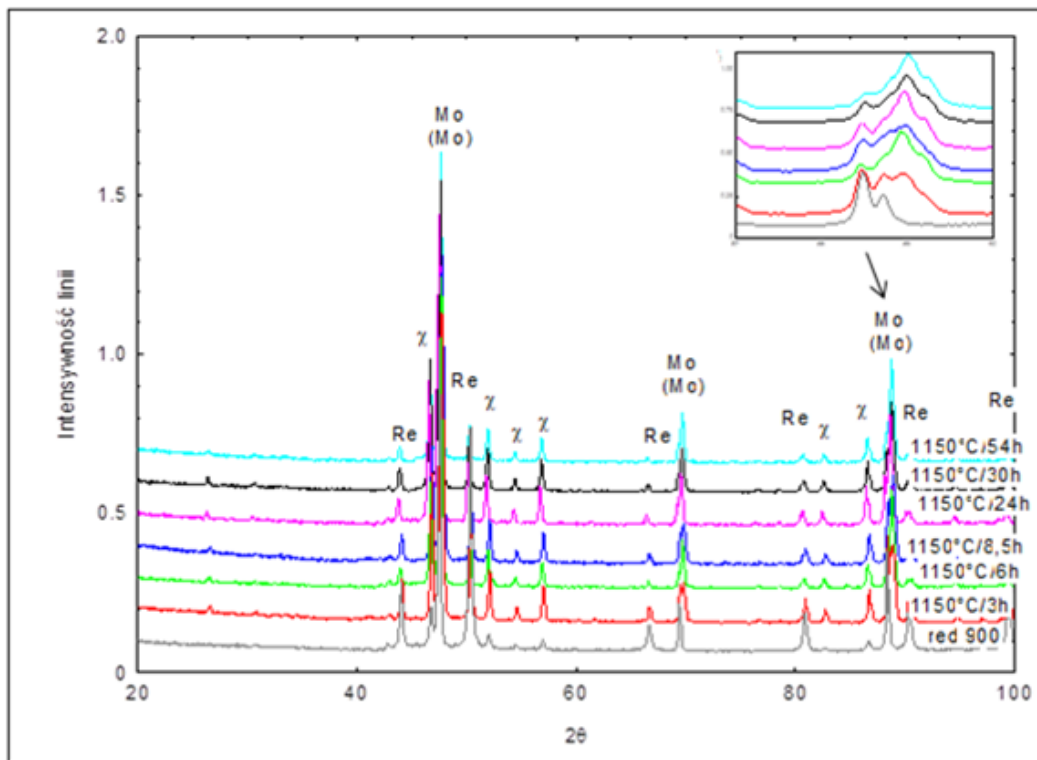
Analiza dyfrakcyjna wykazała, że podczas procesu wygrzewania w próbkach redukowanych w 900°C obserwujemy podobnie pojawienie się fazy roztworu stałego na bazie molibdenu i spadek zawartości fazy metalicznego Mo oraz Re (rys. 3.29 i 3.30, Tab. 3.15 i 3.16).



Rys. 3-29 Dyfraktogramy rentgenowskie proszków MoRe15 po procesie redukcji w 900°C w zależności od czasu wygrzewania.

Tabela 3.15 Ilościowy skład fazowy materiałów MoRe15 redukowanych w 900°C i wygrzewanych w 1150°C

Faza	MoRe15						
	Red.	Wygrzewanie 1150					
Czas	1h	3h	6h	8,5h	24	30	54h
Molibden	76,5	71,5	68,4	48,0	47,0	55,6	38,0
(Mo)	-	16,8	23,4	38,0	43,4	36,8	53,7
(Re)	11,5	5,7	2,5	5,2	3,7	2,1	3,1
Faza χ -Mo-Re (jak Re ₃ W)	12	6,0	5,7	8,3±	5,9	5,5	5,3



Rys. 3-30 Dyfraktogramy rentgenowskie proszków MoRe44 po procesie redukcji w 900°C w zależności od czasu wygrzewania

Tabela 3.16 Ilościowy skład fazowy materiałów MoRe44 redukowanych w 900°C i wygrzewanych w 1150°C

Faza	MoRe44						
	Red.	Wygrzewanie 1150					
Czas	1h	3h	6h	8,5h	24	30	54h
Molibden	40,3	39,2	16,6	17,7	15,8	20,7	19,6
(Mo)	-	25,0	48,1	46,3	37,4	40,3	44,8
(Re)	49,5	15,7	9,6	14,3	13,5	11,3	8,5
Faza χ -Mo-Re (Re ₃ W)	10,2	20,1	25,6	21,7	33,2	27,7	27,1

Najwyższą zawartość roztworu stałego na bazie molibdenu (Mo) obserwujemy przy najdłuższym czasie wygrzewania. W materiale MoRe44 obserwujemy wzrost zawartości fazy χ względem wartości po redukcji z poziomu około 12% do wartości 27% po 30 godzinach wygrzewania. Wydłużenie czasu wygrzewania do 54 godzin powoduje spadek zawartości fazy χ na korzyść roztworu (Mo). W materiałach o mniejszym stężeniu renu MoRe15 obserwujemy natomiast spadek zawartości fazy χ pod wpływem wygrzewania.

Proces wygrzewania wpływa na zmniejszenie powierzchni właściwej BET proszków oraz niewielkie, na granicy niepewności pomiarowej zmniejszenie gęstości (**Tabela 3.17 i 3.18**). Zmniejszenie powierzchni właściwej może wynikać, z częściowego spiekania ziaren proszków, co sprzyja tworzeniu się porów zamkniętych, których obecność może wpływać na zmniejszenie gęstości.

Tabela 3.17 Gęstość materiałów MoRe15 i MoRe44 redukowanych w 900°C i wygrzewanych w 1150°C

Gęstość g/cm ³							
	Redukcja	wygrzewanie w 1150°C					
Czas	0	3	6	8,5	24	30	54
MoRe15	10,82	10,92	10,66	10,93	10,91	10,68	10,33
MoRe44	12,86	12,99	12,49	12,98	12,82	11,67	11,52

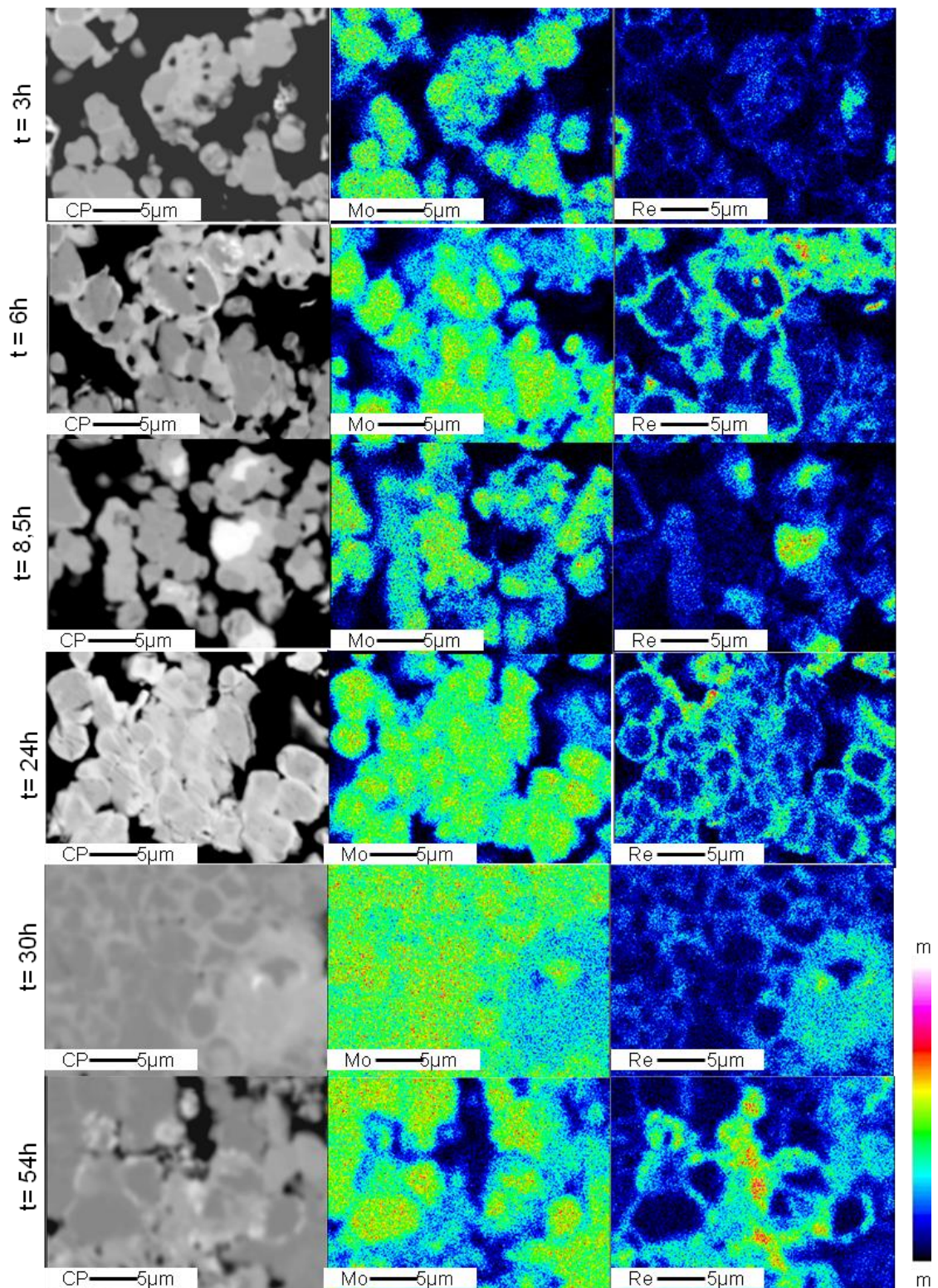
Tabela 3.18 Powierzchnia właściwa materiałów MoRe15 i MoRe44 redukowanych w 900°C i wygrzewanych w 1150°C

Powierzchnia właściwa m ² /g							
	Redukcja	Wygrzewanie w 1150°C					
Czas	0	3 h	6h	8,5h	24h	30h	54h
MoRe15	0,22	0,20	0,21	0,17	0,18	0,16	0,17
MoRe44	0,32	0,23	0,23	0,20	0,20	0,18	0,17

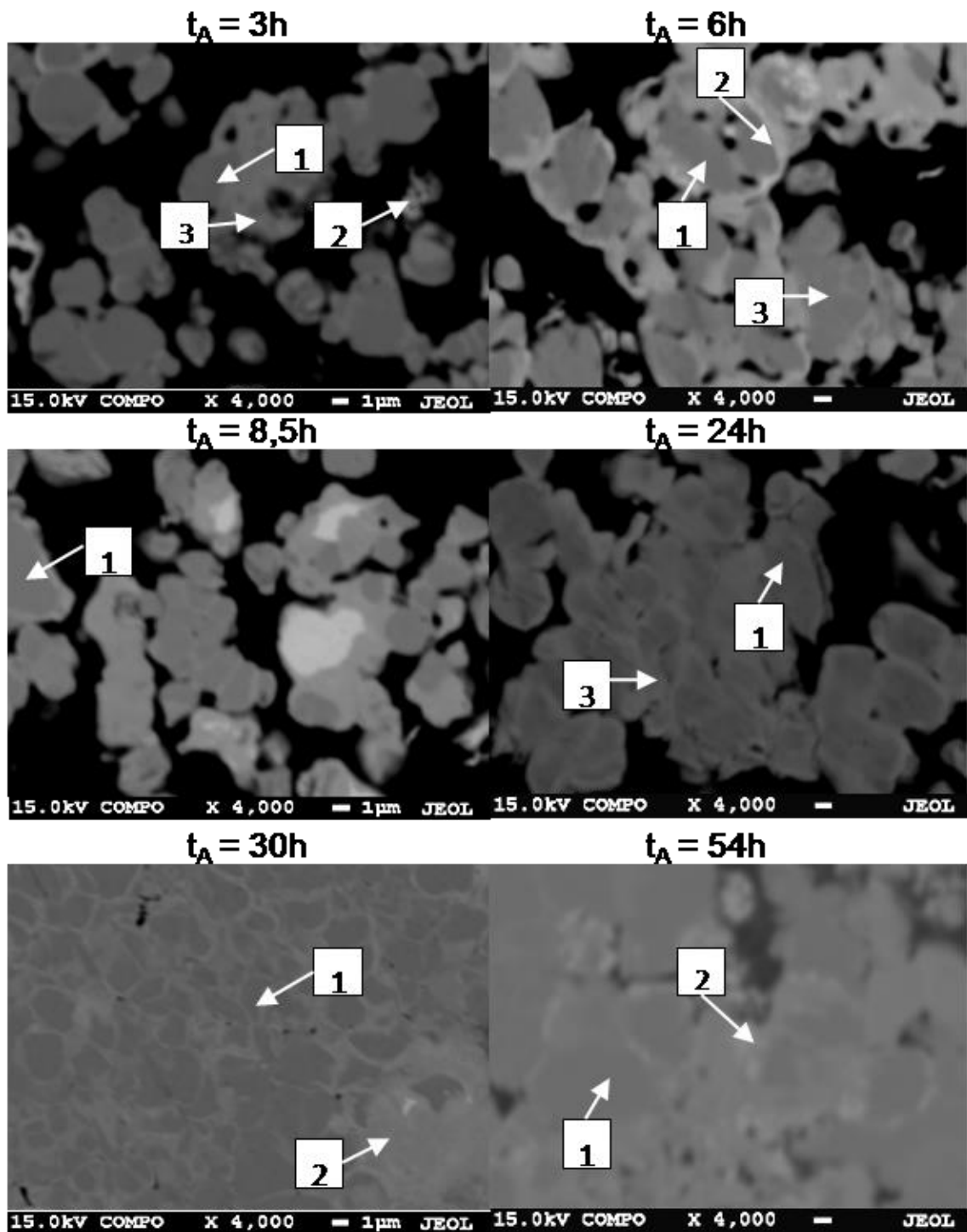
W zależności od czasu wygrzewania w mikrostrukturze proszków redukowanych w 900°C wyodrębnić można 3 charakterystyczne obszary o różnej zawartości renu (**rys. 3.32** i **rys. 3.34**).

Cząstki proszku bezpośrednio po redukcji i po procesie wygrzewania zachowują obły kształt, co jest bardzo korzystne i niezbędne w przypadku procesu natryskiwania plazmowego. Jednorodność chemiczną w mikroobszarach badano na podstawie analizy rozkładów powierzchniowych pierwiastków (**rys. 3.31**). Wyraźnie zauważalna jest relacja pomiędzy jednorodnością chemiczną w mikroobszarach, a długością czasu wygrzewania. Procentowy udział poszczególnych pierwiastków zamieszczony został w **tabeli 3.19**

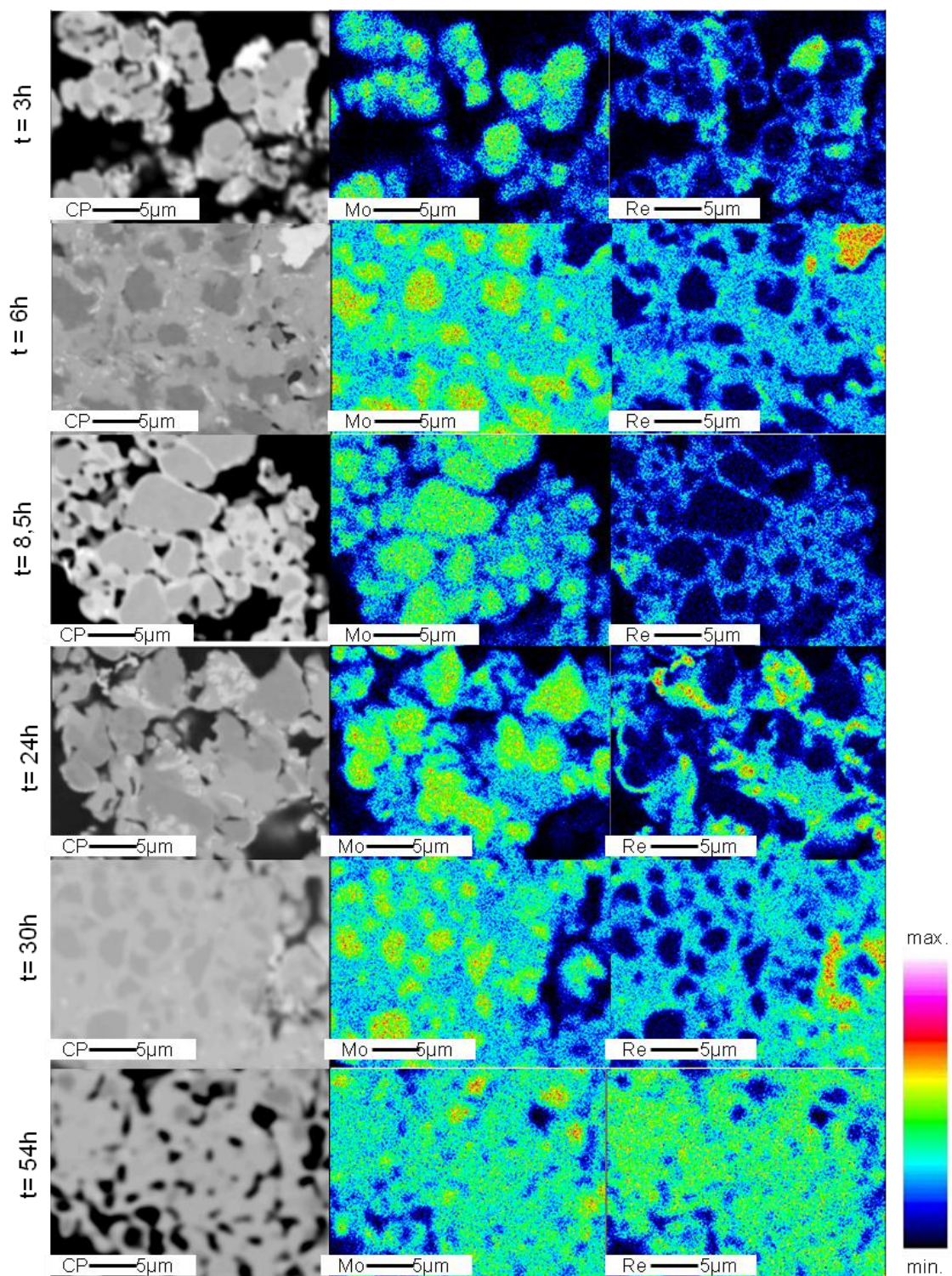
Obszary najjaśniejsze optycznie (**rys. 3.32** i **3.34** - obszar 2) zawierają wagowo najwięcej renu. Obserwujemy pojawienie się również obszarów o mieszanym składzie molibdenowo-renowym (**rys. 3.33** i **3.35** - obszar 3) zawierające około 30 % renu i ciemny obszar bogaty w molibden (**rys. 3.33** i **3.35** - obszar 1).



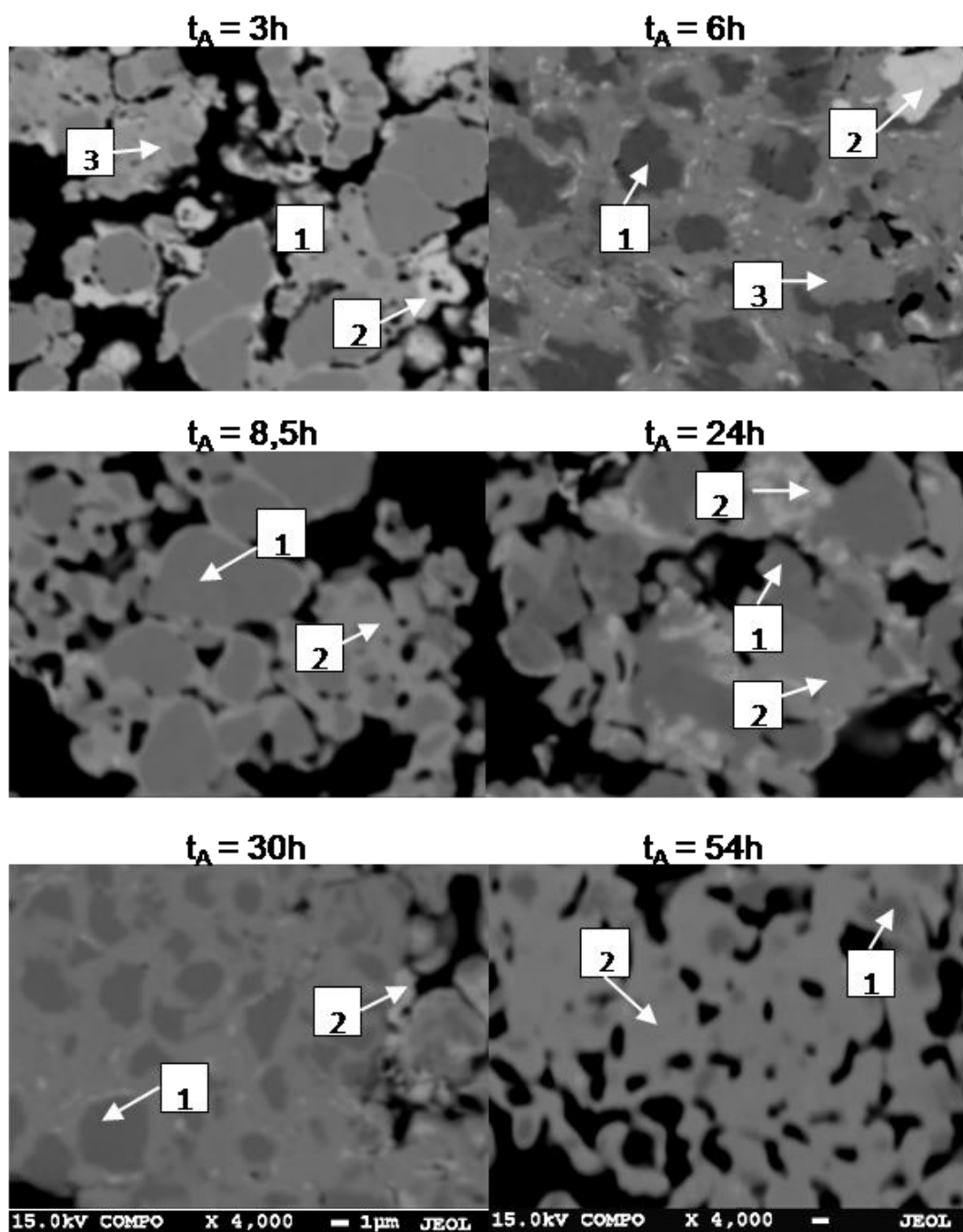
Rys. 3-31 MoRe15 Mapy rozkładu pierwiastków, pow. 4000x zredukowane 900 °C/1h w zależności od czasu wygrzewania.



Rys. 3-32 Obraz kompozycyjny stopu MoRe15 po procesie redukcji 900°C w zależności od czasu wygrzewania-analizy ilościowe.



Rys. 3-33 MoRe44 - mapy rozkładu pierwiastków, pow. 4000x a) redukowane 900 °C w zależności od czasu wygrzewania.

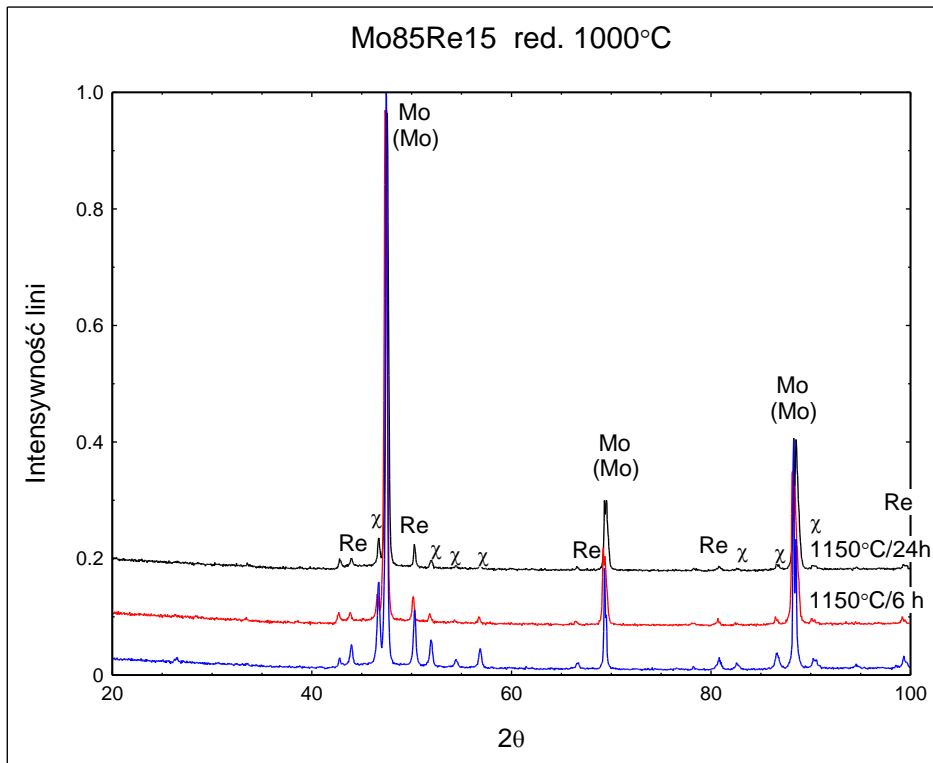


Rys. 3-34 Obraz kompozycyjny stopu MoRe44 po procesie redukcji 900°C w zależności od czasu wygrzewania-analizy ilościowe.

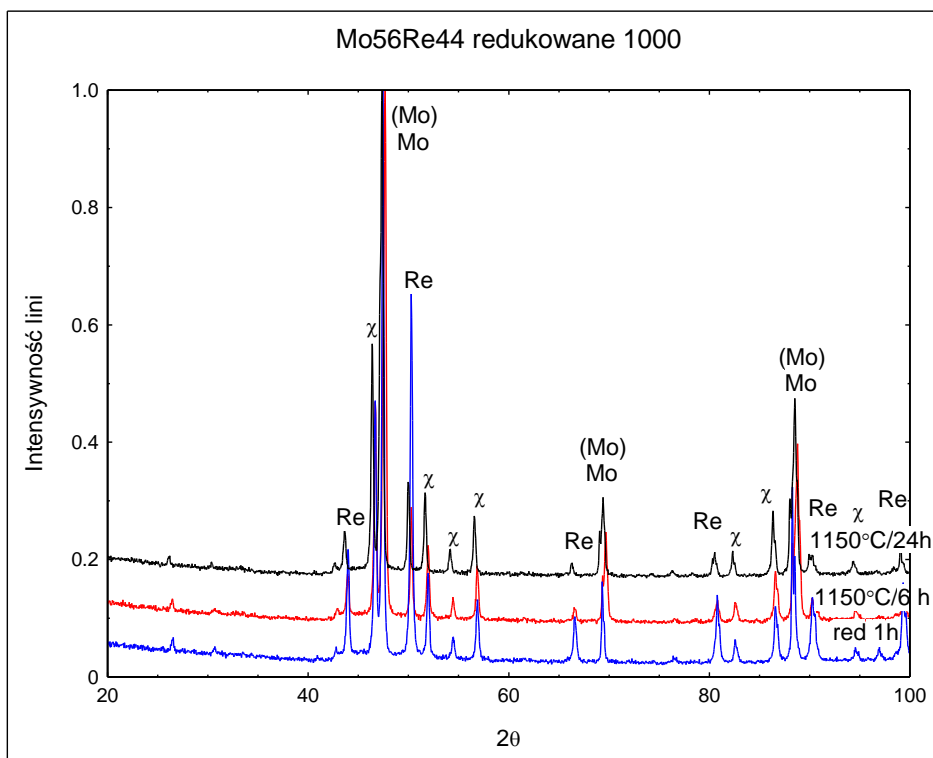
Podobne zmiany w składzie fazowym obserwujemy dla materiałów wytwarzanych poprzez redukcję w 1000°C i dodatkowo wygrzewanych (rys. 3-36 i 3-37). Obserwujemy pojawienie się roztworu stałego (Mo), zanikanie fazy Re i Mo. W przypadku materiału o mniejszym udziale Re również obserwujemy spadek zawartości fazy międzymetalicznej χ , natomiast w przypadku materiału MoRe44 zawartość fazy χ nie ulega istotnej zmianie (Tabela 3.20).

Tabela 3.19 Skład chemiczny w mikroobszarach materiałów MoRe15 i MoRe44 Re redukowanych 900 w zależności od czasu wygrzewania(obszary zaznaczone na rysunku 28 i 30)

Materiał		3h		6h		8,5h		24h		30h		54h	
		Mo %wag.	Re %wag.	Mo %wag.	Re %wag.	Mo %wag.	Re %wag.	Mo %wag.	Re %wag.	Mo %wag.	Re %wag.	Mo %wag.	Re %wag.
MoRe15	Obszar 1	100	-	99,5	0,5	99,6	0,4	99,6	0,4	99,8	0,2	94,5	3,5
	Obszar 2	14,7	85,3	57,3	42,3	2,3	97,7	75,6	24,3	66,5	33,6	15,1	84,9
	Obszar 3	68,6	31,4	70,3	29,6	74,9	25,1	-	-	-	-	62,1	37,9
MoRe44	Obszar 1	100	-	99,3	0,7	100	-	100	-	99,6	0,5	99,3	0,7
	Obszar 2	9,5	91,5	11,2	88,8	14,6	85,4	24,0	76,0	14,0	86,0	61,2	38,8
	Obszar 3	70,1	29,9	61,4	38,6	61,4	38,6	60,7	39,3	62,1	37,9	-	-



Rys. 3-35 Dyfraktogramy rentgenowskie proszków MoRe15 po procesie redukcji w 1000°C w zależności od czasu wygrzewania



Rys. 3-36 Dyfraktogramy rentgenowskie proszków MoRe44 po procesie redukcji w 1000°C w zależności od czasu wygrzewania

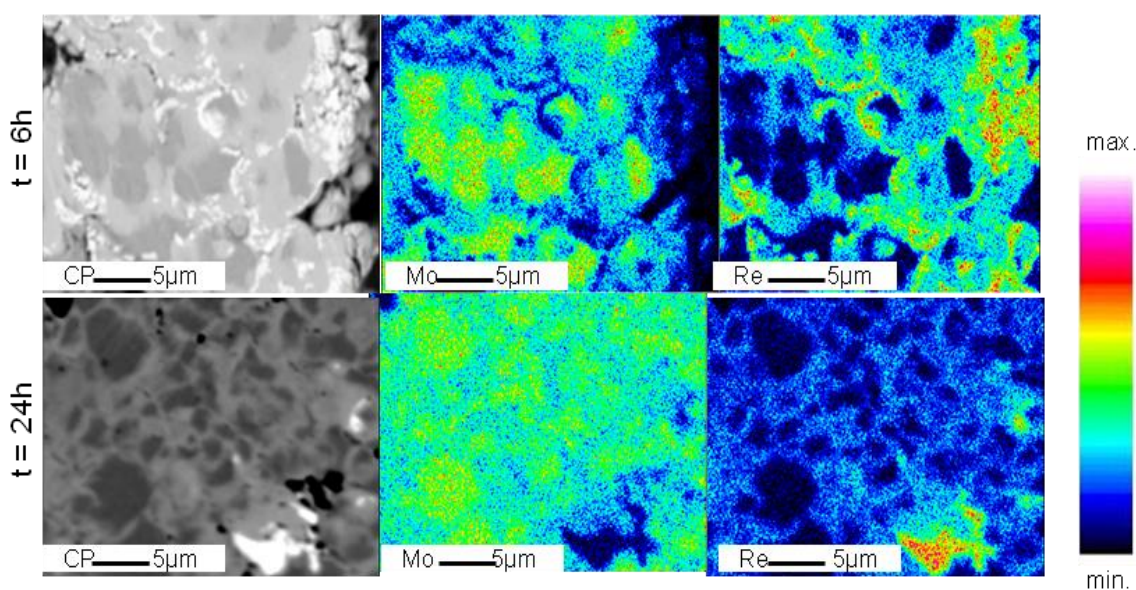
Tabela 3.20 Ilościowy skład fazowy materiałów MoRe15 i MoRe44 redukowanych w 1000°C i wygrzewanych w 1150°C

Faza	MoRe15			MoRe44		
	Redukcja	Wygrzewanie		Redukcja	Wygrzewanie	
	1h	6h	24h	1h	6h	24h
Molibden	72,9	71,6	65,7	37,9	24,7	24,3
(Mo)	-	19,2	24,7	-	38	38,4
Ren	10	-	-	36,3	-	-
(Re)		4,1	3,5	-	12,8	11,7
Faza χ Mo-Re (Re₃W)	17,1	5,1	6,1	25,9	24,5	25,5

Podobnie jak w przypadku omawianych wcześniej materiałów obserwujemy niewielki spadek powierzchni właściwej BET po procesie wygrzewania (**Tabela 3.21**).

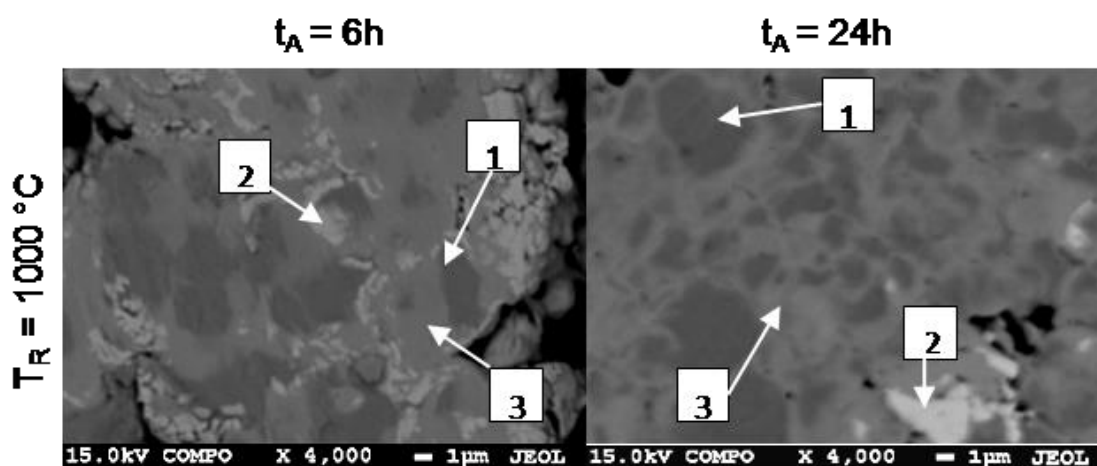
Tabela 3.21 Gęstość i powierzchnia właściwa materiałów MoRe15 i MoRe44 redukowanych w 1000°C i wygrzewanych w 1150°C

Materiał	Wielkość	Red. 1000°C	Wygrzewanie 1150°C	
		1h	6h	24h
MoRe15	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	0,19	0,19	0,18
	Gęstość [g/cm ³]	10,84	10,82	10,80
MoRe44	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	0,34	0,24	0,20
	Gęstość [g/cm ³]	12,83	12,46	12,76

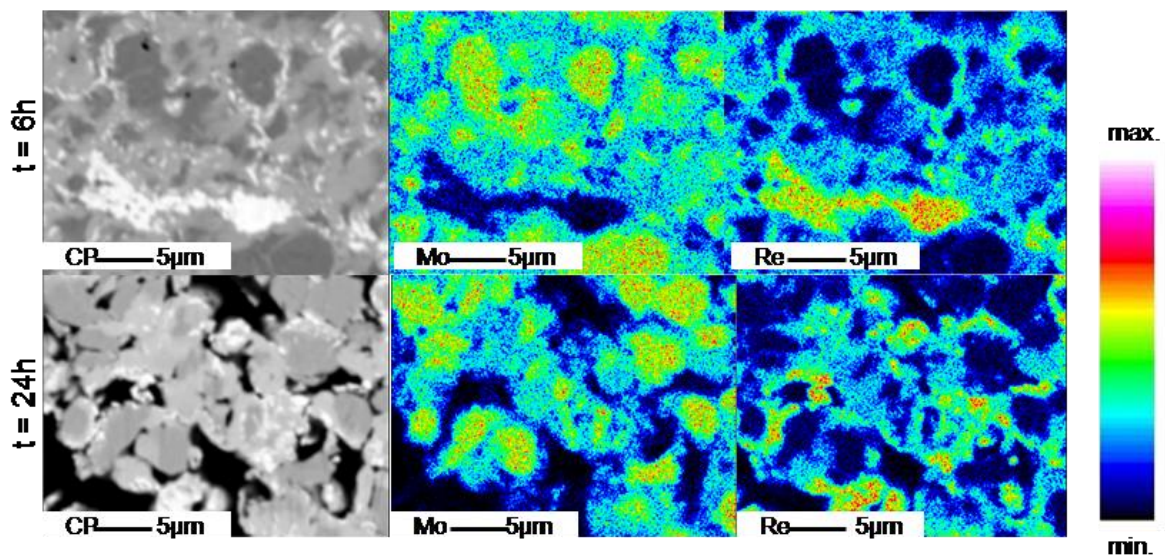


Rys. 3-37 MoRe15 Mapy rozkładu pierwiastków, pow. 4000x a) redukowane 1000 °C/1h, b) wygrzewane 1150°C/6h, c) wygrzewane 1150°C/24h.

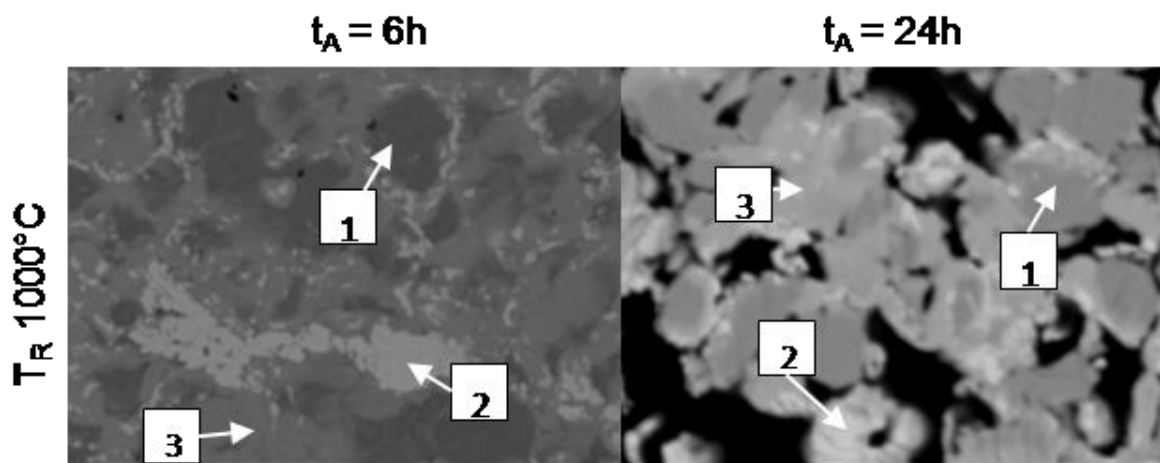
Z uzyskanych wyników obserwacji struktur oraz analizy chemicznej wykonanej dla proszków redukowanych w temperaturze 1000°C i wygrzewanych w temperaturze 1150°C również możemy wyodrębnić 3 obszary (rys. 3.37 i 3.39). Ich skład chemiczny zależy od czasu wyżarzania. W skład najciemniejszego obszaru oznaczonego jako 1 (rys. 3.38 i 3.40, Tabela 3.22) wchodzi Mo, zawartość jego waha się na poziomie 99%. W najjaśniejszych obszarach, (obszary nr 2) wraz ze wzrostem czasu wyżarzania, zawartość renu zmniejsza się z 83% do 75% dla próbek wyżarzanych odpowiednio przez 6 i 24 godziny dla składu o mniejszej zawartości renu. W obszarze pośrednim trend zmian składu jest podobny - zawartość molibdenu wzrasta z 63 % po 6h do 80 % po 24h. Inaczej jest dla większej zawartości renu obszar pośredni ulega niewielkiemu wzrostowi



Rys. 3-38 Obraz kompozycyjny stopu MoRe15 po procesie redukcji 1000°C w zależności od czasu wygrzewania-analیزی ilościowe.



Rys. 3-39 MoRe44. Mapy rozkładu pierwiastków, pow. 4000x redukowane 1000 °C wygrzewane 1150°C przez 6h i24h



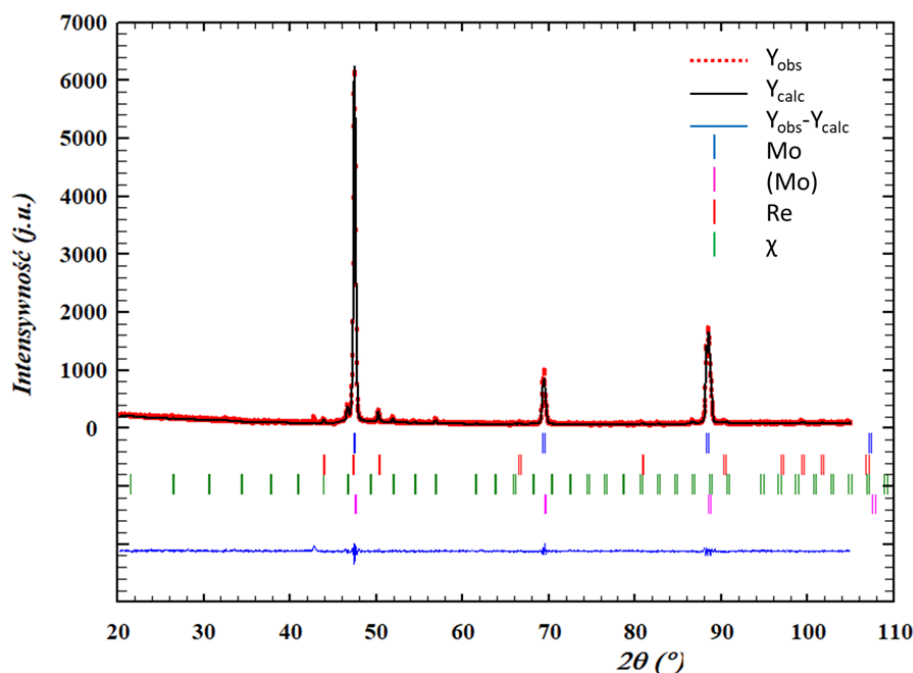
Rys. 3-40 Obraz kompozycyjny stopu MoRe44 po procesie redukcji 1000°C w zależności od czasu wygrzewania-analizy ilościowe.

Tabela 3.22 Skład chemiczny w mikroobszarach materiałów MoRe15 i MoRe44 redukowanych 1000°C w zależności od czasu wygrzewania (obszary zaznaczone na **rys. 3.39** i **3.41**)

Materiał		6 godzin		24 godziny	
		Mo, % wag.	Re, % wag.	Mo, % wag.	Re, % wag.
MoRe15	Obszar 1	99,7	0,3	99,6	0,4
	Obszar 2	16,5	83,5	25,0	75,0
	Obszar 3	60,4	39,6	80,7	11,6
MoRe44	Obszar 1	99,5	0,5	99,5	0,4
	Obszar 2	2,4	97,6	18,5	81,5
	Obszar 3	60,2	39,8	65,4	34,6

Udokładnianie parametrów struktury krystalicznej poszczególnych faz wchodzących w skład badanych materiałów przeprowadzono w oparciu o metodę Rietvelda przy użyciu oprogramowania FullProf. Obliczenia wykonano przy następujących założeniach: grupa przestrzenna 229 Im-3m parametr sieciowy $a=3,1473$ funkcja kształtu linii pseudo Voight [73]. Przykładowy wykres z udokładniania struktury zamieszczono na **rys 3.42**

W **tabeli 3.23** zebrano dane krystalograficzne uzyskane w ramach udokładniania struktury. Zebrane porównawczo wyniki dotyczące objętości komórki elementarnej Mo i roztworu stałego (Mo) pokazują że obróbka termiczna powoduje zmianę stałej sieciowej a tym samym świadczy o tworzeniu się roztworu stałego na bazie molibdenu.



Rys. 3-41 Dyfraktogram rentgenowski po udokładnieniu struktury metodą Ritvelda dla MoRe15 redukowanego w 900 °C i wygrzewanego przez 54 godziny.

Tabela 3.23 Parametry struktury krystalicznej po udokładnieniu metodą Ritvelda.

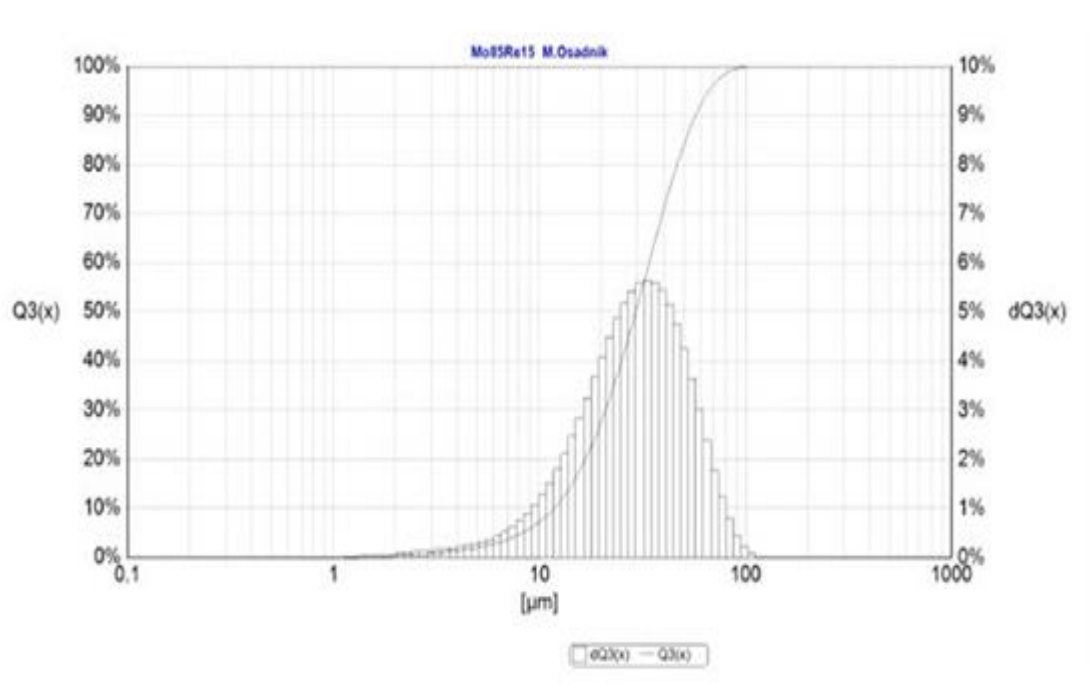
MoRe15 $T_R=900^\circ\text{C}$ i wygrzewane $T_w=1150^\circ\text{C}$				
	Mo		(Mo)	
Czas wygrzewania	a (Å)	V a	a (Å)	V a
0	3,1470	31,1670	3,1388	30,9236
3	3,1470	31,1652	3,1340	30,7816
6	3,1470	31,1676	3,1340	30,7826
8,5	3,1465	31,1532	3,1346	30,8006
24	3,1447	31,0987	3,1317	30,7157
30	3,1439	31,0741	3,1317	30,7137
54	3,1427	31,0380	3,1319	30,7188

3.2.3 Charakterystyka właściwości technologicznych proszków wytworzonych metodą fizykochemiczną przeznaczonych do natrysku

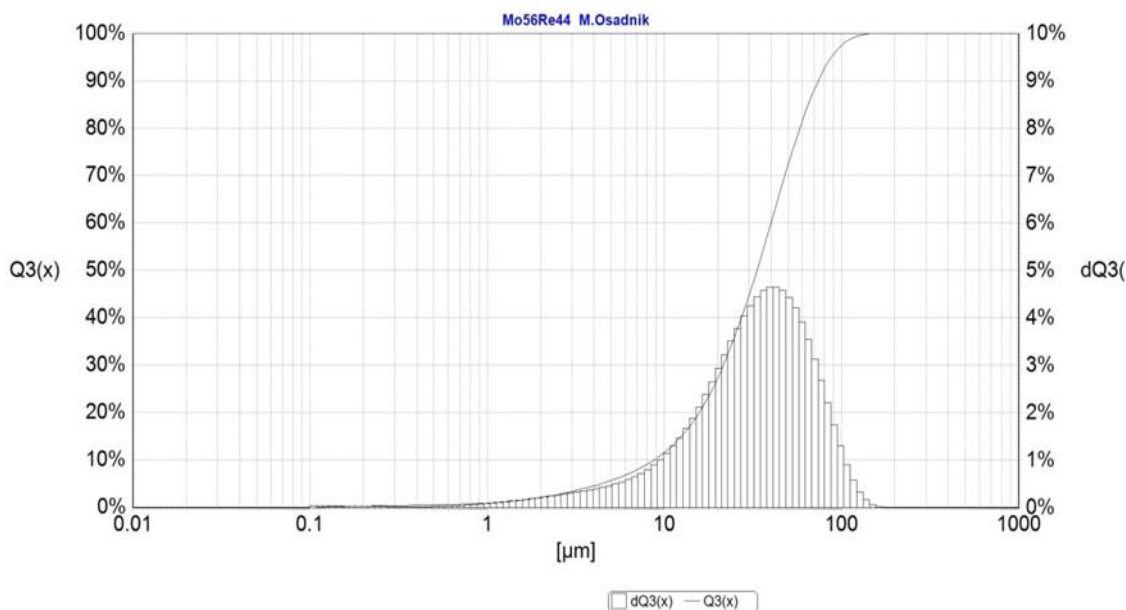
Proszki stosowane w procesie natrysku plazmowego powinny charakteryzować się odpowiednią zdolnością płynięcia i sypkością. Kształt i wielkość cząstek odgrywa istotną rolę w czasie transportu proszku do strumienia plazmy. Morfologia ma decydujący wpływ na właściwości technologiczne związane z procesem natryskiwania cieplnego tj. sypkość, gęstość nasypowa. Proszki wytwarzane metodą fizykochemiczną zachowują sferyczny kształt a rozkład ich wielkości zbliżony jest do monomodalnego. W związku z tym charakteryzują się one dobrymi właściwościami technologicznymi co znalazło odzwierciedlenie w jakościowej ocenie jaką jest zachowanie się proszku podczas natrysku plazmowego. Kształt proszku sprzyjał prawidłowemu transportowi proszku z podajnika do dyszy pistoletu. Zestawienie uzyskanych wyników charakteryzujących właściwości technologiczne przedstawiono w Tabeli 3.24 i na rys. 3.43 i 3.44.

Tabela 3.24 Wyniki badań własności technologicznych analizowanych proszków przeznaczonych do natrysku cieplnego

Parametr technologiczny	MoRe15	MoRe44
Gęstość g/cm ³	10,82	12,86
Powierzchnia właściwa m ² /g	0,22	0,32
Gęstość nasypowa g/cm ³	1,12	1,34
Sypkość s/50g	32	34
Zachowanie podczas natrysku	b. dobre	b. dobre
Średnia wielkość ziarna μm	29,4	33,3



Rys. 3-42 Rozkład wielkości cząstek proszku MoRe15



Rys. 3-43 Rozkład wielkości cząstek proszku MoRe44

3.2.4 Podsumowanie

W powyższym rozdziale zaprezentowano badania dotyczące wpływu obróbki cieplnej na skład fazowy i mikrostrukturę wytworzonych dwoma sposobami mieszanek proszkowych na bazie molibdenu. Zamieszczone zostały także wyniki badań parametrów technologicznych, decydujących o przydatności proszków do procesu natryskiwania plazmowego.

W przypadku proszków wytworzonych metodą mechanicznej syntezy, na podstawie wyników rentgenowskiej analizy fazowej możemy zaobserwować powstanie, oprócz roztworu stałego na bazie molibdenu, niekorzystnej fazy międzymetalicznej σ . Jej zawartość po 24 godzinach wygrzewania w temperaturze 1150 °C, w przypadku mieszanek proszkowych MoRe15, wynosi około 5 %wag, a przy większej zawartości renu (MoRe44) ilość jej wzrosła do około 40 %wag. Fakt ten potwierdzają również badania mikrostrukturalne, ilościowa mikroanaliza rentgenowska wykazała obszary optycznie jaśniejsze o zwiększonej koncentracji renu oraz obszary ciemniejsze bogate w molibden.

Uzyskana po procesie mechanicznej syntezy struktura płatkowa proszków oraz zanieczyszczenie próbek żelazem pochodzącym od mielników zadecydowały, że na tym etapie zakończono badania tego wariantu technologicznego wytwarzania materiału

powłokotwórczego na bazie molibdenu. Kształt proszków otrzymywanych tą metodą bez wprowadzenia dodatkowych operacji takich jak np. granulacja, czyni je nieprzydatnym do procesu natryskiwania cieplnego.

Analiza dyfraktogramów rentgenowskich mieszanek proszkowych wytworzonych metodą fizykochemiczną redukcji soli renu wykazała wpływ operacji wygrzewania na jej skład zarówno jakościowy jak i ilościowy. Obserwujemy pojawienie się roztworu stałego na bazie molibdenu oraz spadek zawartości fazy metalicznego Mo oraz Re zarówno w mieszkach o małej zawartości renu jak i również dla tych o większej zawartości. Obliczenia parametrów struktury krystalicznej przeprowadzone w oparciu o metodę Ritvelda pokazują, że następuje zmiana stałej sieciowej, co sugeruje o powstawaniu roztworu stałego na bazie molibdenu.

Badania mikrostrukturalne potwierdzają wyniki analiz fazowych. W mikrostrukturze badanych materiałów widoczne są obszary o mieszanym, składzie molibdenowo-renowym. Na podstawie map rozkładu pierwiastków możemy stwierdzić zauważalną relację pomiędzy jednorodnością chemiczną a długością czasu wygrzewania. Proces wygrzewania wpływa na ujednorodnienie materiałów. Wpływ obróbki cieplnej możemy również zanotować na przykładzie pomiarów powierzchni właściwej i gęstości. Zmniejszenie się wartości powierzchni może wynikać z częściowego spiekania się ziaren proszku. Mniejsza powierzchnia właściwa sprzyja również sypkości proszku, która jest kluczowym parametrem podczas natrysku cieplnego.

Uwzględniając efekty ekonomiczne i skład otrzymanych materiałów (w szczególności zawartość fazy χ) do procesu natryskiwania wytypowane zostały stopy zredukowane w temperaturze 900°C/1h oraz te poddane obróbce cieplnej w czasie 24 godzin. Proszki te charakteryzowały się najlepszymi własnościami technologicznymi z punktu widzenia przydatności do procesu natrysku cieplnego.

3.3 Powłoki Mo-Re natryskiwane cieplnie metodą APS

Z proszków wytworzonych wg opracowanej procedury, opartej na metodzie łączenia renu z molibdenem na drodze redukcji soli renu, wytworzono warstwy w procesie natryskiwania plazmowego. Do procesu natrysku plazmowego wytypowano proszki zredukowane w 900°C/1h. W celu porównania wpływu operacji wygrzewania na skład fazowy i mikrostrukturę, powłoki molibdenowo-renowe wytworzono w dwóch wariantach

technologicznych. Pierwszy wariant obejmował wytworzenie powłoki z proszków bezpośrednio po procesie redukcji, a drugi po redukcji i operacji wygrzewania w temperaturze 1150°C w czasie 24 godzin.

Dla wytwarzanych warstw przeprowadzono następujące badania:

- badanie składu fazowego warstwy;
- badanie ciągłości połączenia warstwa metaliczna/ceramiczna metodami mikroskopii skaningowej;
- badanie jednorodności chemicznej warstw techniką mikroanalizy rentgenowskiej z wykorzystaniem rentgenowskich map rozkładu pierwiastków;
- badania mikrotwardości.

Proces natryskiwania wykonano na powierzchni kształtek ceramicznych (przygotowanych w ramach projektu PBS o numerze PBS1/B5/3/2012 o akronimie MOCER). Przed procesem natryskiwania powierzchnia kształtek poddana została obróbce ścierno-strumieniowej. Wielkość uziarnienia ścierniwa dobierano tak, aby zapewnić odpowiednią chropowatość powierzchni, jednocześnie jej nie uszkadzając. Proces obróbki prowadzono w kabinie inżektorowej KI-900. Powierzchnie kształtek po procesie obróbki dodatkowo odtłuszczano. Proces natryskiwania prowadzono zautomatyzowanym zestawem plazmowym AP-50 firmy Flame Spray Technologies, współpracującym z palnikiem F4 oraz podajnikiem proszku PF 50. Jako gazów plazmotwórczych użyto mieszanki argonu z wodorem. Zastosowane parametry procesu natryskiwania przedstawiono w **tabeli 3.25**. W procesie natryskiwania użyto kompaktowy manipulator "przedmiot-narzędzie" konstrukcji IMN.

W wyniku natryskiwania cieplnego otrzymano warstwy jednorodne, a granica połączenia pomiędzy tworzywem cermetalicznym, a warstwą jest ciągła. Przeprowadzona ocena metalograficzna wykazała dobrą jakość połączenia pomiędzy tworzywem cermetalicznym a wytworzoną warstwą, Grubość wytworzonych warstw waha się od 100 do 200 μm w zależności od ilości przeprowadzonych cykli. Dyfrakcje rentgenowskie, charakteryzujące skład fazowy warstw wykonanych z proszków MoRe15, MoRe44 po operacji redukcji oraz redukcji i obróbce cieplnej przedstawiono odpowiednio na **rys 3.45** i **3.46**.

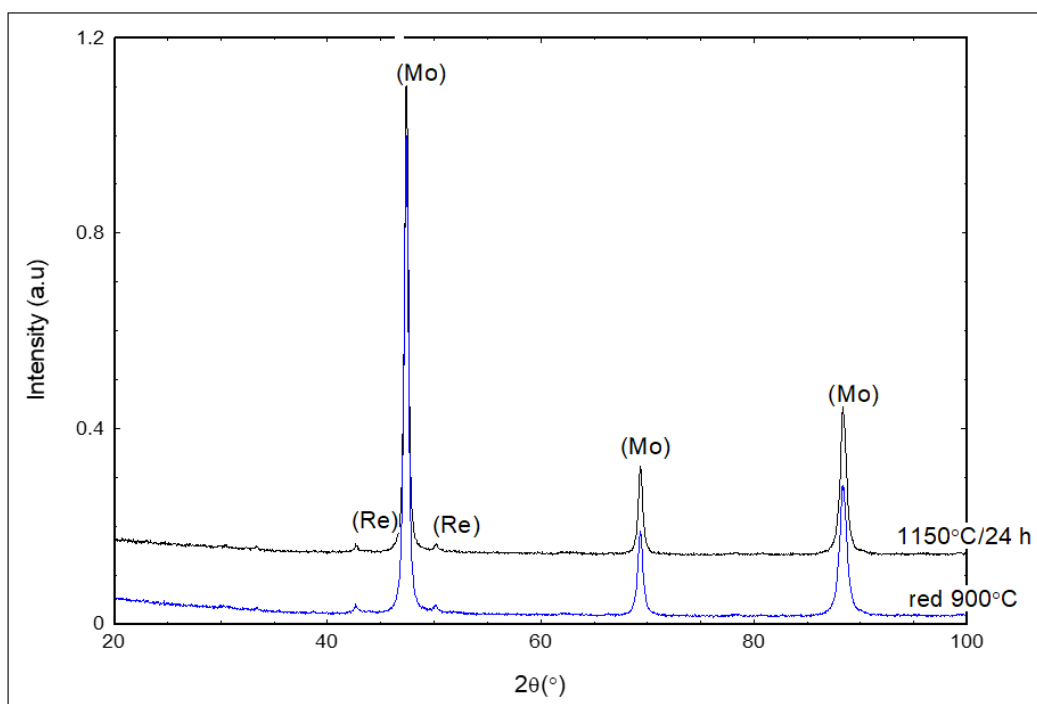
Tabela 3.25 Parametry energetyczno-geometryczne stosowane w przypadku wytwarzania warstw z proszków stopowych na bazie Mo zawierających 15 i 44 % renu

Lp.	Parametry energetyczne procesu		Parametry geometryczne	
	1.	Przepływ gazu plazmotwórczego wodoru	10L/min.	Prędkość obrotowa
2.	Przepływ gazu plazmotwórczego argonu	47L/min.	Prędkość przesuwu	0,028 m/s
3.	Przepływ gazu nośnego	4L/min.	Odległość dysza palnika-powierzchnia kształtki	120mm
4.	Natężenie prądu	650 A	Ilość cykli	2-4

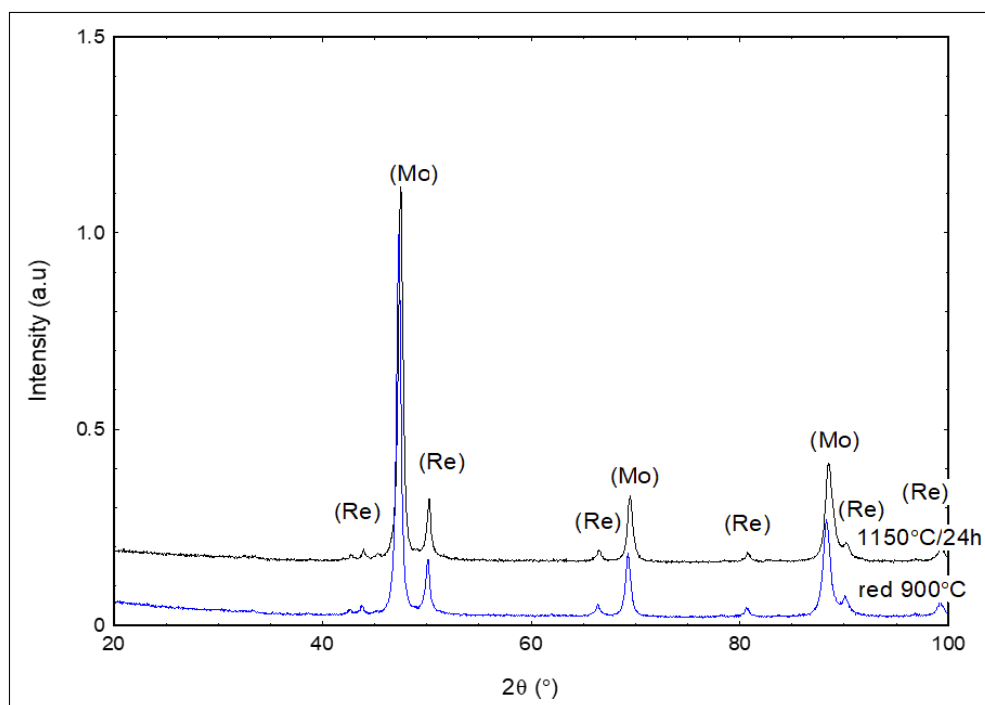
Badania XRD wykazały, że w skład fazowy warstw wykonanych z proszku stopowego o mniejszej zawartości Re, wytwarzanych zarówno z proszku bezpośrednio po redukcji oraz z proszku po redukcji i wygrzewaniu, wchodzi głównie roztwór stały na bazie molibdenu (Mo) i niewielka ilość roztworu stałego na bazie renu (Re). W składzie fazowym warstw o większej zawartości Re, wytwarzanych z proszków (po wygrzewaniu i bez wygrzewania) wchodzi również: roztwór stały na bazie molibdenu (Mo), roztwór stały na bazie renu (Re). Nie zaobserwowano istotnych różnic ilościowych w składzie fazowym pomiędzy warstwami wytwarzanymi z proszków bezpośrednio po redukcji i proszków po redukcji i wygrzewaniu (**tabela 3.26**).

Tabela 3.26 Ilościowy skład fazowy warstwy wytworzonej z proszków po procesie redukcji i obróbce cieplnej.

Warstwa	t_A, h					
	0			24		
	Mo	(Mo)	(Re)	Mo	(Mo)	(Re)
MoRe15	3.3	96.0	0.7	1.4	97.8	0.8
MoRe44	5.4	85.3	9.3	3.7	88.9	6.4



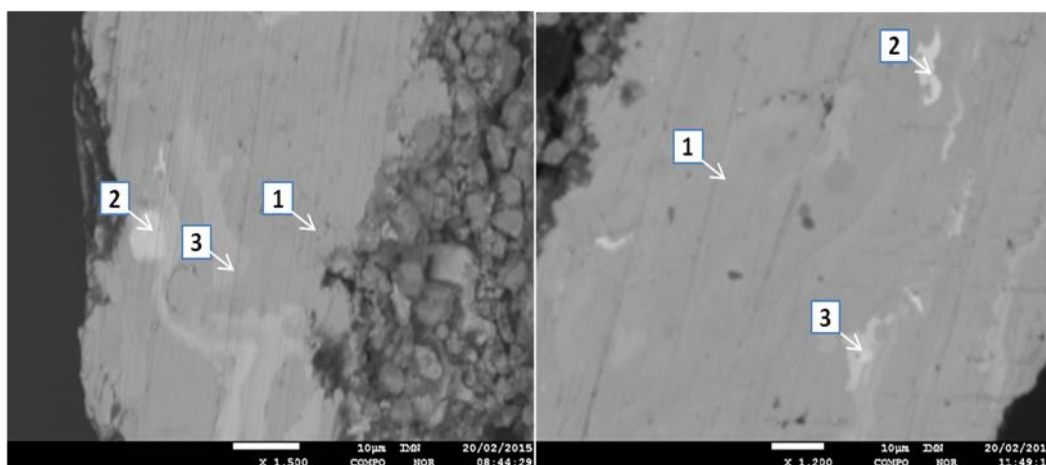
Rys. 3-44 Dyfraktogramy rentgenowskie warstwy wykonanej z proszków MoRe15 po operacji redukcji oraz redukcji i obróbce cieplnej.



Rys. 3-45 Dyfraktogramy rentgenowskie warstwy wykonanej z proszków MoRe44 po operacji redukcji oraz redukcji i obróbce cieplnej

Celem oceny jakości połączenia warstwa – podłoże ceramiczne po procesie natryskiwania plazmowego, przeprowadzono badania mikrostruktury przekrojów poprzecznych warstw, dokonano analizy składu chemicznego oraz wykonano analizy punktowe.

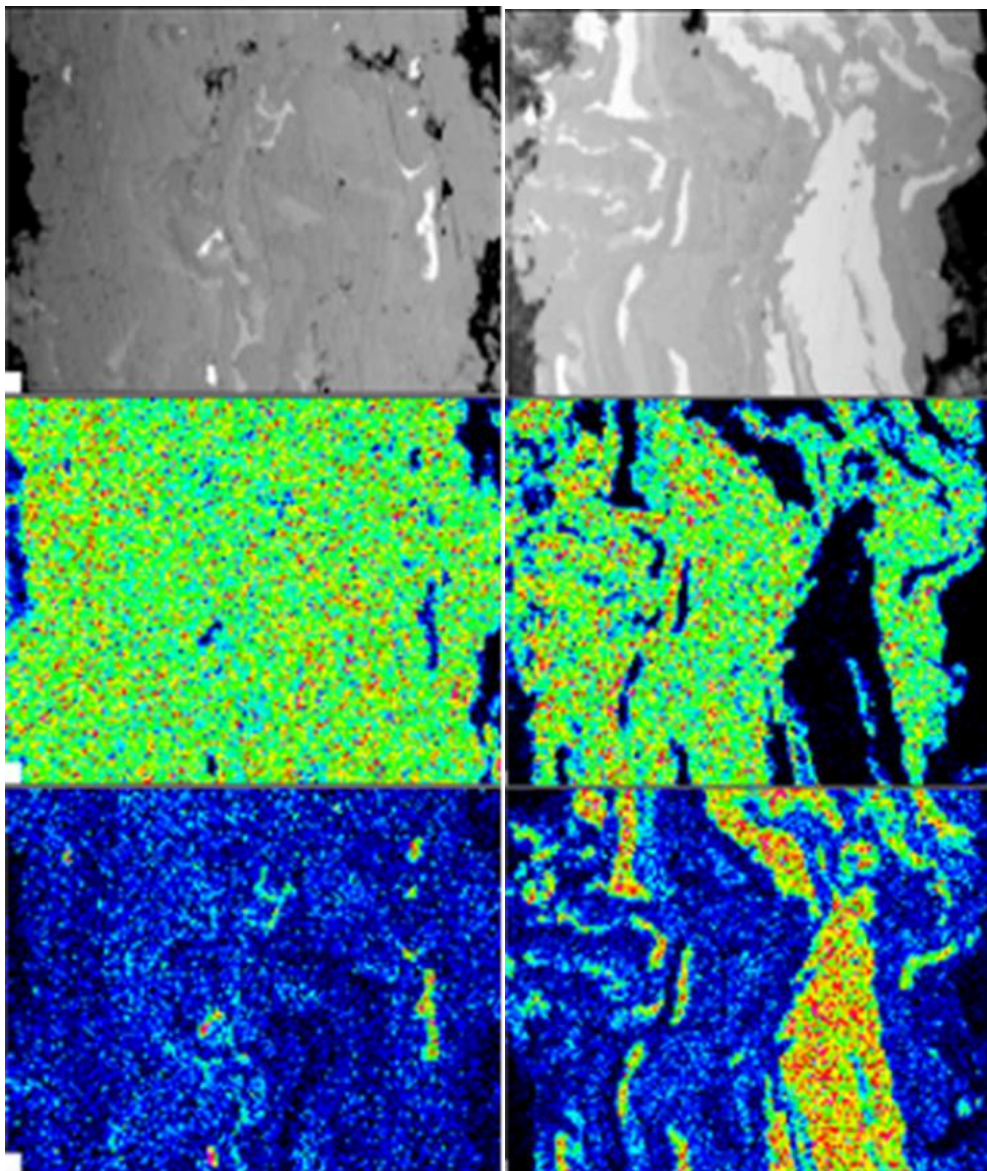
Analiza mikrostruktur przekrojów poprzecznych próbek (**rys. 3.47** i **3.48**) wykazała, że warstwy natryskiwane plazmowo były ciągłe i zapewniały całkowite pokrycie podłoża ceramicznego. Stwierdzono również, że warstwy wykonane z proszku MoRe15 bezpośrednio po redukcji, a także po redukcji i wygrzewaniu są jednorodne z nielicznymi obszarami bogatymi w ren. Obszary te można podzielić na dwie grupy: te o blisko stu procentowej zawartości renu (**rys. 3.47, pkt. 2**) i drugie o zawartości renu rzędu 30-45 % (**rys. 3.47, pkt. 3**). Średnia analiza wykazała, że skład chemiczny warstwy jest zbliżony do założonego (**Tab. 3.27**).



Rys. 3-46 Warstwa z proszku MoRe15 po redukcji (po lewej) i proszku po redukcji i wygrzewaniu (po prawej) wraz z analizą chemiczną punktową w mikroobszarach.

Tabela 3.27 Analiza chemiczna punktowa w mikroobszarach warstwy MoRe15 wytworzonej z proszku zredukowanego $T_R=900\text{ }^\circ\text{C}$ i wygrzewanego przez $t_A= 24\text{ h}$ (obszary zaznaczone na **rys. 3.47**)

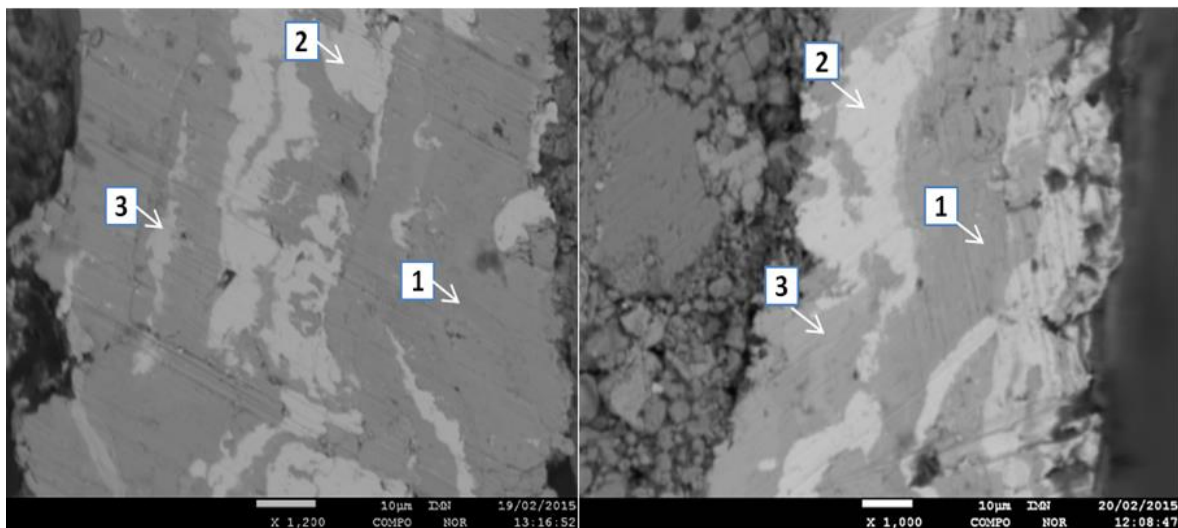
Warstwa	Analizowany obszar	t_a, h			
		0		24	
		Mo, wt.%	Re, wt.%	Mo, wt.%	Re, wt.%
MoRe15	1	87.7	12.3	84.7	15.3
	2	0.3	99.7	0	100
	3	54.6	45.4	68.5	31.5



Rys. 3-47 Mikrostruktura warstwy MoRe15 na podłożu cermetalicznym b) rentgenowskie mapy rozkładu pierwiastków (pow. 600x)

W mikrostrukturze warstw o wyższej zawartości renu MoRe44 (**rys. 3.49, Tab. 3.28**) wykonanych z proszku po redukcji oraz po redukcji i wygrzewaniu, widoczne są obszary o zróżnicowanym składzie chemicznym. Najciemniejsze optycznie obszary mają najniższą zawartość renu poniżej 16 % (**rys. 3.49, pkt. 1**). Obszary pośrednie mają skład zbliżony do założonego (**rys 3.49, pkt. 3**), a najjaśniejsze optycznie mają skład czystego renu (**rys. 3.49, pkt. 2**).

Badania wykazały, że na jakość otrzymanych powłok nie ma wpływu dodatkowa operacja wygrzewania. Uzyskano bardzo dobre połączenie podłoża z warstwą i nie zaobserwowano istotnych różnic zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym.



Rys. 3-48 Warstwa z MoRe44 proszku (po lewej) i proszku po redukcji i wygrzewaniu (po prawej) wraz z analizą chemiczną punktową w mikroobszarach.

Tabela 3.28 Analiza chemiczna punktowa w mikroobszarach warstwy MoRe44 wytworzonej z proszku redukowanego $T_R=900\text{ }^\circ\text{C}$ i wygrzewanego przez $t_A=24\text{ h}$ (obszary zaznaczone na rys. 3.48)

Warstwa	Obszar	t_a, h			
		0		24	
		Mo, wt.%	Re, wt.%	Mo, wt.%	Re, wt.%
Mo44Re	1	83.1	16.9	86.0	14.0
	2	-	100	-	100
	3	63.9	36.1	52.5	47.5

Dla wytworzonych warstw wykonano pomiary mikrotwardości metodą Vickersa za pomocą twardościomierza FM-700 firmy Future Tech. Zadane obciążenie wynosiło 500 g, dla każdej z warstw wykonano co najmniej po 5 odcisków pomiarowych. Dla warstw MoRe15 otrzymano wartości HV rzędu 400 natomiast dla warstw o wyższej zawartości renu otrzymano HV na poziomie 300. Nie zaobserwowano wpływu operacji wygrzewania proszku na wartości mikrotwardości otrzymywanych powłok

3.3.1 Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że opracowana technologia oparta na metodzie łączenia renu z molibdenem na drodze redukcji soli renu, umożliwia otrzymywanie proszków, z których mogą być wytwarzane powłoki ochronne w procesach natryskiwania cieplnego, w szczególności natryskiwania plazmowego. Przeprowadzone badania wykazały również, że na jakość otrzymywanych powłok nie ma wpływu dodatkowa

operacja wygrzewania proszków, co jest korzystne z ekonomicznego punktu widzenia (mniej operacji technologicznych). Proces natryskiwania plazmowego umożliwia wytwarzanie powłok modyfikowanych renem przy czym konieczne jest zapewnienie wysokich parametrów energetycznych procesu.

3.3.2 Krzemowanie i utlenianie wysokotemperaturowe powłok Mo-Re

Materiały dedykowane dla przemysłu szklarskiego są narażone na wyjątkowo szkodliwe warunki, takie jak wysoka temperatura, korozja, utlenianie, czy szybkie zmiany temperatury [74-75]. Największe zużycie materiałów ogniotrwałych najczęściej następuje w strefie kontaktu z stopionym szkłem. Związane to jest ze szczególnie trudnymi warunkami, jakie panują w tej strefie pieca. Niszczące działanie przepływającej masy szklanej, w połączeniu z wysoką temperaturą, powodują rozpuszczanie wyłożeń ogniotrwałych.

Molibden i jego stopy wykazuje liczne korzystne właściwości: odporność na wysokie temperatury (do 1600°C) i szok termiczny, wysoka odporność na korozję na ścieranie, wysoki moduł sprężystości, niski ciepło właściwe, dobra zwilżalność przez stopione szkło oraz chemiczna obojętność wobec tego ośrodka [76-79].

Niestety jest czynnik, które obniża potencjalne zastosowanie powłok Mo i Mo-Re w przemyśle szklarskim. Ograniczeniem tym jest ich bardzo niska odporność na utlenianie. Mo utlenia się już w 300°C w MoO_2 , następnie w temperaturze 600°C przechodzi w MoO_3 a w temperaturze 750°C ulatnia się, co powoduje gazowanie i stanowi niedopuszczalną wadę w opakowaniach szklanych. W związku z tym użycie powłok na bazie Mo i jego stopów wymaga zastosowania dodatkowego procesu obróbki powierzchni np. pokrycia ją powłoką zabezpieczającą przed utlenianiem.

Zastosowanie dodatkowych materiałów na styku narzędzie-szkło i ich dyfuzja może niekorzystnie wpływać na kolor szkła. Pokrycie molibdenu i jego stopów warstwą handlowego proszku SIBOR chroni go przed powstaniem MoO_3 . Powstałe w czasie pracy pęknięcia i pory są szczelnie wypełnione mieszaniną $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ dobrze ją uszczelniając. Można też jako warstwę ochronną zastosować MoSi_2 [80-81].

W związku z powyższym, dla poprawy odporności na utlenianie, w pracy zaproponowano proces krzemowania nowych powłok na bazie Mo-Re. Oprócz zwiększonej odporności na wysokotemperaturowe utlenianie, rozwiązanie to prowadzi również do wzrostu odporności na ścieranie, co jest istotne z punktu widzenia zabezpieczenia przed

niszczącym działaniem przepływającej masy szklanej. Omawianą poprawę można osiągnąć dzięki powstawaniu fazy MoSi_2 charakteryzującej się doskonałą odpornością na ścieranie i utlenianie do temperatury 1700°C [82-83]. Związek ten jest znany już od 1907 roku, kiedy zaczęto go stosować jako materiał powłokowy chroniący metale przed korozją spowodowaną wysoką temperaturą. Kanthal jako pierwszy stosował elementy grzejne zawierające MoSi_2 . Doskonałe właściwości tej fazy wynikają z tworzenia się samonaprawiającej się warstwy SiO_2 chroniącej materiał podłoża przed utlenianiem i korozją w wysokich temperaturach [84]. Dodatkowym atutem zastosowania krzemowania jest fakt że głównym składnikiem szkła jest krzem - dlatego powłoki bogate w Si są obojętne w przypadku kontaktu ze stopionym szkłem, w przeciwieństwie do powłok wykonanych z innych pierwiastków.

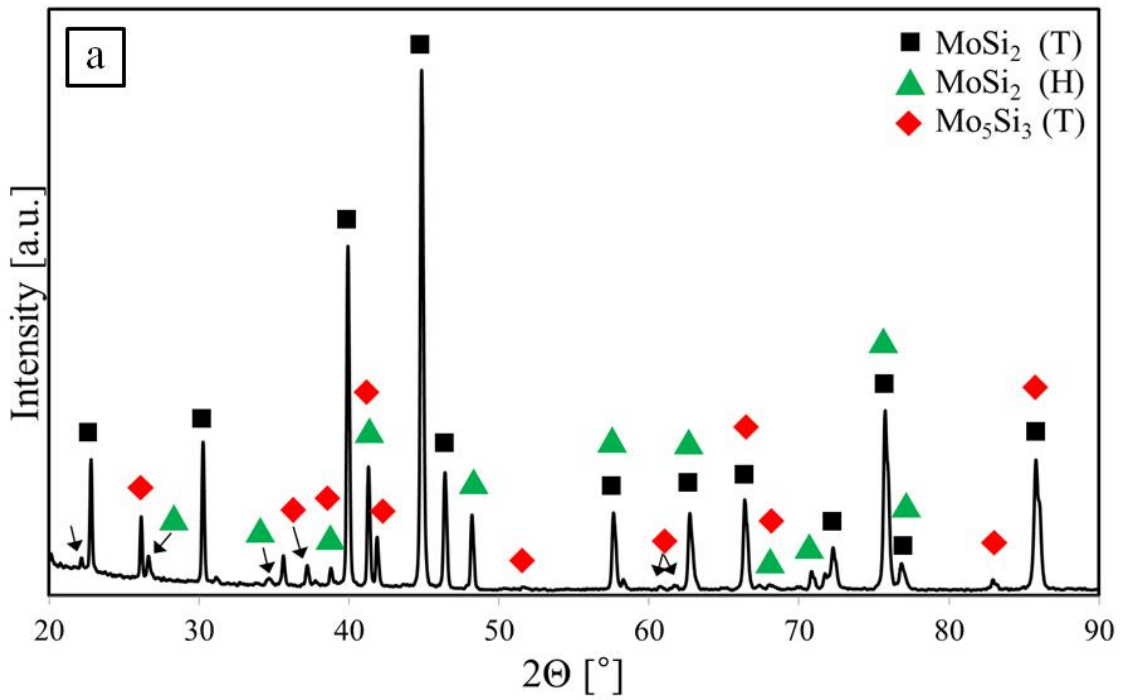
Do wytwarzania powłok ochronnych (krzemowania) wykorzystano technikę dyfuzyjnego nasycania krzemem w proszkach aktywowanych (pack cementation). Proces krzemowania prowadzono na powłokach molibdenowych oraz molibdenowo-renowych o różnej zawartości renu 15 i 44% wag. Powłoki te pokryte zostały mieszką proszkową składającą się z obojętnego wypełniacza (Al_2O_3), aktywatora chemicznego (NH_4F) oraz proszku Si. Skład chemiczny mieszanki był następujący: 22Si-2,5 NH_4F -75,5 Al_2O_3 (% wag.). Tak przygotowane próbki w zamkniętym pojemniku umieszczone zostały w piecu, w którym aktywator chemiczny generuje źródło par gazowych fluorków transportujące krzem w określonej temperaturze procesu w zakresie od 1000 do 1200°C . W naszym przypadku proces dyfuzji prowadzono w temperaturze 1050°C przez 6 godzin w atmosferze ochronnej argonu.

Analiza fazowa (**rys. 3.50**) wykazała że, dominującą fazą pokrzemowanych powłok molibdenowych jest faza MoSi_2 o strukturze tetragonalnej. Faza ta jest pożądana biorąc pod uwagę zastosowanie jej w wysokich temperaturach. Drugą fazą, charakteryzującą się mniejszą intensywnością pików, był również krzemek molibdenu, krystalizujący w strukturze heksagonalnej typu C40. Ponadto w powłoce Mo wykryto pewną ilość tetragonalnej fazy Mo_5Si_3 . Stechiometria tego związku oznacza, że wykryta faza może być zlokalizowana w niektórych strefach międzydyfuzyjnych. Doniesienia literaturowe informują o możliwości pojawienia się tej fazy Mo_5Si_3 w przypadku krzemowania powłok molibdenowych [85]

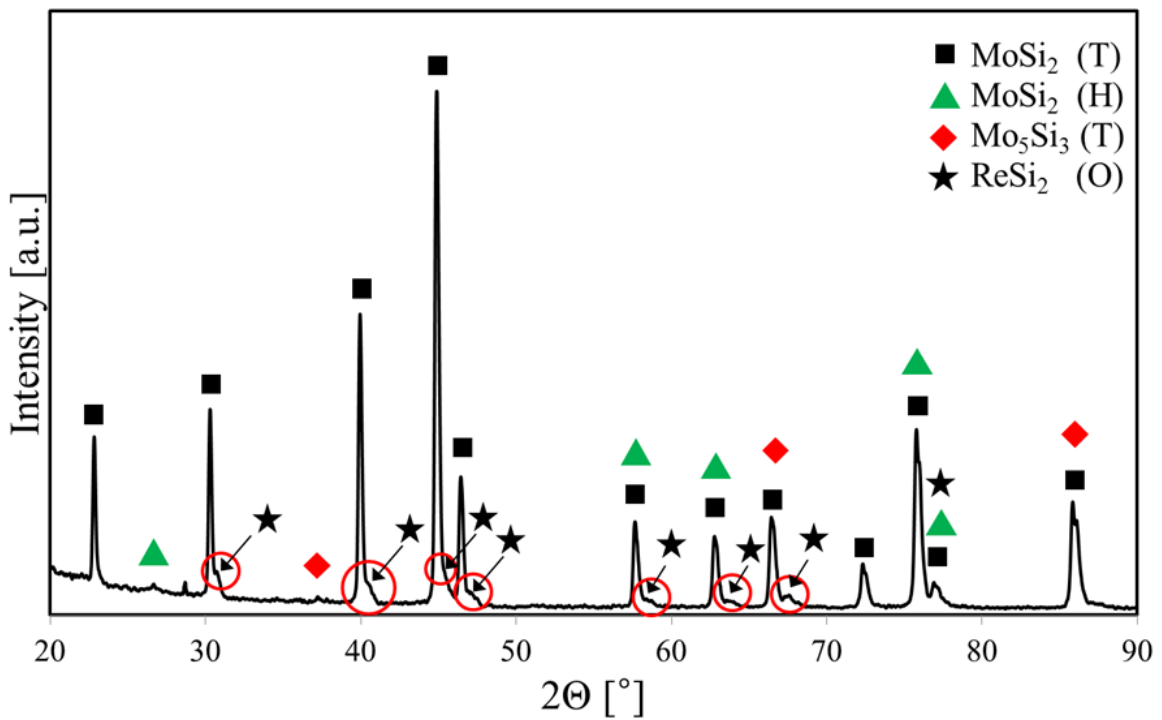
W przypadku pokrzemowanej powłoki Mo-15Re (**rys. 3.51**), podobnie jak w wcześniejszym przykładzie, analiza fazowa wykazała, że dominującą fazą jest MoSi_2 o strukturze tetragonalnej. Zarówno heksagonalna faza MoSi_2 jak również tetragonalna faza

Mo_5Si_3 również zostały wykryte, jednak intensywność pików odpowiadających tym fazom jest znacznie niższa w porównaniu z intensywnością pików odpowiadających warstwie pokrzemowanej na czystym Mo. Bardziej szczegółowa obserwacja dyfraktogramu pozwala zauważyć dodatkowe piki o niskiej intensywności, umieszczone nieco na prawo od pików odpowiadających tetragonalnej fazie MoSi_2 . Omawiane piki odpowiadają fazie ReSi_2 o strukturze rombowej. Chociaż analiza XRD wykazały obecność ReSi_2 , na podstawie danych literaturowych [86,87], stwierdzono, że stechiometria krzemku renu powinna wynosić $\text{ReSi}_{1,75}$, a nie ReSi_2 . Krzemek renu wykryto również w przypadku pokrzemowanej powłoki Mo_{44}Re (rys. 3.52). Tutaj piki były znacznie bardziej intensywne. Dominującą fazą jest w tym przypadku również MoSi_2 o strukturze tetragonalnej. Poziom heksagonalnego MoSi_2 i tetragonalnego Mo_5Si_3 był minimalny

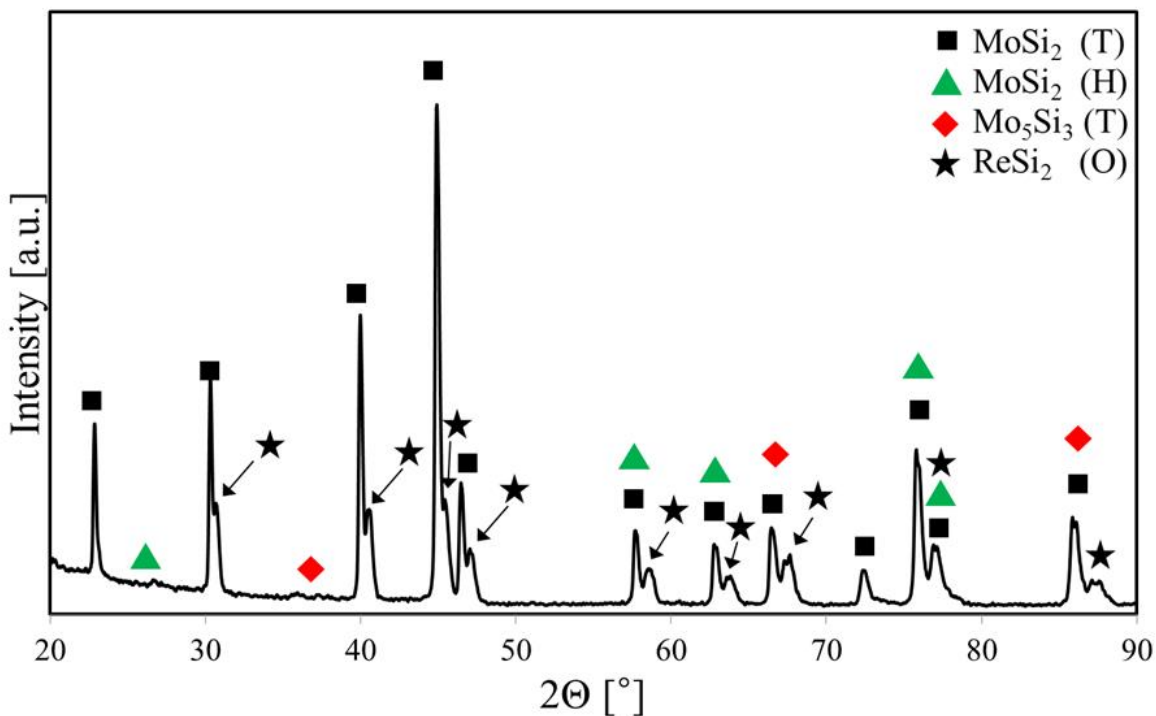
Powyższa analiza fazowa wykazała, że proces krzemowania przebiegł pomyślnie z punktu widzenia składu fazowego. Uzyskano warstwę wierzchnią bogatą w fazę MoSi_2 , podczas gdy ilość faz typu Mo_5Si_3 i $h\text{-MoSi}_2$ była minimalna, zwłaszcza w przypadku powłok zawierających ren. Zjawisko to może być związane z możliwą stabilizacją struktury tetragonalnej C11_b przez ren. Pierwiastki takie jak: V, Cr, Nb, Ta i Al tworzą krzemki o strukturze typu C40 , a stopowanie z tymi pierwiastkami stabilizuje tego typu strukturę w MoSi_2 [88] krzemki wolframu i renu charakteryzują się strukturą C11_b . W związku z tym, zarówno W jak i Re mogą zastąpić Mo w MoSi_2 [89] W niższych temperaturach bardziej stabilną fazą jest MoSi_2 o strukturze heksagonalnej. Natomiast w temperaturach wyższych niż 900°C MoSi_2 występuje w strukturze tetragonalnej [90] W przypadku powłok temperatura procesu krzemowania wynosiła 1050°C ; dlatego spodziewano się obecności tetragonalnego krzemku molibdenu. Występowanie heksagonalnego MoSi_2 w pokrzemowanej powłoce Mo może być spowodowane zbyt krótkim czasem wyżarzania w 1050°C . W przypadku powłok zawierających ren ilość tetragonalnej fazy MoSi_2 była znacznie mniejsza. W związku z tym skład fazowy powinien wskazywać na obecność fazy $(\text{Mo,Re})\text{Si}_2$. Fazy $(\text{Mo}_x\text{Re}_{1-x})\text{Si}_2$ tworzą roztwory stałe z MoSi_2 ale przypuszczalnie musi nastąpić przejście z struktury C11_b MoSi_2 do $\text{ReSi}_{1,7}$. Ponadto Mo może zastąpić Re w krzemku renu. Potwierdzają to procesy dyfuzyjne pomiędzy molibdenem a krzemkiem renu [89]



Rys. 3-49 Dyfraktogram rentgenowski powłoki Mo po procesie krzemowania



Rys. 3-50 Dyfraktogram rentgenowski powłoki Mo-15 Re po procesie krzemowania

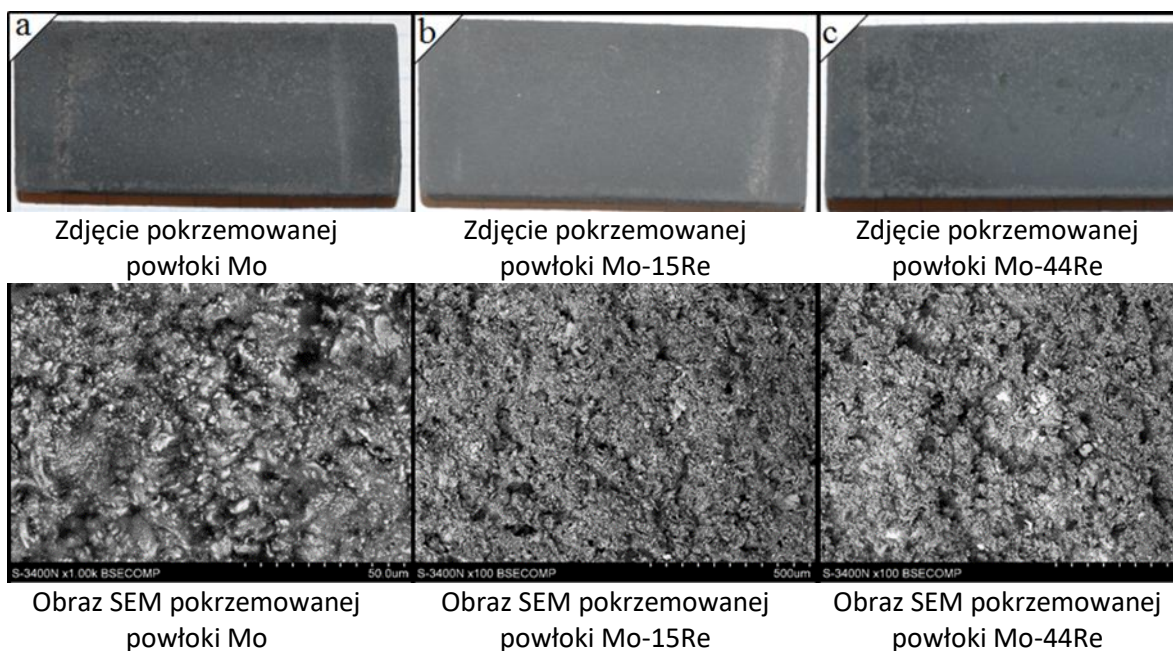


Rys. 3-51 Dyfraktogram rentgenowski powłoki Mo-44 Re po procesie krzemowania.

Na rysunku 3.53 przedstawiono powierzchnię badanych powłok po procesie krzemowania. Z makroskopowego punktu widzenia stan powierzchni wszystkich powłok jest porównywalny. Otrzymane powierzchnie charakteryzują się znaczną chropowatością oraz występowaniem licznych porów otwartych. Analiza składu chemicznego badanych powłok (tabela 3.29) potwierdza analizę fazową, która wykazała obecność krzemków renu i molibdenu. W przypadku powłoki molibdenowej ilość Si wynosiła 57,5 %wag. co nie odpowiada stechiometrii MoSi_2 . Jednak wyjątkowo wysokie stężenie krzemu na powierzchni może być efektem gradientu Si w powłoce. W przypadku wszystkich badanych powierzchni wykryto niewielką ilość Al. Obecność tego pierwiastka może być związana z zastosowaniem wypełniacza Al_2O_3 w procesie krzemowania. W obrębie krzemowanej powłoki wykryto Re co może sugerować występowanie krzemków Mo-Re.

Tabela 3.29 Skład chemiczny powierzchni powłok po procesie krzemowania (rys. 3.53)

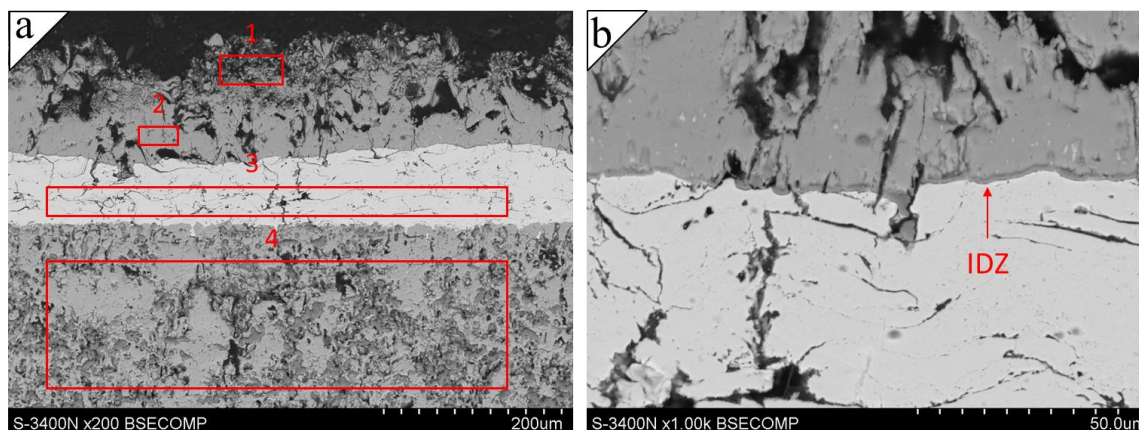
Typ powłoki	% wag.					
	Al	Si	Cl	Ca	Mo	Re
Powłoka Mo	0,3	57,5	-	-	42,2	-
Powłoka Mo-15Re	0,2	34,2	-	-	52,5	13,1
Powłoka Mo-44Re	0,5	30,8	1,2	1,3	45,2	21



Rys. 3-52 Stan powierzchni powłok natryskiwanych plazmowo po procesie krzemowania a) powłoka Mo b) powłoka Mo-15Re c)powłoka Mo-44Re

Analiza SEM/EDS mikrostruktury powłoki Mo wykonana na przekrojach poprzecznych po procesie krzemowania (**rys 3.54**) wykazała obecność trzech różnych stref w których kontrast kolorystyczny związany jest z różnicami w liczbie atomowej. Zewnętrzna strefa charakteryzuje się dominacją pierwiastków o niższej liczbie atomowej co jest zgodne z zbadanym składem chemicznym mikroobszarów (**Tab. 3.30**). Warstwa oznaczona jako 1 i 2 zawiera głównie krzem, który odpowiada powłoce krzemowanej. Warstwa ta jest nierówna, popękana i widoczne w niej są liczne pory. W obszarze przypowierzchniowym (oznaczonym jako 1) stężenie krzemu jest największe i wynosi prawie 46% wag. Położony głębiej mikroobszar oznaczony jako nr 2 wykazywał wyższą zawartość Mo (około 66% wag.) i niższą zawartość Si (33,9% wag). Zmiana stężenia zawartości Si jest zgodna z dyfuzyjnym charakterem procesu krzemowania. Ponadto skład chemiczny w mikroobszarach jest zgodny z analizą składu fazowego i potwierdza występowanie różnych rodzajów krzemków molibdenu (głównie tetragonalnego MoSi_2). Niższe warstwy (obszar nr 3) optycznie jaśniejsze składają się z czystego molibdenu. Analiza składu chemicznego potwierdza że, jest to powłoka molibdenowa naniesiona metodą natrysku cieplnego. Składa się ona z wielu cząstek (lameli) utworzonych przez kolejne natryskiwane cząstki tworząc strukturę lamelarną charakterystyczną dla procesu natryskiwania[65]. Warstwa ta znajdowała się zbyt głęboko aby mogła zostać wzbogacona w krzem podczas procesu krzemowania. Pomiędzy strefą zewnętrzną, a tą bogatą w molibden istnieje cienka warstwa, która jest strefą

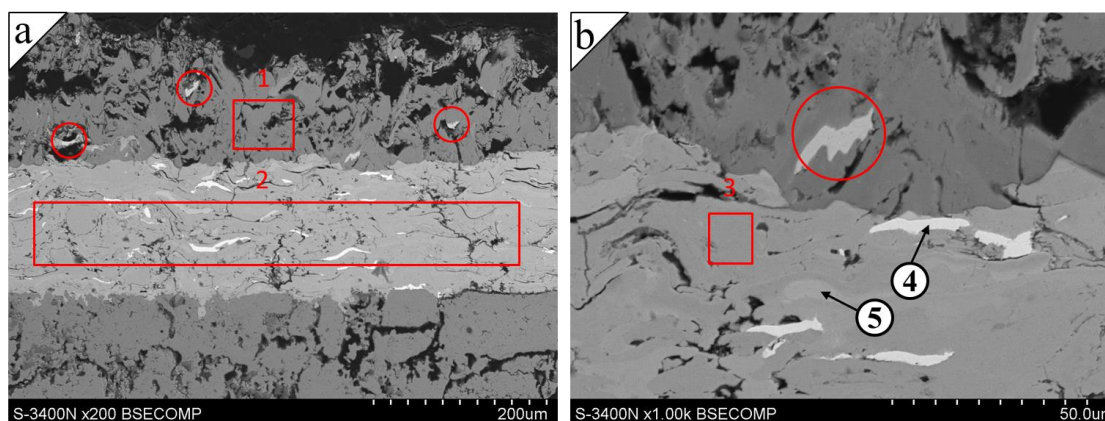
międzydyfuzyjną (**rys.3.53b**) Wystąpienie takiej warstwy zostało opisane w literaturze [85] i może odpowiadać występowaniu Mo_5Si_3 . Obecność takich stref potwierdza gradientowy charakter otrzymanej powłoki. Obszar oznaczony nr 4 to cermetaliczne podłoże składające się głównie z Zr i Mo.



Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Mg	Al	Si	Zr	Mo
Obszar 1	-	-	46,3	-	53,7
Obszar 2	-	-	33,9	-	66,1
Obszar 2	-	-	-	-	100
Obszar 4	0,4	0,9	4,2	66,9	27,6

Rys. 3-53. Analiza SEM/EDS przekroju poprzecznego warstwy Mo po procesie krzemowania.



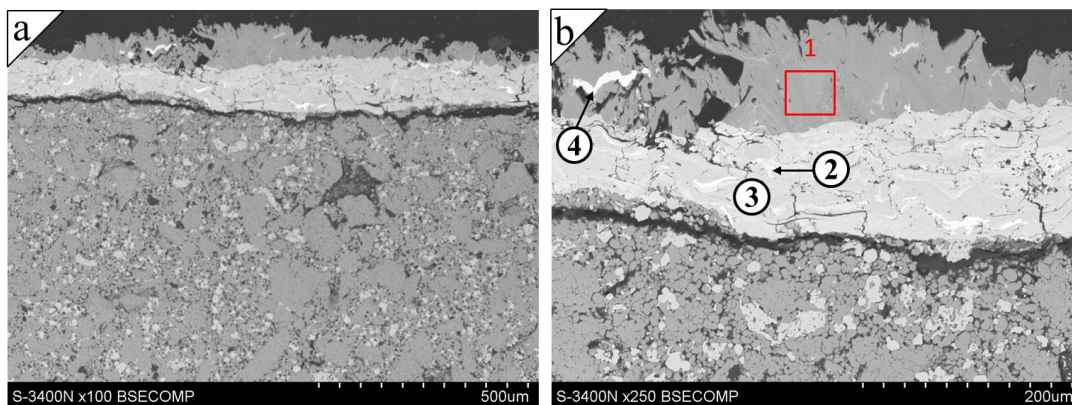
Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Al	Si	Mo	Re
Obszar 1	0,5	32,8	61,5	5,2
Obszar 2	-	-	89,6	10,4
Obszar 3	-	-	95,1	4,9
Punkt 4	-	-	-	100
Punkt 5	-	-	60,4	39,6

Rys. 3-54. Analiza SEM/EDS przekroju poprzecznego warstwy Mo-15Re po procesie krzemowania

Podobny charakter mikrostruktury przekroju poprzecznego zaobserwowano w przypadku pokrzemowanej warstwy Mo-15Re (**rys. 3.55**). Skład chemiczny warstwy zewnętrznej oznaczony jako obszar 1 sugeruje występowanie powłoki krzemionkowej, co zostało potwierdzone analizą XRD. Jaśniejsze obszary, świadczą o występowaniu renu (5,2% wag.) Obecność renu może być związana z występowaniem faz $(\text{Mo,Re})\text{Si}_2$ i $\text{ReSi}_{1,75}$ których istnienie sugerowano w analizie fazowej XRD. Obszar 2 to strefa charakteryzująca się dużą zawartością molibdenu. Skład chemiczny badanego obszaru odpowiada w pewnym stopniu składowi warstwy Mo-15Re ale o obniżonej zawartości renu (około 10 % wag.). Tutaj również występują jaśniejsze obszary bogate w Re i sugerują one, że nastąpiła segregacja tego pierwiastka w warstwie (**rys 3.55b pkt 5**). Jego zawartość wynosi około 40%wag. W pozostałych miejscach omawianej warstwy (**rys 3.55b obszar 3**) ilość jego nie przekracza 5%wag.

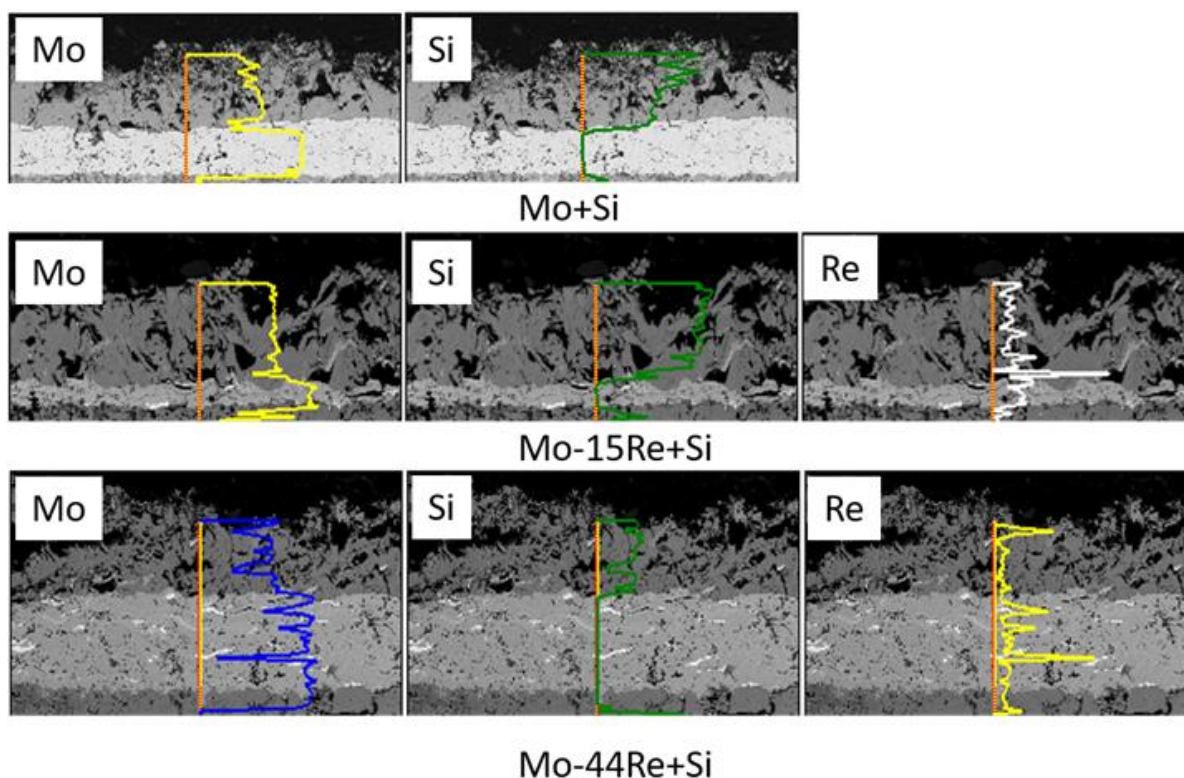
W przypadku pokrzemowanej powłoki o większej zawartości renu Mo-44Re (**rys. 3.56**) skład chemiczny zewnętrznej warstwy także pokrywał się z analizą fazową. Wykryto tu jednak dwukrotnie większą ilość renu w porównaniu do pokrzemowanej warstwy Mo-15Re. Warstwa ta charakteryzowała się również znaczną chropowatością powierzchni i występowaniem jasnych obszarów bogatych w ren (**rys 3.56b pkt 4**). Rozkład liniowy pierwiastków Mo, Si i Re dla wszystkich typów powłok zaprezentowany na **rys 3.57**. Analiza ta potwierdziła wcześniejsze obserwacje.



Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Si	Zr	Mo	Re
Obszar 1	28,6	-	61,9	9,5
Punkt 2	-	-	78,2	21,8
Punkt 3	-	-	89,9	10,1
Punkt 4	-	0,9	-	99,1

Rys. 3-55 Analiza SEM/EDS przekroju poprzecznego warstwy Mo-44 Re po procesie krzemowania

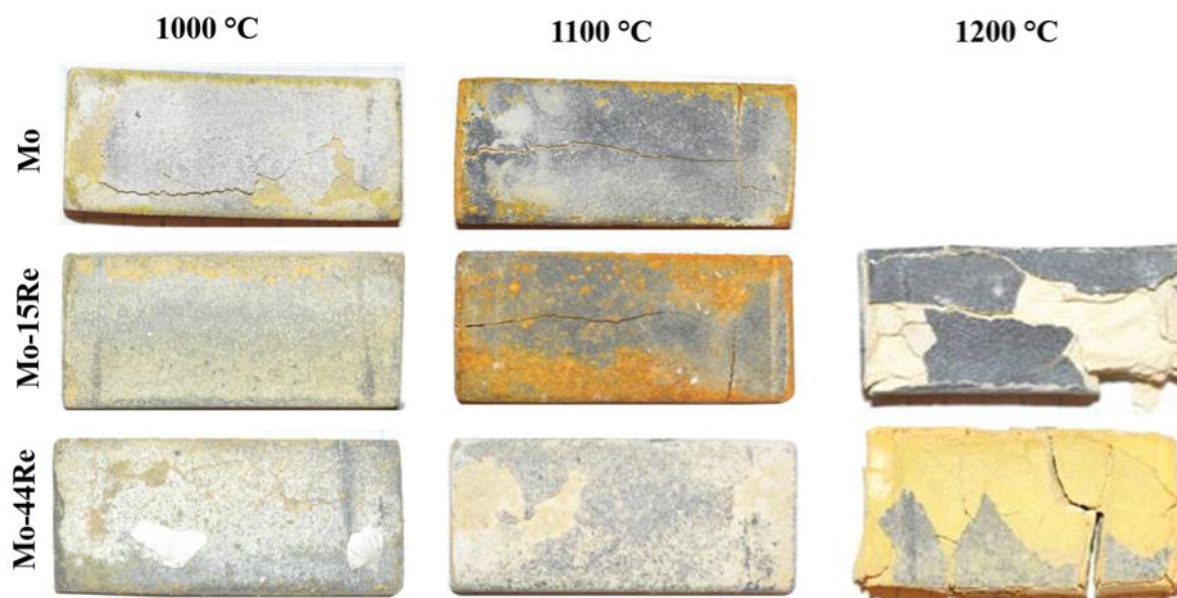


Rys. 3-56 Liniowy rozkład pierwiastków w powłokach Mo i MoRe po procesie krzemowania.

3.3.3 Utlenianie w wysokiej temperaturze krzemowanych powłok na bazie molibdenu

Ostatnia część badań polegała na określeniu trwałości pod kątem utleniania wysokotemperaturowego wytworzonych powłok po procesie krzemowania. Badanie odporności na utlenienie zostało przeprowadzone w atmosferze powietrza w piecu w trzech różnych temperaturach 1000, 1100 i 1200 °C. Czas procesu utlenienia wynosił 25 h, czas ten był adekwatny do pojedynczego cyklu życia najbardziej obciążonych komponentów przeznaczonych do zastosowań związanych z topieniem szkła. Próbkę ogrzewano i schładzano z piecem odpowiednio do temperatury pokojowej. Po przeprowadzonym eksperymencie oceniono ogólny stan utlenionych powłok i wykonano analizę SEM/EDS w celu zbadania rodzaju produktów utlenienia.

Zdjęcia pokrzemowanych powłok Mo, Mo15Re oraz Mo44Re (% wag) po badaniach utleniania wysokotemperaturowego pokazano na **rys 3.58**



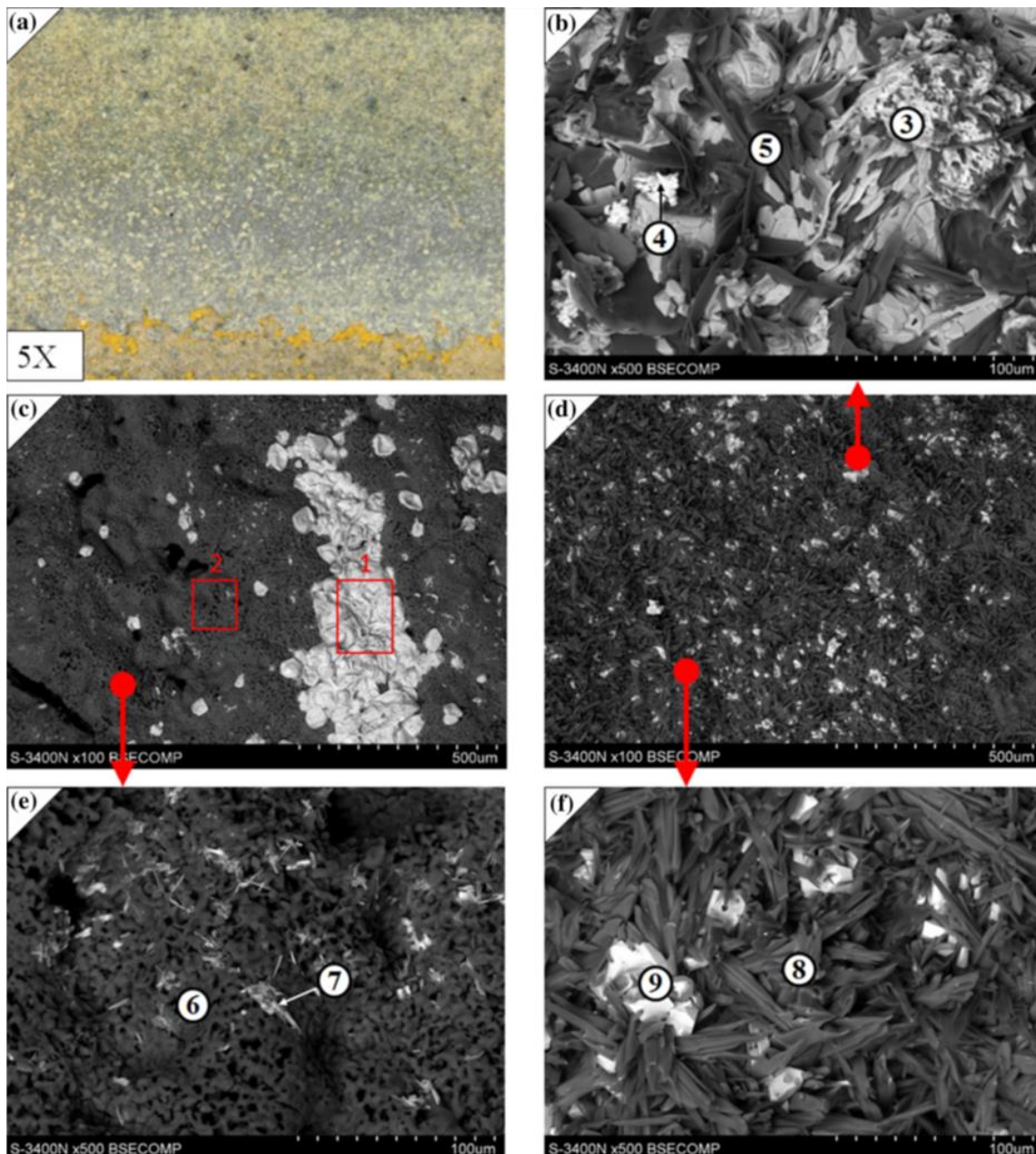
Rys. 3-57 Zdjęcia krzemowanych powłok po badaniach utleniania wysokotemperaturowego.

Badania makroskopowe wykazały że, stan powierzchni powłoki próbek utlenianych w temperaturze 1000° C w czasie 25h był zadowalający. Z wyjątkiem powłoki molibdenowej, nie stwierdzono żadnych istotnych pęknięć ani defektów. W przypadku powłoki Mo-44Re zaobserwowano delikatne łuszczenie się powłoki tlenkowej. Po utlenianiu w wyższej temperaturze - 1100° C zaobserwowano pęknięcie wzdłużne na pokrzemowanej powłoce molibdenowej i tej o mniejszej zawartości renu. Stan pokrzemowanej powłoki Mo-44Re nie uległ degradacji i był podobny do tego utlenianego w temperaturze 1000° C. Utlenianie w temperaturze 1200° spowodowało znaczną degradację pokrzemowanych powłok Mo-Re,

widoczne są pęknięcia powstałe w wyniku schłodzenia do temperatury pokojowej. Wystarczyło 25 h utleniania w temperaturze 1200 °C aby zniszczyć całkowicie pokrzemowaną powłokę Mo .

Analiza wyników sugeruje że pokrzemowana powłoka Mo₁₅Re jest wytrzymała na utlenianie przez czas 25 h w temperaturze 1000°C, wyższa temperatura powoduje pęknięcia. W przypadku pokrzemowanej powłoki o wyższej zawartości renu utlenianie w zarówno w temperaturze 1000 jak i 1100 ° nie nastąpiło zniszczenie pokrzemowanej warstwy. Należy zauważyć, że znaczne zniszczenie próbek w 1200 ° może być w dużym stopniu spowodowane chłodzeniem generującym naprężenia rozciągające. W przypadku obróbki szkła warstwa ochronna jest poddawana naprężeniom ściskającym a to w przypadku naszych powłok może być korzystniejsze.

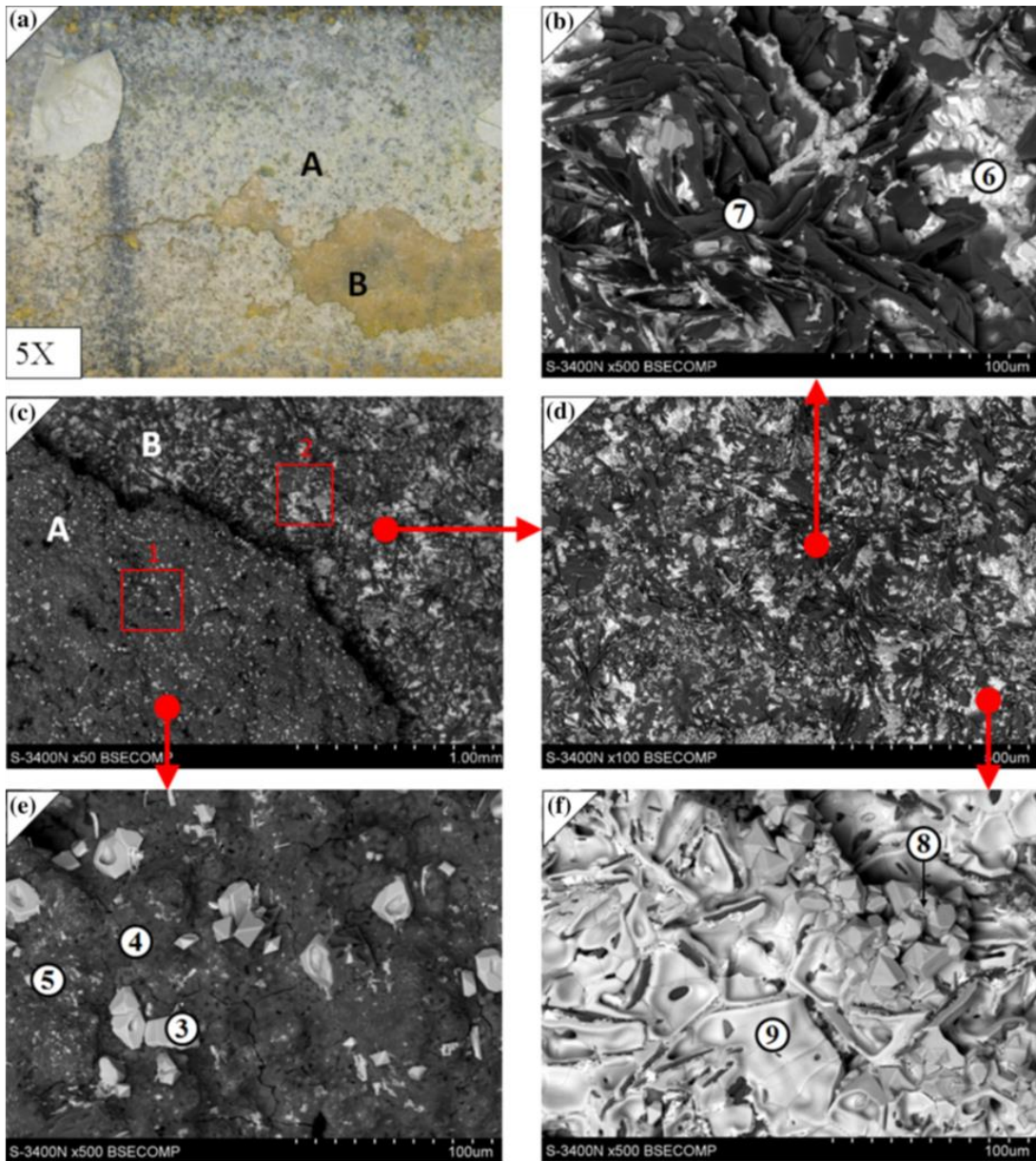
Na zdjęciu **3-59a** przedstawiony jest stan powierzchni pokrzemowanej powłoki Mo- 15Re po procesie utleniania w temperaturze 1000°C. Zróżnicowanie kolorystyczne utlenionej powłoki może wskazywać na różny charakter produktów utleniania. Przeprowadzona analiza SEM/EDS wykazała obecność różnych rodzajów tlenków zarówno pod względem morfologii jak i składu chemicznego. Dominującym typem warstwy tlenkowej obserwowany za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) jest obszar zaznaczony jako nr 2 (**rys 3.59 c**). Wysoka zawartość krzemu na poziomie 86.2% wag sugeruje że, na powierzchni najwięcej jest SiO₂. Ten rodzaj tlenku jest typowym produktem utleniania w przypadku materiałów na bazie krzemków [91-92] Ponadto, w obrębie badanej powierzchni zaobserwowano liczne cząstki tlenków wzbogaconych w Zr (obszar nr 1 oraz punkty nr 3, 9) oraz dużą zawartość Al (pkt 5 i pkt 8). i Mo (pkt 3 pkt 4 i pkt 7). Tlenki Al są obecne na zgorzelinie ze względu na występowanie Al₂O₃ w powłoce po krzemowaniu Zr jest głównym składnikiem cermetu z którego wykonana jest próbka , natomiast Mo jest obecny zarówno w powłoce, jak i w podłożu. W wszystkich badanych obszarach i punktach obecny był również tlen, jednak tego pierwiastka nie można ilościowo określić za pomocą metody EDS.



Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Al	Si	Zr	Mo	Re
Obszar 1	0,2	20,8	68,1	10,9	-
Obszar 2	-	86,2	9,1	4,7	-
Punkt 3	10,9	3,7	30,6	54,8	-
Punkt 4	6,1	25,6	3,2	50,8	14,3
Punkt 5	60,8	15,9	18,4	4,9	-
Punkt 6	-	95,6	-	4,4	-
Punkt 7	-	50,8	-	49,2	-
Punkt 8	58	36,1	2,9	3	-
Punkt 9	7,8	20,2	72	-	-

Rys. 3-58 Analiza SEM/EDS powierzchni krzemowanej Mo-15Re po utlenieniu w temperaturze 1000 °C przez 25 h.

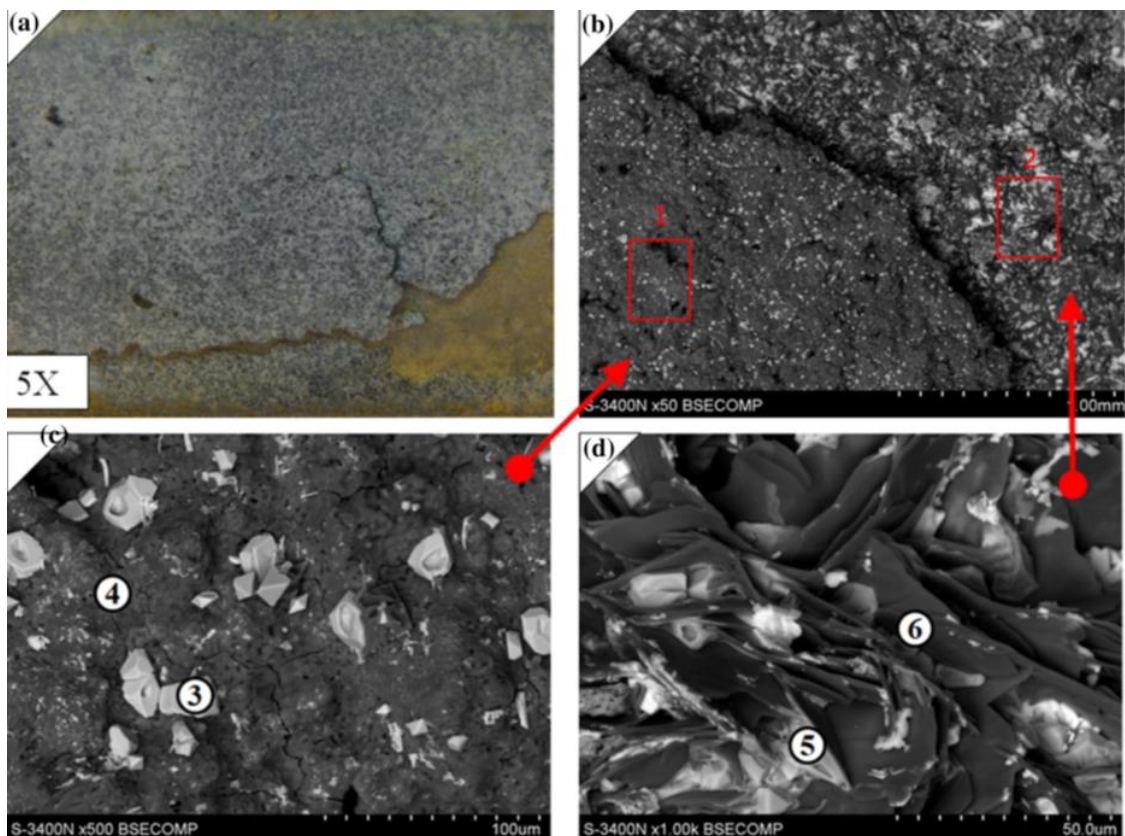


Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Al	Si	Zr	Mo	Re
Obszar 1	0,2	20,8	68,1	10,9	-
Obszar 2	-	86,2	9,1	4,7	-
Punkt 3	10,9	3,7	30,6	54,8	-
Punkt 4	6,1	25,6	3,2	50,8	14,3
Punkt 5	60,8	15,9	18,4	4,9	-
Punkt 6	-	95,6	-	4,4	-
Punkt 7	-	50,8	-	49,2	-
Punkt 8	58	36,1	2,9	3	-
Punkt 9	7,8	20,2	72	-	-

Rys. 3-59 Analiza SEM/EDS powierzchni krzemowanej Mo-44Re po utlenieniu w temperaturze 1000° C przez 25 h.

Podobny stan powierzchni po procesie utleniania pokrzemowanej powłoki zaobserwowano dla pokrzemowanej powłoki MoRe44. W tym przypadku po schłodzeniu nastąpiło odprysnięcie warstwy zewnętrznej i w związku z tym na zdjęciu (**rys 3-60a**) można wyróżnić dwie strefy (strefa A i strefa B). Strefa A jest powłoką która nie odprysnęła i na rysunku zaznaczona jest jako obszar nr 1. Analiza składu chemicznego wykazała obecność głównie krzemu w ilości około 66.4 % wag. Co pozwala stwierdzić, że tutaj również fazą dominującą jest SiO₂. W powłoce tej zaobserwować można również liczne jasne wtrącenia które są bogate w Zr i Mo. Druga strefa oznaczona jako B jest wynikiem odprysnięcia warstwy tlenkowej (strefy A) powstałej po procesie schłodzenia. Odsłonięty obszar bogaty jest w Al i Zr. Widoczny kontrast kolorystyczny wskazuje na występowanie dwóch dominujących typów produktów utleniania. Pierwszy z nich to tlenek bogaty w aluminium (oznaczony nr 7) zawiera około 64,6 % wag Al. Drugi oznaczony jako 6 jest bogaty w Zr (około 74,8% wag). Różnorodny rozkład pierwiastków sugeruje, że w strefie tej występuje mieszanina różnych rodzajów tlenków. Podobny efekty zaobserwowano w przypadku pokrzemowanej powłoki referencyjnej - wykonanej z samego molibdenu (**rys.3-61**)

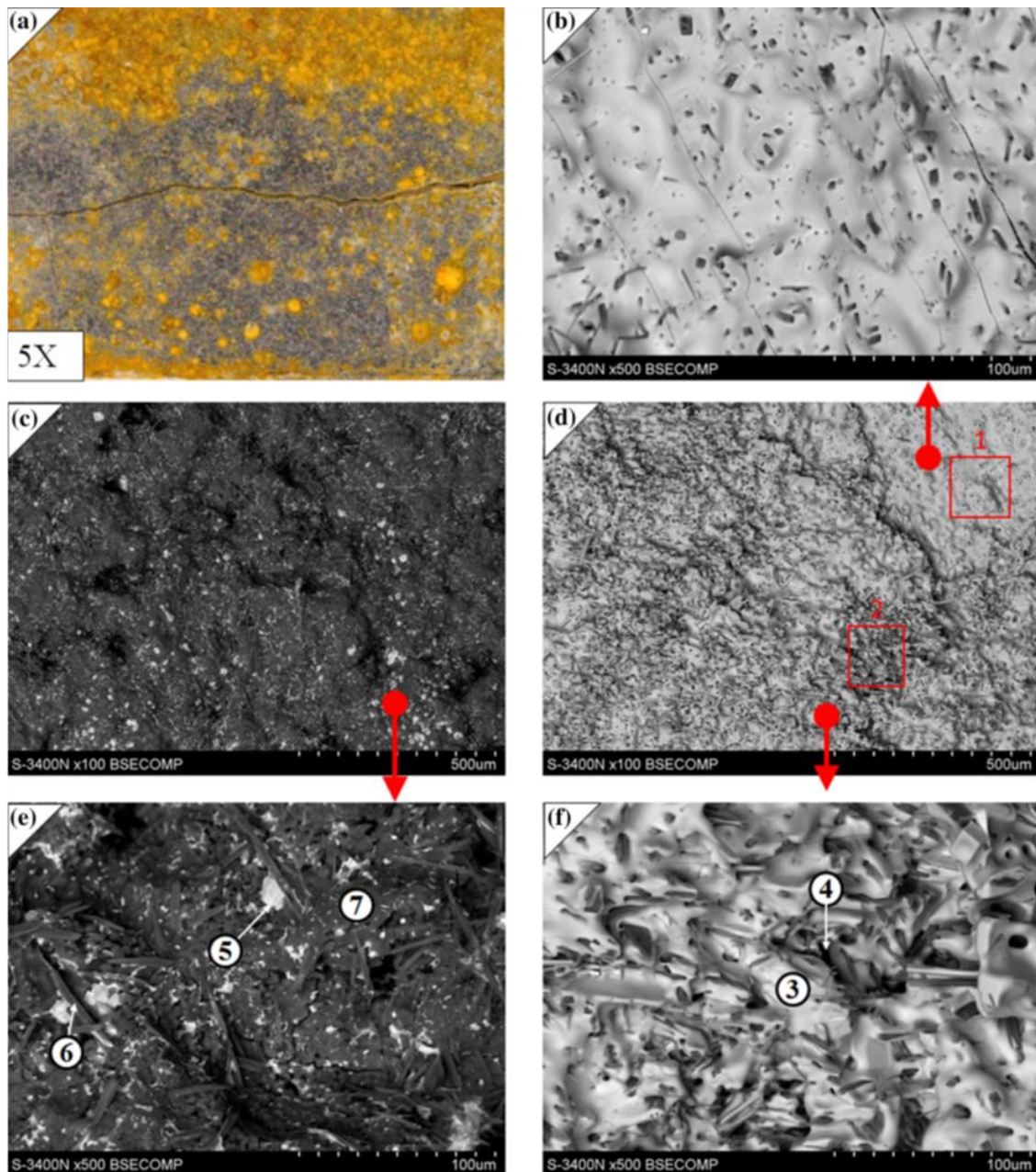


Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Al	Si	Zr	Mo	Re
Obszar 1	1,9	66,3	10,8	21,0	-
Obszar 2	42,4	5,4	42,78	9,4	-
Punkt 3	0,3	26,5	73,2	-	-
Punkt 4	0,5	79,6	6,8	13,1	-
Punkt 5	10,9	13,6	75,5	-	-
Punkt 6	64,6	3,3	22,2	5,0	-

Rys. 3-60. Analiza SEM/EDS molibdenowej powierzchni pokrzemowanej po utlenianiu w temperaturze 1000 C przez 25 h.

Na zdjęcie nr **3-62** przedstawiono stan powierzchni powłoki krzemowanej Mo-15Re poddanej procesowi utleniania w temperaturze 1100 °C. Zróżnicowanie kolorystyczne oraz widoczne pęknięcie wskazuje na występowanie różnorodnych produktów utleniania na powłoce. Dominującym obszarem w próbce jest ten bogaty w Si (**rys 3.62 pkt 7**) wykryto również obecność Al i Zr. Skład chemiczny powłoki jest podobny do składu próbek po badaniach utleniania w temperaturze 1000 °C. Druga charakterystyczna strefa przedstawiona na **rys 3-62 b d i f** jest bogata w Mo Al i Mg. Powłoka tlenkowa po procesie utleniania w składa się z mieszaniny tlenków bogatych w Si, Mo, Al i Mg.



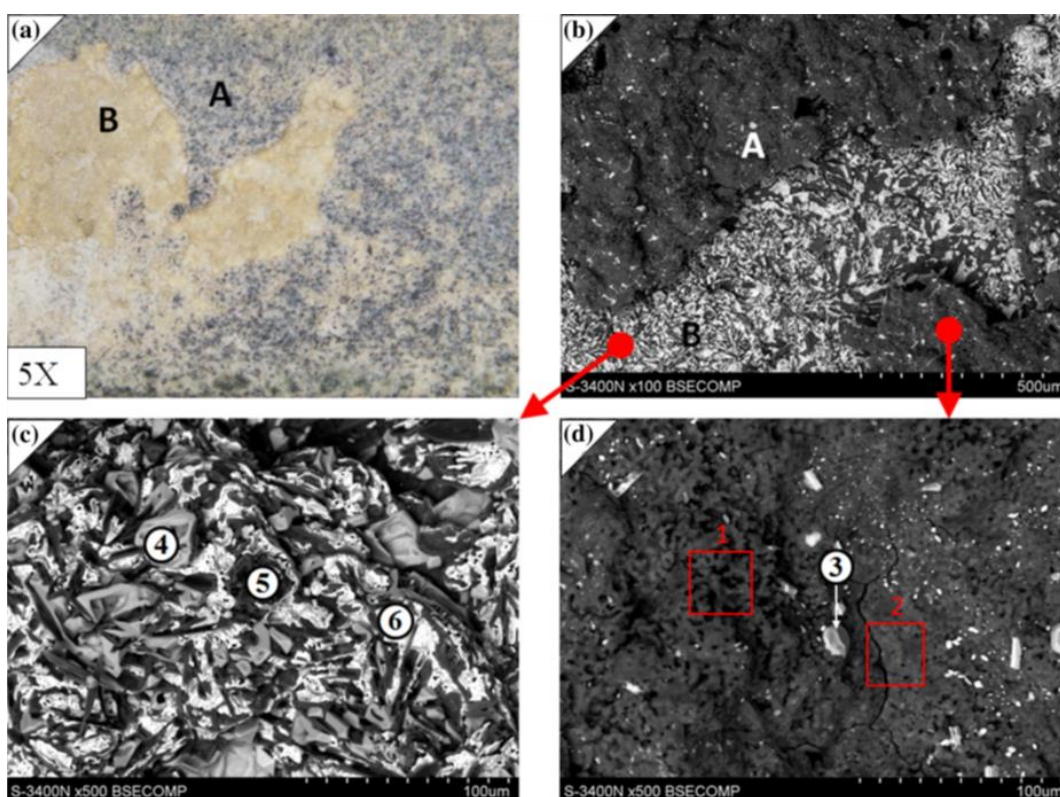
Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Al	Si	Zr	Mo	Mg
Obszar 1	3	1,1	-	83,4	11,1
Obszar 2	9,1	2,9	-	76,3	10,2-
Punkt 3	40,3	20	-	35,9	2,9
Punkt 4	5	1,8	-	82,3	11,1
Punkt 5	1,5	28,7	69,3	-	-
Punkt 6	36,8	55,3	-	6,3	0,2
Punkt 7	2	79,9	-	16,2	0,7

Rys. 3-61. Analiza SEM/EDS powierzchni krzemowanej Mo-15Re po utlenianiu w temperaturze 1100° C przez 25 h.

Stan powierzchni próbki po badaniu odporności na utlenienie w temperaturze 1100 ° C dla pokrzemowanej powłoki Mo-44Re jest analogiczny jak dla testu wykonanego

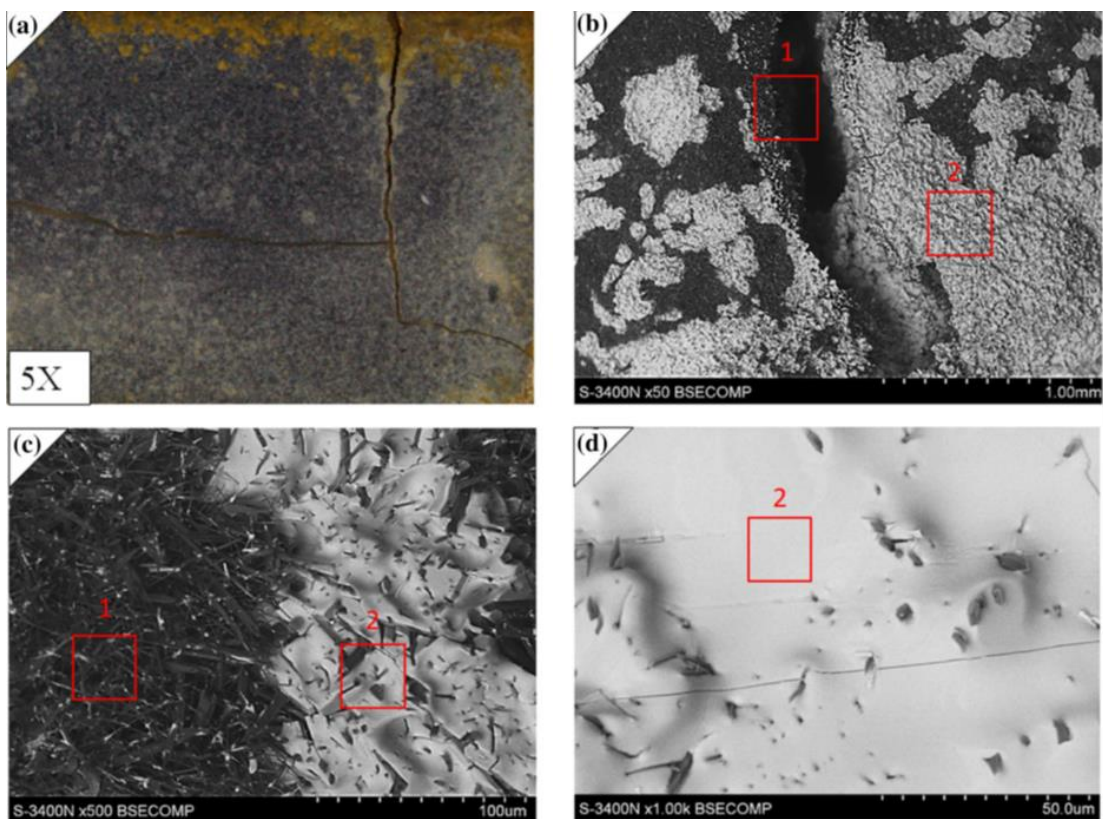
w temperaturze 1000 ° C (**rys 3-63**). Możemy tutaj również wyodrębnić dwie charakterystyczne strefy. Warstwę zewnętrzną „A” i strefę „B” która została odsłonięta w wyniku złuszczenia się warstwy tlenkowej. Skład chemiczny i morfologia strefy „A” nie różni się niczym od tych omawianych w poprzednich przypadkach. Uważa się, że zewnętrzna warstwa składa się z SiO₂ ze względu na bogatą zawartość Si. Druga charakterystyczna strefa (oznaczona literą B) również nie różni się w sposób zasadniczy od tych obserwowanych w przypadku utleniania w niższych temperaturach. Powierzchnia ta składa się z mieszaniny tlenków Zr i Al i tlenków bogatych w Si. Podobne efekty zaobserwowano w przypadku powłoki Mo po procesie krzemowania dyfuzyjnego i badanej w temperaturze 1100 C (**rys. 3-64**)



Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Al	Si	Zr	Mo
Obszar 1	1,4	94,6	-	4
Obszar 2	1,3	92,7	-	6
Punkt 3	0,5	28,7	70,8	-
Punkt 4	5,3	21,4	73,3	13,1
Punkt 5	41,8	25,9	30,3	-
Punkt 6	6,2	5,2	88,6	5,0

Rys. 3-62. Analiza SEM/EDS powierzchni krzemowanej Mo-44Re po utlenianiu w temperaturze 1100° C przez 25 h.



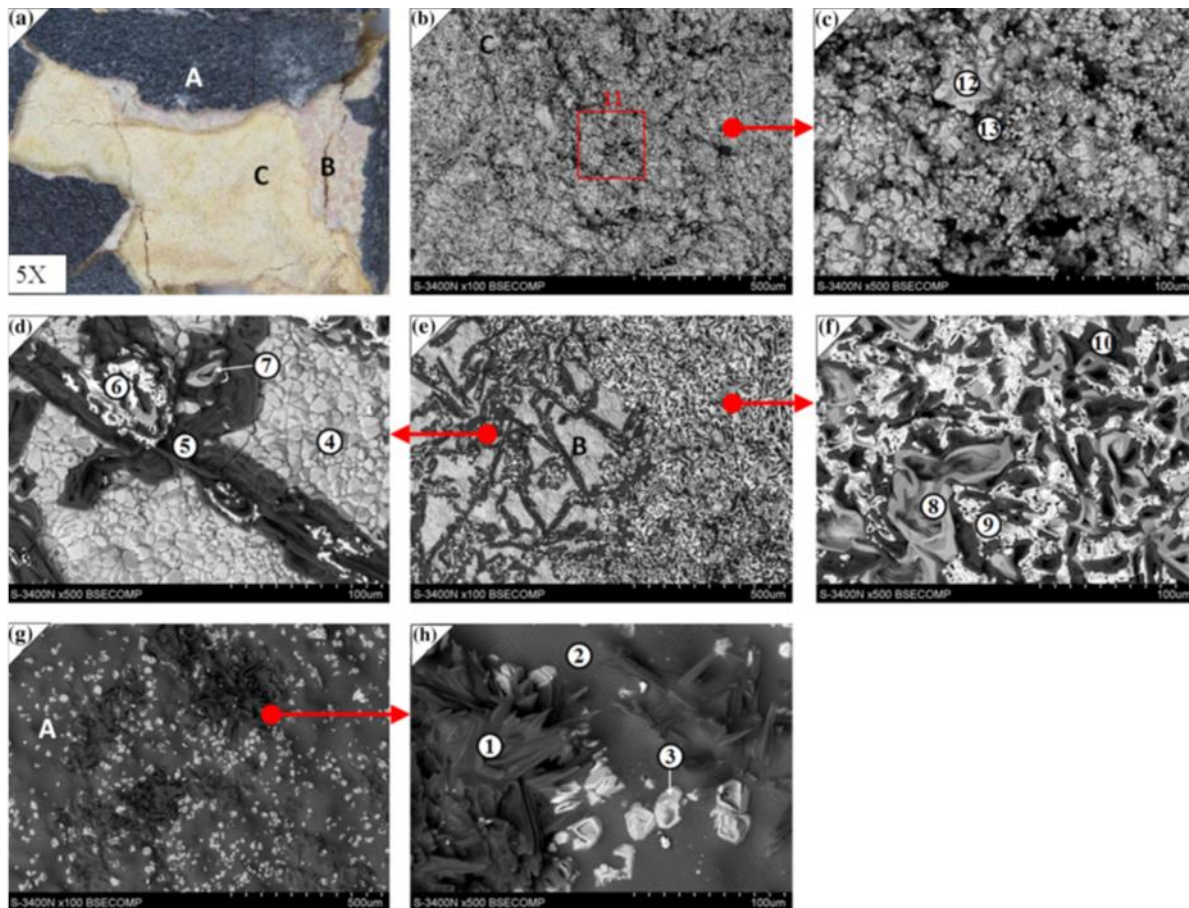
Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Al	Si	Zr	Mo	Mg
Obszar 1	5,0	86,6	10,8	5,4	1,5
Obszar 2	6,0	2,1	42,78	80,2	11,3

Rys. 3-63. Analiza SEM/EDS molibdenowej powierzchni pokrzemowanej po utlenianiu w temperaturze 1100° C przez 25 h

Próbki po utlenianiu w temperaturze 1200°C uległy degradacji – popękały, w związku z tym stan ich powierzchni może się różnić od stanu po utlenianiu w niższych temperaturach. W przypadku pokrzemowanej powłoki Mo-15Re pierwszą różnicą jest pojawienie się trzeciej charakterystycznej strefy (**rys 3.65- strefa C**). Skład chemiczny odpowiada składowi podłoża – ponieważ głównie zawiera Zr. Nie wykryto tutaj molibdenu, jedynie niewielkie ilości krzemu były w niej obecne. Wyniki mogą sugerować, że warstwa tlenków pojawiła się bezpośrednio na podłożu. Strefy oznaczone literami A i B są porównywalne z tymi zaobserwowanymi w poprzednich przypadkach.

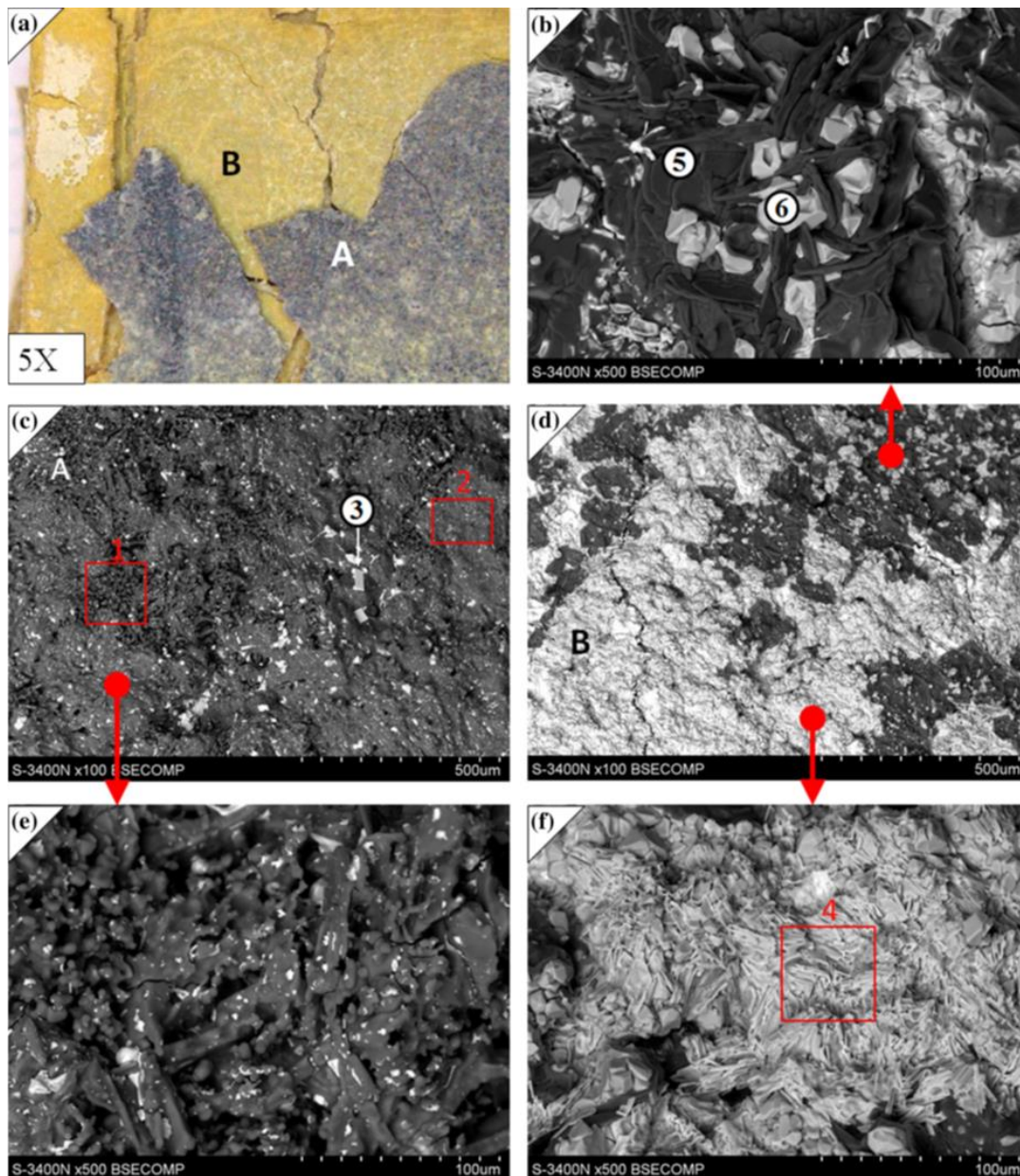
Na rysunku **3.66** przedstawiono stan powierzchni pokrzemowanej powłoki Mo-44Re po badaniu odporności na utlenianie w temperaturze 1200 °C. Również w tym przypadku możemy zaobserwować dwa obszary powierzchni. Obszar A bogaty w tlenki krzemu i obszar B (powstały po odpryśnięciu zewnętrznej warstwy tlenków) składający się z tlenków Mo, Mg i Si.



Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Al	Si	Zr	Mo
Punkt 1	41,1	40,8	6,5	4,5
Punkt 2	11,4	59,9	6,8	10,5
Punkt 3	3,3	24	71,7	-
Punkt 4	4,5	17,9	77,6	-
Punkt 5	66,8	3,2	28,7	-
Punkt 6	7,5	1	91,5	-
Punkt 7	7	17,7	75,3	-
Punkt 8	4,6	17,8	77,6	-
Punkt 9	23,3	2,4	74,3	-
Punkt 10	25,9	5,9	66,4	-
Obszar 11	-	5,2	94,8	-
Punkt 12	-	1,8	98,2	-
Punkt 13	-	13,1	86,9	-

Rys. 3-64. Analiza SEM/EDS powierzchni krzemowanej Mo-15Re po utlenianiu w temperaturze 1200 °C przez 25 h.



Skład chemiczny mierzony w mikroobszarach oznaczonych powyżej

%wag	Al	Si	Zr	Mo
Obszar 1	2,2	81,4	-	15,1
Obszar 2	21,5	52,4	-	18
Punkt 3	2,5	5,9	-	77,6
Obszar 4	5,5	1,3	4,8	79,5
Punkt 5	81,9	3,8	14,3	-
Punkt 6	7,6	18,8	73,6	-

Rys. 3-65. Analiza SEM/EDS powierzchni krzemowanej Mo-44Re po utlenianiu w temperaturze 1200 °C przez 25 h.

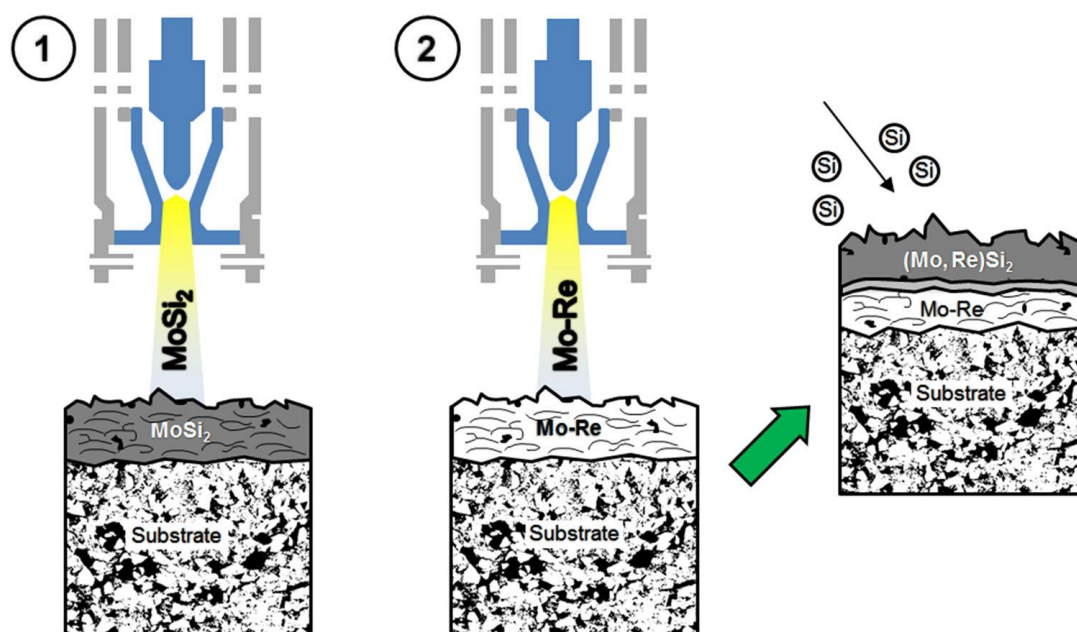
3.3.4 Podsumowanie

Zakres badań prezentowany w powyższym rozdziale dotyczył charakterystyki pokrzemowanych powłok Mo-Re o różnej zawartości Re (odpowiednio 15 i 44) oraz powłoki składającej się z czystego Mo. Analiza mikrostrukturalna wykazała, że badane powłoki składały się z dwóch stref. Pierwsza z nich stanowiła warstwę molibdenową-renową o typowej strukturze wynikającej z warunków natrysku cieplnego. Druga warstwa była chropowata, porowata i składała się głównie z krzemu molibdenu i niewielkiej ilości renu. Podobnie wyglądała pokrzemowana powłoka molibdenowa. Pomiędzy tymi dwoma charakterystycznymi strefami można było zaobserwować strefę przejściową. Na podstawie analizy fazowej i danych literaturowych możemy stwierdzić, że warstwą pośrednią jest faza Mo_5Si_3 . W skład wytworzonych pokrzemowanych powłok wchodziły głównie fazy $(\text{Mo,Re})\text{Si}_2$ oraz $\text{ReSi}_{1,75}$. Dyfuzyjny charakter pomiędzy krzemkami Mo i Re wpłynął na wyższą zawartość pożądanego tetragonalnego krzemku C11b w porównaniu do zawartości powstałej na czystej powłoce molibdenowej [93]. Pokrzemowana powłoka molibdenowa wytworzona w tych samych warunkach charakteryzowała się mniejszą zawartością tetragonalnej fazy MoSi_2 kosztem fazy heksagonalnej MoSi_2 . Podstawienie Re za Mo w przypadku fazy MoSi_2 jest również korzystne ze względu na właściwości mechaniczne, zwłaszcza w wysokich temperaturach [94,95].

Doniesienia literaturowe wskazują, że zastąpienie 7,5% Re za Mo wpływa na zwiększenie twardości w temperaturze pokojowej o 30% i do 100% wzrostu w temperaturze 1300°C. Ponadto niewielkie dodatki renu spowodowały znaczne zwiększenie granicy plastyczności na ściskanie w 1600°C. Omówione efekty związane są umocnieniem wydzieleniowym MoSi_2 poprzez podstawienie Re potwierdzają wysoki potencjał powłok gradientowych $(\text{Mo-Re})-(\text{Mo,Re})\text{Si}_2$ ze względu na ich właściwości w wysokich temperaturach.

Kolejnym etapem badań była ocena odporności pokrzemowanych powłok na utlenianie. Stan powłok po 25 h w temperaturze 1000 i 1100°C był zadowalający. Nie wystąpiły istotne różnice w trwałości obu powłok w warunkach utleniania wysokotemperaturowego. Jedynie w przypadku powłoki Mo-15Re(%wag) w temperaturze 1100°C wystąpiły podłużne pęknięcia. Obie powłoki nie przetrwały podczas utleniania w najwyższej badanej temperaturze 1200°C co skutkowało zniszczeniem powłoki i pęknięciem podłoża. Warto zauważyć, że nastąpiło to w wyniku schłodzenia z wysokiej temperatury. Powłoka jest więc

narażona na działanie szkodliwych naprężeń rozciągających. W przypadku obróbki szkła powłoka będzie poddawana naprężeniom ściskającym, co jest dla niej korzystniejsze. Ponadto w warunkach przemysłu szklarskiego elementy wymieniane są po każdym cyklu produkcyjnym. W pracy scharakteryzowano również powłokę tlenkową powstałą w wyniku utleniania. Najbardziej zewnętrzna warstwa składała się głównie z krzemu i tlenu co wskazuje na istnienie SiO_2 typowego tlenku powstającego po utlenieniu faz krzemowych. Ze względu na potencjalne zastosowanie wytworzonych powłok w przemyśle szklarskim wyniki doświadczenia są zadowalające. Głównym zadaniem materiału stosowanego w tych niekorzystnych warunkach jest wytrzymanie pojedynczego cyklu życia narzędzia, który zwykle trwa nie dłużej niż jeden dzień. Zatem badane powłoki gradientowe mogą być korzystniejsze w stosunku do obecnie stosowanych rozwiązań. Co więcej ten rodzaj ochrony powierzchni jest również korzystny, biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczne i wydajność procesu powlekania.



Rys. 3-66 Potencjalne sposoby krzemowania powłok molibdenowych

Na rysunku 3.67 przedstawiano potencjalne sposoby poprawy trwałości narzędzi dedykowanych do topienia szkła. Pierwszy sposób polega na nakładaniu powłok MoSi_2 . Wadą tego rozwiązania jest wysoka cena i niska dostępność komercyjnych proszków MoSi_2 dedykowanych do procesów natryskiwania cieplnego. Drugą metodą opisaną w tej pracy jest wytworzenie powłok Mo-Re lub Mo za pomocą natryskiwania cieplnego a następnie zabezpieczenie jej przed utlenianiem poprzez krzemowanie dyfuzyjne. W przypadku zastosowania w przemyśle szklarskim proponowany sposób osadzania krzemu nie wymaga

dotychczasowej obróbki cieplnej. Narzędzia stosowane do topienia szkła muszą być powoli podgrzewane do temperatury 1000 °C przed kontaktem z roztopionym szkłem. W związku z tym procesy dyfuzyjne pomiędzy powłoką Mo a warstwą krzemową mogą zachodzić podczas podgrzewania, co prowadzi do tworzenia się warstwy krzemionkowej w czasie gdy narzędzie styka się z szkłem. Rozwiązanie to pozwala na wydłużenie żywotności szerokiej gamy narzędzi stosowanych przy topieniu szkła. Nawet elementy o dużych rozmiarach mogą być zabezpieczone poprzez zastosowanie kombinacji metody natrysku cieplnego oraz krzemowania dyfuzyjnego.

Krzemowanie dyfuzyjne zostało zastosowane w celu poprawy odporności na utlenianie nowych powłok Mo-Re wytworzonych metodą natrysku plazmowego dedykowanych do zastosowań w przemyśle szklarskim. Powstałe powłoki gradientowe (Mo-Re), (Mo, Re)Si₂ mogą okazać się korzystniejsze w porównaniu z MoSi₂ z uwagi na potencjalne zastosowanie w przemyśle szklarskim. Pożądana tetragonalna faza MoSi₂ łatwiej tworzy się na powłokach z dodatkiem renu. Ren również poprawia wytrzymałość wysokotemperaturową. Badania odporności na utlenianie wykazały, że wytworzone powłoki ochronne są odporne na utlenianie w czasie adekwatnym do cyklu życia narzędzi.

4 Wnioski końcowe

Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest otrzymanie materiału na osnowie molibdenu modyfikowanego renem w postaci proszku bez konieczności stosowania wysokotemperaturowych procesów topienia i spiekania, oraz zastosowanie go jako efektywnego materiału powłokotwórczego, celem wytwarzania natryskiwanych plazmowo powłok ochronnych typu Mo-Re.

Najskuteczniejszą metodą wytwarzania takich proszków jest proces fizykochemicznej syntezy. Mielenie mechaniczne nie dało zadowalających rezultatów ze względu na morfologię uzyskiwanych proszków, wprowadzanie zanieczyszczenia żelazem oraz powstawanie niekorzystnych faz topologicznie zwartych typu σ .

W procesie fizykochemicznego otrzymywania proszków nie jest koniecznym stosowanie dodatkowej obróbki cieplnej, gdyż finalna powłoka Mo-Re mikrostrukturalnie była identyczna niezależnie od formy zastosowanego proszku.

Wytworzone proszki pozwoliły na uzyskanie wysokiej jakości metalurgicznej powłoki Mo-Re metodą natrysku plazmowego, o dobrym połączeniu adhezyjnym z ceramicznym materiałem podłoża.

Z mikrostrukturalnego punktu widzenia powłoki Mo-Re charakteryzowały się obecnością roztworu stałego renu w molibdenie oraz czystego renu. Nie stwierdzono obecności szkodliwych faz TCP.

Proces krzemowania pozwolił na uzyskanie jednorodnych i trwałych powłok krzemkowych typu MoSi₂/ReSi₂ w przypadku powłok z dodatkiem renu oraz jednofazowych powłok MoSi₂ w przypadku czystego molibdenu. Podwarstwa Mo₅Si₃ jest efektem procesów dyfuzyjnych zachodzących pomiędzy warstwami MoSi₂ i materiałem podłoża czyli molibdenem.

Ze względu na nieograniczoną rozpuszczalność krzemków molibdenu i renu, układ faz MoSi₂/ReSi₂ występuje w postaci roztworu stałego, jako efekt krzemowania roztworu stałego renu w molibdenie

Wytworzenie powłok Mo-Re-Si na cermetalowym podłożu typu Mo-ZrO₂, pozwoliło na uzyskanie materiału o wysokiej użyteczności praktycznej w przemyśle szklarskim, zapewniającego zachowanie jakości masy szklanej (brak zanieczyszczeń) oraz trwałość użytkową materiału w całym cyklu szklarskim.

5 Literatura

- [1] S.S. Naboychenko, I.B. Murashova, O.D.. Neilov (2009) „Production of refractory metal powder” In :„Handbook of non-ferrous metals powder”edited by O.D.. Neilov, S.S. Naboychenko, G. Dowson, Elsevier
- [2] R. Ohser-Wiedemann, U. Martin, H.J. Seifert, A. Müller „Densification behaviour of pure molybdenum powder by spark plasma sintering” *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010) 550–557
- [3]P. Garg, S.-J. Park , R. M. German „Effect of die compaction pressure on densification behavior of molybdenum powders” *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25 (2007) 16–24
- [4] M. Osadnik, M. Staszewski M. Czepelak „Phase transformations in Mo-Re alloys produced by pressure sintering”*Solid State Phenomena* Vol. 163 (2010) pp 191-194
- [5]T.S. Srivatsan, B.G. Ravi, A.S. Naruka, L. Riester, M. Petraroli, T.S. Sudarshan “The microstructure and hardness of molybdenum powders consolidated by plasma pressure compaction”*Powder Technology* 114 _2001. 136–144
- [6]A. Maciejny, G.Moskal “Metale trudnotopliwe we współczesnej technice” *Inżynieria materiałowa* Vol 30 nr 3 s 137 -142 (2009)
- [7] Juan J. Bravo-Suárez ,Raghunath V. Chaudhari and Bala Subramaniam. “Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing”2013, pp 3-68. 2013.
- [8]K. Bilewska, A. Wrona, W. Kurylak, M.Karhu, P. Kivikytö-Reponen, U.-M. Mroueh, P.Kinnunen, E. Offerman, A. Menon, S. Cuesta-Lopez, R. Barros Garcia, "Report on refractory metal reduction potential - potential substitutes", MSP-Refram D5.1October 2016
- [9] https://www.imoa.info/download_files/molybdenum/Applications_Mo_Metal.pdf
- [10] V. T. Ababkov, N. N. Morgunova, B. D. Belyasov, V. N. Goldovskii. Alloys of the Mo–W System, *Metal Science and Heat Treatment*. 17(1975)907–910.29. Refractory metals and their industrial applications: a symposium, Issue 849, edited by R. E. Smallwood, ASTM International, 1984 – Technology & Engineering, p.p. 14–17.
- [11] A. Kochmańska, P. Kochmański „Żaroodporne warstwy Al-Si wytworzone na stopie molibdenu TZM „*Inżynieria materiałowa* Nr 6/2014 s504-507
- [12] M. S. El-Genk, and J. M. Tournier, “A review of refractory metal alloys and mechanically alloyed-oxide dispersion strengthened steels for space nuclear Power systems”, *Journal of Nuclear Materials* 340 (2005) 93–112
- [13]Adi Naor, Noam Eliaz, Eliezer Gileadi, S. Ray Taylor, “Properties and Applications of Rhenium and its Alloys” *The AMMTIAC Quarterly*, 5, 11
- [14]Eliaz N., Gileadi E., *Modern Aspects of Electrochemistry*, 42, (2008), 191

- [15] B.D. Bryskin: Rhenium and Its Alloys, Advanced Materials and Processes, ASM, Vol. 142, No 3, October 1992, str. 22-27.
- [16] G. Leichtfried, J.H. Schneibel, M. Heilmaier, „Ductility and impact resistance of powder-metallurgical molybdenum-rhenium alloys” Metallurgical and materials transactions A, Vol 37A, October 2006-2955
- [17] J. Perrett, J. Martin, J. Peterson, R. Steel, S. Packer, Friction stir welding of industrial steels, Paper presented at TMS Annual Meeting 2011. 27 Feb. – 3 March 2011, San Diego, CA., USA
- [18] Rhenium Alloys, Inc.: www.rheniumalloys.com
- [19] K.J. Leonard, J. T. Busby, S. J., Zinkle, „Microstructural and mechanical property changes with aging of Mo–41Re and Mo–47.5Re alloys” Journal of Nuclear Materials 366 (2007) 369–387
- [20] W. Garrett, A.J. Sherman, J. Stiglich, Rhenium as a HardChrome Replacement for Gun Tubes, Materials and Manufacturing Processes 21 (6) (2006) 618-620]
- [21] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, W. Wolany „A rhenium review – from Discovery to novel applications” Archives of Materials Science and Engineering Vol 82(2016) 70-78
- [22] J.L. Vučina, S.R. Han Ruben, Production and therapeutic application of rhenium isotopes, rhenium-186 and rhenium-188: Radioactive pharmaceuticals of the future, Medicinski Pregled 56/7-8 (2003) 362.
- [23] R. Phaeton, Z. Jiang, E. Revskaya, R.F. Darrell, L.G. Goldberg, E. Dadachova, Beta emitters rhenium-188 and lutetium-177 are equally effective in radioimmunotherapy of HPV-positive experimental cervical cancer, Cancer Med 5/1 (2016) 9-16
- [24] A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, W. Wolany „Comparative analysis of the structure of nanocomposites consisting of MWCNTs and Pt or Re nanoparticles” Carbon nanotechnology Eds W.I. Milne, Matt Cole Manchester: One Central Press 2015 s31-53 bibliogr94 poz 32-48
- [25] A. D. Dobrzanska-Danikiewicz, W. Wolany, G. Benke, and Z. Rdzawski „The new MWCNTs–rhenium nanocomposite” Phys. Status Solidi B, 1–6 (2014) / DOI 10.1002/pssb.201451360
- [26] J. Pogorzałek, P. Różański, R. Kuziak „Próby laboratoryjne wytapiania stali z Renem” Prace Instytutu Metalurgii Żelaza 69 (2) (2017) 11–20]
- [27] patent US5437744
- [28] A. Krajnikov, F. Morito, M. Danylenko „Rhenium Effect in Irradiated Mo-Re Alloys and Welds” Universal Journal of Materials Science 2(2): 19-26, (2014)
- [29] S.A. Fabritsiev, A.S. Pokrovsky „The effect of rhenium on the radiation damage resistivity of Mo–Re alloys” Journal of Nuclear Materials Volume 252, Issue 3, (1998) 216–227

- [30] Deng H., Hu W., Shu X., Zhang B., Atomistic simulation of the segregation profiles in Mo-Re random alloys, *Surface Science* 543 (2003) 95-102.
- [31] Sha L., Annealing behavior of molybdenum alloys containing 3 wt% rhenium, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 17 (1999) 381-384.
- [32] Kolmakov A., Geminov V., Vstovsky G., Terent'ev V., Zabolotny V., Starostin E., Effect of rhenium coatings on the mechanical properties of molybdenum wires, *Surface & Coatings Technology* 72 (1995) 43-50
- [33] J.T. Busby, K.J. Leonard, S.J. Zinkle "Radiation-damage in molybdenum-rhenium alloys for space reactor applications" *Journal of Nuclear Materials* 366 (2007) 388-406
- [34] F. Morito, V.P. Chakin, M.I. Danylenko, A.V. Krajnikov "Radiation-induced strengthening in EB welds of Mo-Re alloys during high-temperature neutron irradiation" *Journal of Nuclear Materials* 417 (2011) 976-979
- [35] Peng Liu, Ke-yun Feng, Ge-ming Zhang „A novel study on laser lap welding of refractory alloy 50Mo-50Re of small-scale thin sheet *Vacuum* 136 (2017) 10-13
- [36] A. Hasegawa, K. Ueda, M. Satou, K. Abe "Neutron irradiation embrittlement of molybdenum-rhenium alloys and their improvement by heat treatment" *Journal of Nuclear Materials* 258±263 (1998) 902-906
- [37] T. Leonardh „ Molybdenum -rhenium implantable medical devices"
- [38] Halpern J. M., Martin H. B „Rhenium alloys as ductile substrates for diamond thin-film electrodes" *Diamond & Related Materials* 42 (2014) 33-40
- [39] T.B. Massalski "Binary Alloy Phase Diagrams" *ASM Handbook*, vol2, 1987, p1623
- [40] S.A. Farzadfar, M. Levesque, M. Phejar, J.-M. Joubert „Thermodynamic assessment of the Molybdenum-Rhenium system" *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 33 (2009) 502-510
- [41] Mao P., Hana K, Xin Y. "Thermodynamic assessment of the Mo-Re binary system" *Journal of Alloys and Compounds* 464 (2008) 190-196
- [42] Y. Yang, Ch. Zhang, Sh. Chen, D. Morgan, Y. A. Chang „First-principles calculation aided thermodynamic modeling of the Mo-Re system" *Intermetallics* 18 (2010) 574-581
- [43] J.L. Garin, R.L. Mannheim, *Key Eng. Mater.* 189-191 (2001) 394-400.
- [44] R. Mathieu, N. Dupin, J.-C. Crivello, K. Yaqoob, A. Breidi, J.-M. Fiorani, N. David, J.-M. Joubert "CALPHAD description of the Mo-Re system focused on the sigma phase modeling" *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 43 (2013) 18-31
- [45] J.-M. Joubert „Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase" *Progress in Materials Science* 53 (2008) 528-583

- [46] Khurram Yaqoob. "Experimental determination and thermodynamic modelisation of Mo-Ni-Resystem". Other. Universit_e Paris-Est, 2012. English
- [47] J.C. Carlen and B.D. Bryskin, "Concerning Sigma-Phase in Molybdenum-Rhenium Alloys" JMEPEG (1994) 3:282-291
- [48] P. Falbriard, P. Rochette, and G. Nicolas, Refractory Materials Likely to Be Used in the Net Divertor Armour, *Refract. Met. Hard Mater.*, Vol 10, 1991, p 37-43
- [49] Todd Leonhardt, Jan-C. Carlén¹, and Martin Buck¹, Charles R. Brinkman², Weiju Ren², and C.O. Stevens² "Investigation of Mechanical Properties and Microstructure of Various Molybdenum-Rhenium Alloys"
- [50] J.-M. Joubert, M. Phejar, "Crystal chemistry and Calphad modelling of the χ phase Prog. Mater. Sci., 54 (2009) 945-980
- [51] R.LMannheim. J.LGarin "Structural identification of phases in Mo-Re alloys within the range from 5 to 95% Re" Journal of Materials Processing Technology Volumes 143-144, 20 December 2003, Pages 533-538
- [52] M. Osadnik A. Wrona M. Czepelak M. Lis K. Czechowska M. Kamińska K. Bilewska "Nowe pole zastosowań renu jako składnika kompozytów cermetalicznych" RUDY I METALE NIEŻELAZNE 2014/1
- [53] J Xu, T. Leonhardt, J. Farrell, M. Effgen, T. Zhai "Anomalous strain-rate effect on plasticity of a Mo-Re alloy at room temperature" Materials Science and Engineering A 479 (2008) 76-82
- [54] S.R. Agnew and T. Leonhardt "The Low-Temperature Mechanical Behavior of Molybdenum-Rhenium" JOM 2003
- [55] Patent EU 0608817A1
- [56] M.A. Sokolov and E.K. Development of Mo-Re Alloys, Fusion Reactor Materials Program, 2011 DOE/ER0313/50 – Volume 50
- [57] [http; ///www.sulzermetco.com](http://www.sulzermetco.com)
- [58] A.Klimpel.: Napawanie i natryskiwanie cieplne, WNT, 2000.]
- [59] T. Hejwowski "Nowoczesne powłoki nakładane cieplni odporne na zużycie ściernie i erozyjne" Monografia Politechnika Lubelska 2013
- [60] Stanford M.K., DellaCorte C., Eylon D.: Effect of particle morphology on flow characteristics of a composite plasma spray powder. Journal of Thermal Spray Technology 2004. vol. 13, Nr 4, str. 586-592
- [61] F.Zhou, Y. Wang, L. Wang, Y. Wang W. Chen, Ch. Huang M. Liu "Synthesis and characterization of nanostructured t0-YSZ spherical feedstocks for atmospheric plasma spraying" Journal of Alloys and Compounds 740 (2018) 610-616]

- [62] Benavente Martínez, R.; Salvador Moya, MD. (2013). Influence of the feedstock characteristics on the microstructure and properties of Al₂O₃ TiO₂ plasma-sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*. 220:74-79
- [63] Kuei-Chung Cheng a, Jing-Han Chen b, Shane Stadler, Shih-Hsun Chen “ Properties of atomized AlCoCrFeNi high-entropy alloy powders and their phase-adjustable coatings prepared via plasma spray process “*Applied Surface Science Volume 478*, 1 June 2019, Pages 478-486]
- [64] Davis J.R.: *Handbook of thermal spray technology*, ASM International, 2005.
- [65] Pawlowski L., *The science and engineering of thermal spray coatings*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd., 2008
- [66] Herman H *Powders for Thermal Spray Technology” KONA Powder and particle Journal (1991) Vol. 9 Pages 187-199*
- [67] G. Bertrand,, P. Roy, C. Filiatre, C. Coddet “*Spray-dried ceramic powders:A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules” Chemical Engineering Science 60 (2005) 95 – 102*
- [68] Fauchais, P., Montavon, G. & Bertrand, G „*From Powders to Thermally Sprayed Coatings Journal of Thermal Spray Technology 2010, Vol 19, Issue 1–2, pp 56–80*
- [69] Simander W., Walser H.: *Ceramics Engineering & Science Proceedings*, 24, 1, (2003), 243
2. Dunkl M., Fantinel A., Dinelli G., Tognon R.: *Ceramics Engineering & Science Proceedings*, 18 (1996), 216
- [70] Le Brun, P., Froyen, L., Delaey, L.: *The modelling of the mechanical alloying process in a planetary ball mill, Mater. Sci. and Eng., A 161, 1993, pp.75-82*
- [71] Shaya Sharif Javaherian, Hossein Aghajani & Hamed Tavakoli (2017): *Investigation on ammonium perrhenate behaviour in nitrogen, argon and hydrogen atmosphere as a part of rhenium extraction process, Mineral Processing and Extractive Metallurgy*
- [72] Mnnheim RL, Garin JL. 2003. *Micro structural characterization of rhenium powder obtained at various temperatures. Adv Powder Technol. 416(4):273–282.*
- [73] [<http://www.crystallography.net/>]
- [74] [1.V.L. Burdick, *The Corrosive Nature of Molten Glass, Introduction to Glass Science*, L.D. Pye, H.J. Stevens, and W.C. LaCourse, Ed., Plenum Press, New York, 1972, p 545-561
- [75] I. Vanmoortel, J. De Strycker, E. Temmerman, and A. Adriaens, *Insights into the Oxidation Mechanism of Molybdenum in Molten Glass, Ceram.-Silika’ ty*, 2018, 52, p 1-7
- [76] M. Laribi, A.B. Vannes, and D. Treheux, *Study of Mechanical Behavior of Molybdenum Coating Using Sliding Wear and Impact Tests, Wear*, 2007, 262, p 1330-1336 8
- [77] . T.A. Stolarski and S. Tobe, *The Effect of Spraying Distance on Wear Resistance of Molybdenum Coatings, Wear*, 2001, 249, p 1096-1102 9.
- [78] H. Byoungchul, L. Sunghak, and A. Jeehoon, *Correlation of Microstructure and Wear Resistance of Molybdenum Blend Fig. 22 Potential ways of deposition of molybdenum silicide coatings J Therm Spray Tech 123 Coatings Fabricated by Atmospheric Plasma Spraying, Mater. Sci. Eng., A*, 2004, 366, p 152-163 10

- [79] . A.P. Tomiisa, E. Saiz, S. Lopez-Esteban, M. Benhassine, J. de Coninck, N. Rauch, and M. Ruhle, Wetting of Metals and Glasses on Mo, *Int. J. Mater. Res.*, 2007, 98, p 1238-1243
- [80] H.-P. Martinz, B. Nigg, J. Matej, M. Sulik, H. Larcher and A. Hoffmann “Properties of the SIBOR® oxidation protective coating on refractory metal alloys” RM 7 s67-83
- [81] Yi Wang, Dezhi Wang, Jianhui Yan, Aokui Sun “Preparation and characterization of molybdenum disilicide coating on molybdenum substrate by air plasma spraying” *Applied Surface Science* 284 (2013) 881– 888
- [82]. J.A. Hawk and D.E. Alman, A Comparative Study of the Abrasive Wear Behavior of MoSi₂, *Scr. Metall. Mater.*, 1995, 32, p 725-730 30.
- [83] J. Yan, Z. He, Y. Wang, J. Qiu, and Y. Wang, Microstructure and Wear Resistance of Plasma-Sprayed Molybdenum Coating Reinforced by MoSi₂ Particles, *J. Therm. Spray Technol.*, 2016, 25, p 1322-1329).
- [84] Y.Y. Zhang, Y.G. Li, and C.G. Bai, Microstructure and Oxidation Behavior of Si–MoSi₂ Functionally Graded Coating on Mo Substrate, *Ceram. Int.*, 2017, 43, p 6250-6256).
- [85] J.K. Yoon, J.K. Lee, K.H. Lee, J.Y. Byun, G.H. Kim, and K.T. Hong, Microstructure and Growth Kinetics of the Mo₅Si₃ and Mo₃Si Layers in MoSi₂/Mo Diffusion Couple, *Intermetallics*, 2003, 11, p 687-696
- [86] T. Siegrist, F. Hulliger, and G. Travaglini, The Crystal Structure and Some Properties of ReSi₂, *J. Less Common Met.*, 1983, 92, p 119-129 35. T.E. Mitchell and A. Misra, Structure and Mechanical Properties of (Mo, Re)Si₂ Alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, 1999, 261, p 106-112
- [87] T.E. Mitchell and A. Misra, Structure and Mechanical Properties of (Mo, Re)Si₂ Alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, 1999, 261, p 106-112
- [88] Y. Harada, Y. Murata, and M. Morinaga, Solid solution Softening and Hardening in Alloyed MoSi₂, *Intermetallics*, 1998, 6, p 529- 535)
- [89] T.E. Mitchell and A. Misra, Structure and Mechanical Properties of (Mo, Re)Si₂ Alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, 1999, 261, p 106-112
- [90] F.M. d’Heurle, C.S. Petersson, and M.Y. Tsai, Observations on the Hexagonal Form of MoSi₂ and WSi₂ Films Produced by ion Implantation and on Related Snowplow Effects, *J. Appl. Phys.*, 1980, 51, p 5976-5980
- [91] M.Z. Mehrizi, M. Shamanian, A. Saidi, R.S. Razazvi, and R. Beigi, Evaluation of Oxidation Behavior of Laser Clad CoWSi₂ Coating on Pure Ni Substrate at Different Temperatures, *Ceram. Int.*, 2015, 41, p 9715-9721 42.
- [92] P. Zhang and X. Guo, Improvement in Oxidation Resistance of Silicide Coating on an Nb-Ti-Si Based Ultrahigh Temperature Alloy by Second Aluminizing Treatment, *Corros. Sci.*, 2015, 91, p 101-107
- [93] Moskal G., Migas, D., Osadnik, M. *et al.* Characterization of the Gradient (Mo, Re)Si₂/Mo-Re Coatings Deposited in the Hybrid Process. *J Therm Spray Tech* 28, 1532–1553 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00909-6>
- [94]. T.E. Mitchell and A. Misra, Structure and Mechanical Properties of (Mo, Re)Si₂ Alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, 1999, 261, p 106-112
- [95]. Y. Harada, Y. Murata, and M. Morinaga, Solid solution Softening and Hardening in Alloyed MoSi₂, *Intermetallics*, 1998, 6, p 529- 535]