ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

P. 3353/00

Wojciech SZKLINIARZ

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA OBRÓBKI CIEPLNEJ DO ROZDRABNIANIA ZIARN TYTANU I JEGO STOPÓW

HUTNICTWO

Z. 57

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

GLIWICE 2000

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
Nr 1462

P. 3353/00

WOJCIECH SZKLINIARZ

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA OBRÓBKI CIEPLNEJ DO ROZDRABNIANIA ZIARN TYTANU I JEGO STOPÓW

GLIWICE 2000

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Franciszek Grosman

Prof. dr hab. inż. Jan Sieniawski

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY - Prof. dr hab. Zygmunt Kleszczewski

REDAKTOR DZIAŁU - Doc. dr hab. inż. Stanisław Serkowski

SEKRETARZ REDAKCJI - Mgr Elżbieta Leśko

REDAKCJA

Mgr Anna Błażkiewicz

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
tel./fax 237-13-81, www.wydawnictwo.polsl.gliwice.pl,
wydawnictwo@polsl.gliwice.pl

Nakład 110+83 egz. Ark. wyd. 13. Ark. druk. 8,875. Papier offset. kl. III 70x100 80 g
Oddano i podpisano do druku 15.05.2000 r. Druk ukończono w maju 2000 r.
Zam. 17/2000

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP sc, *J&D Gębka*,
Gliwice, ul. Pszczyńska 44, tel./fax 231-87-09

SPIS TREŚCI

Wstęp **7**

1. Skład fazowy i przemiany strukturalne w stopach tytanu **9**

2. Sposoby kształtowania wielkości ziarna stopów tytanu w procesach technologicznych **20**

2.1. Topienie i krystalizacja 20
2.2. Przeróbka plastyczna 22
2.3. Obróbka cieplna 26

3. Oddziaływanie wielkości ziarna na właściwości tytanu i jego stopów **34**

4. Założenia, cel i teza pracy **41**

5. Program badań **44**

5.1. Materiał do badań 44
5.2. Metodyka badań 47

6. Wyniki i omówienie wyników badań **50**

6.1. Przemiany fazowe $\alpha \leftrightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ oraz zjawisko zgniotu fazowego 50
6.2. Zmiany zdefektowania struktury krystalicznej stopów w procesach cyklicznej obróbki cieplnej 100
6.3. Ocena możliwości rozdrabniania ziarna tytanu i jego stopów w procesach obróbki cieplnej 116

7. Wnioski **124**

Literatura **127**

Streszczenie **137**

TABLE OF CONTENTS

INTRODUCTION 7

1. PHASE COMPOSITION AND STRUCTURAL TRANSITIONS IN TITANIUM ALLOYS 9

2. METHODS OF CHANGING THE GRAIN SIZE OF TITANIUM ALLOYS IN TECHNOLOGICAL PROCESSES 20

2.1. Melting and crystallization 20
2.2. Plastic working 22
2.3. Heat treatment 26

3. INFLUENCE OF THE GRAIN SIZE ON TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS PROPERTIES 34

4. ASSUMPTIONS, PURPOSE AND THESIS OF THE RESEARCH PAPER 41

5. PROGRAMME OF RESEARCH 44

5.1. Research material 44
5.2. Methodology of research 47

6. RESULTS AND DISCUSSION OF THE RESEARCH RESULTS 50

6.1. $\alpha \leftrightarrow \beta$ and $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ phase transitions and the phenomenon of internal work–hardening 50
6.2. Changes of alloys microstructure defect in the processes of cyclic heat treatment 100
6.3. Evaluation of the possibilities of refining the grain of titanium its alloys in processes of heat treatment 116

7. CONCLUSIONS 124

BIBLIOGRAPHY 127

ABSTRACT 139

INHALTSVERZEICHNIS

EINFÜHRUNG 7

1. PHASENZUSAMMENSETZUNG UND STRUKTURWANDLUNGEN IN TITANLEGIERUNGEN 9

2. DIE GESTALTUNGSARTEN DER KORNGRÖßE DER TITANLEGIERUNGEN IN TECHNOLOGISCHEN PROZESSEN 20

2.1. Schmelzen und Kristallisation 20
2.2. Plastische Verformung 22
2.3. Termische Behandlung 26

3. DER EINFLUß DER KORNGRÖßE AUF DIE EIGENSCHAFTEN DES TITANS UND TITANLEGIERUNGEN 34

4. DIE VORAUSSETZUNGEN, DER ZWECK UND DIE ARBEITSTHESE 41

5. DAS DER UNTERSUCHUNGSPROGRAMM 44

5.1. Untersuchungsstoff 44
5.2. Methodischesvorgehen 47

6. DIE ERGEBNISSE UND DIE ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE 50

6.1. Die Phasenwandlungen $\alpha \rightarrow \beta$ und $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ und die Phasenverfestigung 50
6.2. Veränderung der Defekte in der Struktur in den Legierungen während der zyklischen Wärmebehandlungs 100
6.3. Die Einschätzung der Kornzerkleinungsmöglichkeiten vom Titan und seiner Legierungen in den Wärmebehandlungs prozessen 116

7. FAZIT 124

LITERATUR 127

KURZFASSUNGEN 141

WSTĘP

Tytan i jego stopy z uwagi na swoje właściwości znajdują coraz większe zastosowanie w lotnictwie, kosmonautyce, przemyśle chemicznym, spożywczym, energetyce i medycynie. Szersze zastosowanie znalazły stopy tytanu charakteryzujące się dobrą wytrzymałością właściwą, żarowytrzymałością, odpornością korozyjną w większości agresywnych środowisk, obojętnością biologiczną itp. [1–8]. W roku 2000 produkcja światowa wyniesie ponad 1 milion ton wyrobów ze stopów tytanu, z czego przeważającą część stanowić będą stopy dwufazowe $\alpha+\beta$. Stosowanie stopów tytanu pomimo wielu niepowtarzalnych zalet jest jeszcze hamowane ich wysoką ceną, wynikającą ze skomplikowanych i energochłonnych procesów wytwarzania i przetwarzania. Stopy tytanu są także materiałem o dużych perspektywach rozwojowych z uwagi na znaczne zasoby tytanu w skorupie ziemskiej [1–4].

Krajowy przemysł nie wytwarza tytanu i jego stopów. Potrzeby lotnictwa, w mniejszym stopniu przemysłu chemicznego i innych gałęzi gospodarki, zaspokajane są importem półwyrobów lub gotowych wyrobów. W procesach przetwórstwa półwyrobów napotyka się wiele trudności, wynikających przede wszystkim z niemożności spełnienia wymagań dotyczących mikrostruktury i związanych z tym właściwości mechanicznych. Przyczyn należy upatrywać między innymi w braku odpowiednich urządzeń i doświadczenia technologicznego. Przekroczenie temperatury przemiany alotropowej w procesach przeróbki plastycznej lub obróbki cieplnej prowadzi do nieodwracalnych zmian mikrostruktury w postaci nadmiernego rozrostu ziarn, ograniczającego użycie wyrobów. Opanowanie metod rozdrobnienia mikrostruktury bez konieczności stosowania nie zawsze możliwego ponownego procesu przeróbki plastycznej powinno się przyczynić do poprawy właściwości mechanicznych.

W literaturze zagranicznej i krajowej opublikowano wiele artykułów i monografii opisujących przemiany fazowe oraz określających związki jakościowe i ilościowe pomiędzy mikrostrukturą i właściwościami [9–13]. Wynika z nich jednoznacznie, że wysoki poziom właściwości mechanicznych stopów tytanu może być osiągnięty pod warunkiem uzyskania jednorodnej, drobnoziarnistej mikrostruktury [1, 14].

Wielkość ziarna stopów tytanu można kształtować w procesach topienia i krystalizacji oraz poprzez przeróbkę plastyczną [1, 2, 6, 15]. Najskuteczniejszą metodą rozdrabniania ziarna tytanu i jego stopów jest jak dotąd połączenie procesów przeróbki plastycznej, prowadzonej w ściśle określonych warunkach technologicznych, z wyżarzaniem rekrystalizującym. Jednak znacznej części półwyrobów i wyrobów ze stopów tytanu nie poddaje się przeróbce plastycznej (wlewki, odlewy), a w przypadku wyrobów o średnich i dużych przekrojach jej efekt jest niezadowalający [2, 15].

Obróbka cieplna stopów o gruboziarnistej wyjściowej mikrostrukturze ogranicza się jedynie do prostych zabiegów wyżarzania. Próby zastosowania obróbki cieplnej

do rozdrobnienia ziarna stopów tytanu nie przyniosły pozytywnych rezultatów [16, 17]. Ich brak tłumaczy się występowaniem małych odkształceń i naprężeń podczas przemiany alotropowej, uniemożliwiających uzyskanie krytycznego stopnia odkształcenia, koniecznego dla wywołania rekrystalizacji [18, 19]. Zaznaczyć należy, że dane literaturowe wartości odkształceń i naprężeń występujących podczas przemiany alotropowej w tytanie cechują się dużymi rozbieżnościami [19–21].

Przedstawiony stan zagadnienia stanowił podstawę do podjęcia badań własnych nad oceną możliwości rozdrabniania ziarna wyrobów wykonanych z tytanu i jego stopów w procesach obróbki cieplnej, bez wcześniejszego odkształcenia. W aspekcie poznawczym dotyczyły dogłębnego poznania zjawiska zgniotu fazowego oraz określenia związanych z tym odkształceń i naprężeń towarzyszących przemianom fazowym w gruboziarnistych, wieloskładnikowych stopach tytanu, jak również czynników determinujących jego skalę. W praktyce otrzymane wyniki badań powinny wykazać możliwości rozdrabniania ziarna tytanu i jego stopów o wyjściowej mikrostrukturze gruboziarnistej wyłącznie zabiegami obróbki cieplnej.

1. SKŁAD FAZOWY I PRZEMIANY STRUKTURALNE W STOPACH TYTANU

Tytan w zależności od temperatury występuje w jednej z dwóch odmian alotropowych.

Odmiana alotropowa Tiα jest trwała do temperatury 1155 K. Krystalizuje w układzie heksagonalnym o stałej sieciowej $a = 0{,}29503$ nm, $c = 0{,}46831$ nm oraz $c/a = 1{,}5873$ [1, 22]. W stopach tytanu z aluminium, tlenem, azotem i węglem występuje jako faza α, a pierwiastki te są jej stabilizatorami. Charakteryzuje się umiarkowaną wytrzymałością oraz dobrą plastycznością.

Odmiana alotropowa Tiβ jest trwała w zakresie temperatury od 1155 K do temperatury topnienia. Krystalizuje w układzie regularnym przestrzennie centrowanym o stałej sieciowej $a = 0{,}3283$ nm [1, 23]. W stopach tytanu występuje jako faza β, będąca roztworem stałym pierwiastków stabilizujących tę fazę (Mo, V, Nb, Ta, Fe, Cr, Mn). W przypadku kiedy stop zawiera pewną zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β (tzw. zawartość krytyczna – c_{kryt}) możliwe jest występowanie tej fazy w temperaturze pokojowej. Jest to metastabilna faza β_m [1, 24], otrzymywana podczas szybkiego chłodzenia z temperatury stabilności fazy β i skłonna do rozpadu na stabilne fazy α i β. Przy zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β znacznie większej od zawartości krytycznej w temperaturze pokojowej występuje termodynamicznie stabilna faza β [24], charakteryzująca się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi i plastycznymi.

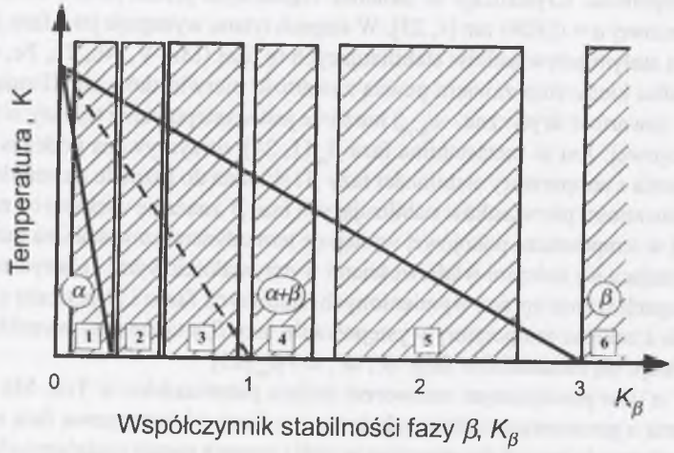
W stopach tytanu oprócz wymienionych, stabilnych faz α i β podczas szybkiego chłodzenia z zakresu temperatury występowania fazy β, a także przy wysokim ciśnieniu otrzymuje się metastabilne fazy: α', α'', ω i β_m [25].

Faza α' jest przesyconym roztworem stałym pierwiastków w Tiα. Ma komórkę elementarną o parametrach zbliżonych do fazy α. Faza α' jest typową fazą martenzytyczną, podobną do innych faz tego typu w stali i stopach metali nieżelaznych [11, 26]. Mikrostruktura fazy α' charakteryzuje się budową iglastą. Na rentgenogramach linie dyfrakcyjne pochodzące od tej fazy są rozmyte, co związane jest z występowaniem dużych naprężeń wewnętrznych [27]. Jest bardziej plastyczna niż martenzyt stali węglowej.

Faza α'' jest także przesyconym roztworem stałym pierwiastków w Tiα. Powstaje tylko w obecności tych pierwiastków, których promień atomowy jest zbliżony do promienia atomowego tytanu. Według Lokszina [28] faza α'' tworzy się w stopach Ti–Me, w których stosunek promieni atomowych Ti:Me jest mniejszy lub równy 1,07 (Nb, Ta, W, Mo, Re i V). Faza α'' tworzy się w stopach o dużej zawartości pierwiastków stopowych i krystalizuje w układzie rombowym [29]. Jest również fazą martenzytyczną i jej mikrostruktura charakteryzuje się budową iglastą [30]. Ma mniejszą twardość oraz większą plastyczność niż faza α'. Obserwowano także, że fazy α' i α'' nigdy nie występują jednocześnie, ponadto zmiany stałych sieciowych przy przejściu fazy α'

w fazę α'' zachodzą w sposób ciągły. Pozwoliło to niektórym autorom [31, 32] na wysunięcie hipotezy, że faza α'' jest efektem niedokończonej przemiany martenzytycznej $\beta \rightarrow \alpha'$ podczas hartowania.

Faza ω tworzy się zarówno podczas chłodzenia, jak i starzenia stopów tytanu, w których zawartość pierwiastków stopowych stabilizujących fazę β jest zbliżona do zawartości krytycznej (rys. 1 – K_β = 1,0). Krystalizuje w strukturze heksagonalnej o stałych sieciowych a = 0,46 nm, c = 0,282 nm i c/a = 0,613 [1, 33], chociaż stwierdzono również występowanie tej fazy w strukturze rombowej [34]. Według Bagariackiego [35] faza ω jest fazą typu elektronowego i powstaje tylko wtedy, kiedy stała sieciowa fazy β wynosi 0,3255–0,326 nm, a stężenie elektronów waha się w granicach 4,06–4,2 elektron/atom. Faza ω jest zawsze koherentnie związana z fazą β, a ponieważ nie ma budowy iglastej i nie towarzyszy jej pojawienie się reliefu na powierzchni, nazwano ją martenzytyczną fazą szczególnego rodzaju. Jej obecności w strukturze towarzyszy zawsze duża twardość oraz kruchość stopów [36].



Rys. 1. Klasyfikacja stopów tytanu w oparciu o układ równowagi Ti – pierwiastek stabilizujący fazę β [37]
Fig. 1. Classification of titanium alloys based on the equilibrium system Ti – β phase stabilizer [37]

Skład fazowy współczesnych stopów tytanu jest zależny przede wszystkim od składu chemicznego i obróbki cieplnej. Stanowią go głównie stabilne fazy α i β. Pewnym wyjątkiem są żarowytrzymałe stopy tytanu, zawierające w strukturze znaczne ilości faz międzymetalicznych, oraz obrabiane cieplnie stopy dwufazowe ($\alpha+\beta$), które na pewnych etapach obróbki mają w swoim składzie fazy metastabilne α', α'', β_m i ω [38]. Równowagową strukturę stopów tytanu można ustalić wartością współczynnika stabilności fazy β – K_β [2, 38–40], definiowanego jako stosunek rzeczywistej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w stopie do ich krytycznej zawartości w stopie dwuskładnikowym Ti–Me. W stopach wieloskładnikowych współczynnik K_β jest sumą ilorazów rzeczywistej zawartości każdego pierwiastka stabilizującego

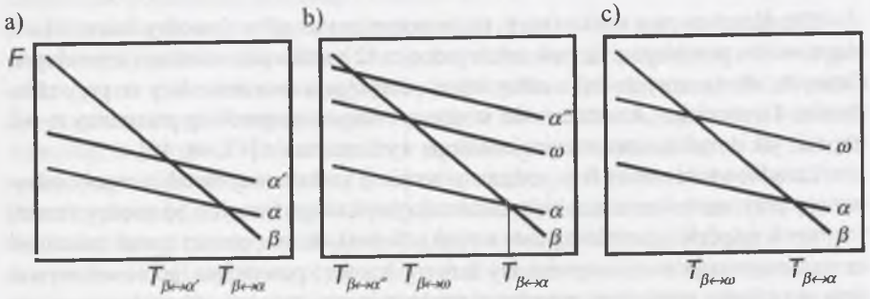
fazę β (c_1, c_2, ..., c_n) do jego krytycznej zawartości w podwójnym stopie z Ti (c_{1kryt}, c_{2kryt}, ..., c_{nkryt}):

$$K_\beta = \frac{c_1}{c_{1kryt}} + \frac{c_2}{c_{2kryt}} + \ldots + \frac{c_n}{c_{nkryt}} \quad (1)$$

Techniczne stopy tytanu próbowano początkowo klasyfikować według składu chemicznego, a następnie według właściwości mechanicznych. Opracowano również klasyfikację stopów tytanu uwzględniającą obydwa wymienione kryteria [39–41]. Najczęściej jednak klasyfikację stopów tytanu opiera się na kryterium struktury w stanie równowagi, z wykorzystaniem współczynnika stabilności fazy β – K_β [40, 41]. Pozwala to wyróżnić sześć podstawowych grup stopów (rys. 1):

1. stopy α – $K_\beta < 0{,}1$,
2. stopy pseudo–α, zawierające w strukturze w stanie wyżarzonym ok. 5% fazy β (K_β = 0,1–0,25),
3. stopy ($\alpha+\beta$) typu martenzytycznego, zawierające w stanie wyżarzonym 5–25% fazy β lub fazy α' i α'' po chłodzeniu w wodzie (K_β = 0,3–0,9),
4. stopy ($\alpha+\beta$) typu przejściowego, zawierające w stanie wyżarzonym 25–50% fazy β, a po chłodzeniu w wodzie metastabilną fazę β_m oraz fazę ω (K_β = 1,0–1,4),
5. stopy pseudo–β, po chłodzeniu w wodzie mające strukturę fazy β (K_β = 1,6–2,5),
6. stopy β o strukturze fazy β w stanie wyżarzonym ($K_\beta > 3{,}0$).

Przemiany fazowe w stopach tytanu są złożone i charakteryzują się dużą różnorodnością. Szczególnie dotyczy to stopów z pierwiastkami przejściowymi, najczęściej stosowanymi w stopach przemysłowych. Struktury metastabilne, nie odpowiadające stanowi równowagi termodynamicznej, można otrzymać w trakcie obróbki cieplnej poprzez krótkotrwałe grzanie lub szybkie chłodzenie. W niektórych przypadkach stan metastabilny odtwarza skład fazowy charakterystyczny dla wyższej temperatury, natomiast w innych przypadkach można otrzymać fazy metastabilne nigdy nie występujące w stanie równowagi [42]. Tworzenie się faz metastabilnych w stopach tytanu jest determinowane czynnikiem termodynamicznym, fazy metastabilne mają bowiem mniejszą wartość energii swobodnej F w porównaniu z wysokotemperaturową fazą β (rys. 2).



Rys. 2. Zmiany energii swobodnej faz w stopach tytanu przy różnej zawartości pierwiastków stopowych [42]
Fig. 2. Changes of free energy of phases in titanium alloys with different content of alloying elements [42]

Powstawanie faz metastabilnych przed fazami typu równowagowego wynika głównie z większego dopasowania sieci i składu chemicznego tych pierwszych w stosunku do fazy wyjściowej. W czystym tytanie i stopach o małej zawartości pierwiastków stopowych warunki termodynamiczne są takie, że w zależności od prędkości chłodzenia i temperatury możliwe jest wydzielanie się zarówno stabilnej fazy α, jak i fazy martenzytycznej α' (rys. 2a). W stopach o średniej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β, w zależności od prędkości chłodzenia i temperatury, występują warunki zapewniające zarówno możliwość powstania stabilnej fazy α, metastabilnych faz α' i α'', a także fazy przejściowej ω (rys. 2b). Duża zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β ustala warunki termodynamiczne, w których rozpad wysokotemperaturowej fazy β w zależności od temperatury i prędkości chłodzenia odbywa się z wydzielaniem stabilnej fazy α lub przejściowej fazy ω (rys. 2c).

Teoria i praktyka obróbki cieplnej wykazała, że do najważniejszych przemian występujących w tytanie i jego stopach należy zaliczyć:

- przemianę alotropową tytanu $\alpha \leftrightarrow \beta$ i przemianę fazową $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ w stopach dwufazowych,
- przemianę martenzytyczną $\beta \rightarrow \alpha'$ i $\beta \rightarrow \alpha''$,
- przemianę eutektoidalną $\beta \rightarrow \alpha$ +TiX.

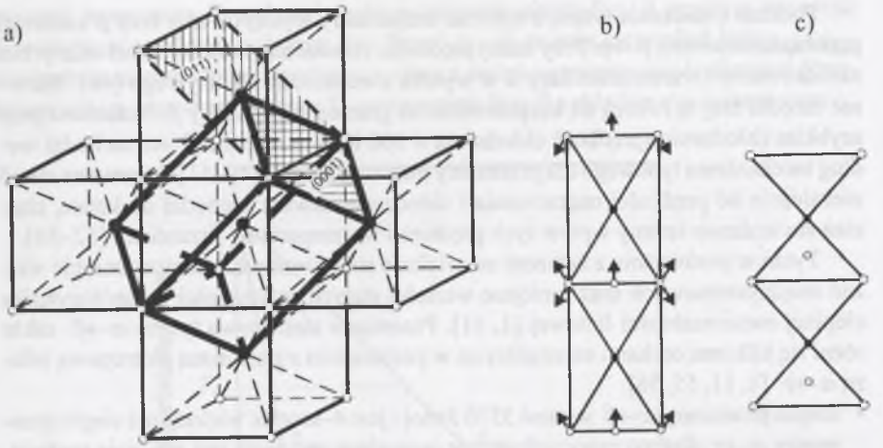
Przemiana alotropowa

Przemiana alotropowa w czystym tytanie, związana z przebudową sieci krystalicznej, przebiega zarówno mechanizmem ścinania, jak i mechanizmem dyfuzyjnym. Jednak w obydwu przypadkach przemiana wymaga przemieszczenia atomów na odległości większe od międzyatomowych [43, 44]. Cechą charakterystyczną przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ jest bezwarunkowe zachowanie orientacji krystalograficznych pomiędzy fazami α i β (rys. 3), które Burgers [45] określił dla cyrkonu, a Newkirk i Geisler [46] potwierdzili dla tytanu:

$$(0001)\alpha \parallel (110)\beta \quad oraz \quad [11\bar{2}]\alpha \parallel [111]\beta \tag{2}$$

Charakterystyczne jest również i to, że przemiana $\alpha \rightarrow \beta$ w dowolnych warunkach nagrzewania przebiega z zachowaniem jednej z 12 możliwych orientacji krystalograficznych, identycznej do tej, według której przebiegało tworzenie fazy α przy chłodzeniu. To zjawisko „dziedziczności struktury" warunkuje przebieg przemiany $\alpha \rightarrow \beta$, chociaż jak dotąd nie znalazło racjonalnego wytłumaczenia [43, 44, 46].

Zarodkowanie nowej fazy podczas przemiany alotropowej metali z reguły odbywa się przy zachowaniu ścisłych zależności krystalograficznych pomiędzy fazami i w tym względzie tytan nie stanowi wyjątku. Jednak dla większości metali zależność ta nie determinuje związku pomiędzy fazą wyjściową i powstającą, ponieważ wywołane w procesie przemiany naprężenia strukturalne związane z odkształceniami sieciowymi, spowodowanymi różnicą objętości właściwej faz i ich współczynników rozszerzalności cieplnej, sprzyjają przeorientowaniu tworzącej się fazy i utracie



Rys. 3. Układ komórek elementarnych Tiα i Tiβ podczas przemiany alotropowej $\alpha \leftrightarrow \beta$ (a) oraz zmiany położeń atomów płaszczyzny {110} (b) w płaszczyznę {0001} (c) podczas przemiany sieci regularnej przestrzennie centrowanej w sieć heksagonalną [1]

Fig. 3. Tiα and Tiβ elementary cells system during allotropic transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ (a) and changes of positions of the {110} plane (b) into the {0001} plane (c) during the transition from a regular body-centred lattice to a hexagonal one [1]

wyjściowego dopasowania. Zjawisko takie występuje np. w trakcie przemiany alotropowej żelaza, kiedy w procesie wzrostu zarodków fazy Feγ, wskutek dużej różnicy objętości właściwej faz Feα i Feγ, zależności krystalograficzne pomiędzy fazami zostają naruszone oraz zerwane [1, 11]. W tytanie w wyniku dobrego dopasowania rozmiarów komórek elementarnych faz Tiα i Tiβ nie ma istotnej przyczyny dla zmiany orientacji kryształów fazy β podczas przemiany $\alpha \rightarrow \beta$. Cyklowi przemian $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ nie towarzyszy pojawienie się ziarn o nowej orientacji krystalograficznej, z czym z kolei są związane małe naprężenia wewnętrzne. Jest to przyczyną występowania, niekorzystnego z praktycznego punktu widzenia, zjawiska powrotu ziarn podczas obróbki cieplnej do poprzedniej orientacji i rozmiarów.

W trakcie wolnego nagrzewania przemiana $\alpha \rightarrow \beta$ odbywa się w trzech etapach: utworzenie poprzez mechanizm ścinania zarodków fazy β, przede wszystkim w obszarze granic ziarn, ich wzrost w wyniku mechanizmu dyfuzyjnego aż do zetknięcia się poszczególnych obszarów z jednoczesnym odtworzeniem wyjściowej struktury ziarnistej, a następnie ich rozrost. Przy prędkości nagrzewania powyżej 20 K/s powstają warunki zarodkowania fazy β nie tylko na granicach ziarn, ale i wewnątrz ziarn. Autorzy pracy [47] tłumaczą ten fakt pojawieniem się znacznych naprężeń, związanych z anizotropią rozszerzalności cieplnej ziarn o różnej orientacji, zdolnych do zmiany warunków zarodkowania w oparciu o mechanizm ścinania. Im większy jest poziom tych naprężeń, tym silniejsza jest tendencja do ich relaksacji, która z kolei utrudnia przebieg przemiany mechanizmem ścinania. Jednak w opinii wielu badaczy [1, 10–12, 47] przemiana $\alpha \leftrightarrow \beta$ w warunkach dużych prędkości nagrzewania i chłodzenia na wszystkich etapach odbywa się z udziałem mechanizmu ścinania.

Podczas chłodzenia tytanu z zakresu temperatury występowania fazy β zachodzi przemiana odwrotna $\beta \rightarrow \alpha$. Przy małej prędkości chłodzenia przemiana zachodzi przez zarodkowanie i wzrost ziarn fazy α w wyniku mechanizmu dyfuzyjnego [48]. Pierwsze zarodki fazy α tworzą się bezpośrednio na granicach ziarn fazy β. Natomiast przy szybkim chłodzeniu (prędkość chłodzenia > 100 K/s) przemiana $\beta \rightarrow \alpha$ zachodzi według mechanizmu typowego dla przemiany martenzytycznej [49–51]. Przemiana $\alpha \leftrightarrow \beta$ niezależnie od prędkości nagrzewania i chłodzenia zawsze zachodzi do końca, chociaż stwierdzono istotny wpływ tych prędkości na temperaturę przemiany [52–54].

Tytan w porównaniu z żelazem ma większe stałe sieciowe, mniejszą energię wiązań międzyatomowych oraz mniejsze wartości stałych sprężystości i współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej [1, 11]. Przemiana alotropowa tytanu $\alpha \rightarrow \beta$ także różni się kilkoma cechami szczególnymi w porównaniu z przemianą alotropową żelaza $\alpha \rightarrow \gamma$ [1, 11, 55, 56]:

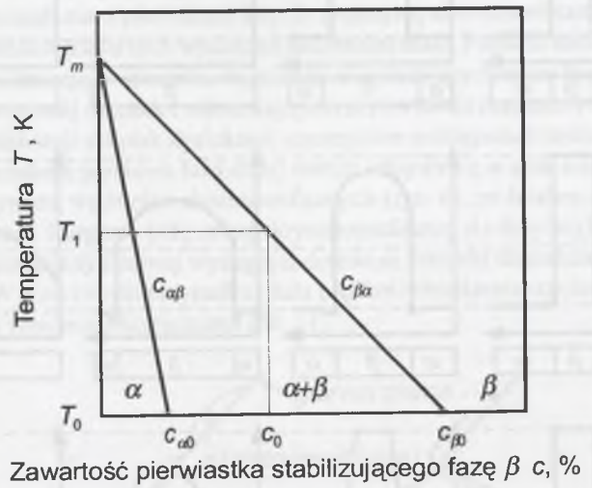
- ciepło przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ wynosi 3570 J/mol i jest 4–krotnie większe niż ciepło przemiany $\alpha \rightarrow \gamma$, dlatego zapoczątkowanie przemiany w tytanie jest znacznie trudniejsze niż w żelazie, natomiast sama przemiana przebiega szybciej,
- zmiana objętości podczas przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ wynosi 0,15–0,3% i jest średnio 20 razy mniejsza niż przy przemianie $\alpha \rightarrow \gamma$ (4,3%),
- naprężenia wewnętrzne podczas przemiany $\alpha \rightarrow \beta$, oszacowane na podstawie teoretycznych rozważań są równe około 1/10 naprężeń obliczonych dla przemiany $\alpha \rightarrow \gamma$,
- moduł sprężystości (E) tytanu w całym zakresie temperatury jest około dwa razy mniejszy niż dla żelaza; stąd energia sprężysta, związana z zarodkowaniem nowej fazy podczas przemiany alotropowej, jest odpowiednio mniejsza i wpływa to silnie na wzrost zarodków nowej fazy,
- samodyfuzja w Tiα i Tiβ jest znacznie większa niż w Feα i Feγ.

Wszystkie wyszczególnione cechy charakterystyczne przemiany alotropowej $\alpha \leftrightarrow \beta$ mają decydujący wpływ na kształtowanie się mikrostruktury tytanu i jego stopów podczas nagrzewania do temperatury wyższej od temperatury przemiany i następnego chłodzenia. Z tych powodów wzrost zarodków w tytanie zachodzi z dużą prędkością, a do jego zapoczątkowania wymagane jest niewielkie przegrzanie (przechłodzenie). To z kolei prowadzi do małej histerezy temperaturowej przemiany. Z powodu ścisłego zachowania zależności krystalograficznych pomiędzy fazą powstającą i zanikającą w granicach makroskopowego ziarna fazy β zwykle występują 2–3 subziarna fazy α [57].

Szczególną cechą odróżniającą przemianę fazową $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ w dwufazowych stopach tytanu od przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ w stopach jednofazowych jest obecność w wyjściowej strukturze stopów dwufazowych pewnej zawartości fazy β. Możliwość zarodkowania fazy β w obszarach fazy α nie może być w pełni wykluczona, jednak w większości przypadków przemiana $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ rozwija się poprzez zwiększenie objętości fazy β w wyniku przemieszczenia granicy międzyfazowej α/β. Wyjściową fazę β, w tym przypadku, można traktować jako pewnego rodzaju zarodek, którego warunkiem wzrostu jest jednoczesne przemieszczanie pierwiastków stabilizujących fazę β z obszarów fazy α do granicy międzyfazowej α/β.

Dyfuzyjny mechanizm przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ można poddać analizie w oparciu o schemat układu równowagi fazowej (rys. 4). Przy nagrzewaniu stopu o składzie c_0

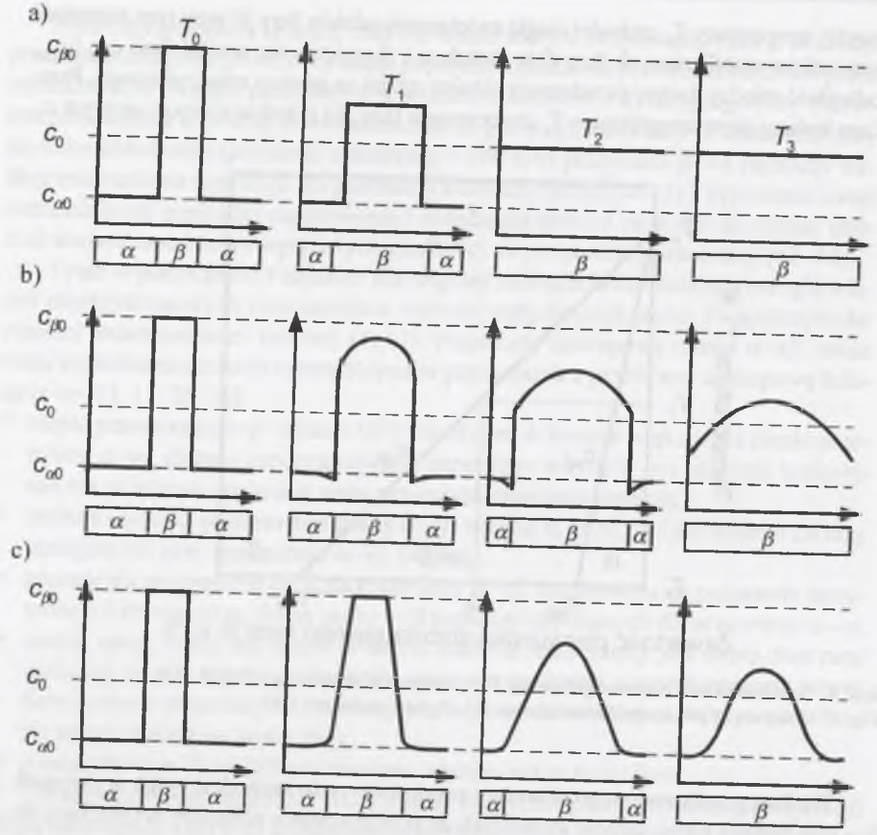
powyżej temperatury T_0 zachodzi ciągłe zwiększanie udziału fazy β, przy tym zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β w fazach α i β zmienia się wzdłuż linii $c_{\alpha\beta}$ i $c_{\beta\alpha}$, a odległość między liniami przedstawia różnicę stężeń na granicy międzyfazowej. Przemiana kończy się w temperaturze T_1 utworzeniem fazy β o składzie równowagowym c_0.



Rys. 4. Schemat układu równowagi fazowej Ti – pierwiastek stabilizujący fazę β [58]
Fig. 4. Diagram of phase equilibrium system Ti – β phase stabilizer [58]

Według przedstawionego schematu przemiana może zachodzić tylko w przypadku, gdy dyfuzja pierwiastków stopowych ze wzbogaconych obszarów wyjściowej fazy β jest w stanie zapewnić utworzenie równowagowej zawartości wysokotemperaturowej fazy β o odpowiednim składzie chemicznym. Takie warunki mogą jedynie zaistnieć podczas bardzo wolnego nagrzewania, połączonego z wygrzewaniem (rys. 5a). Skład fazowy i zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β w pełni odpowiadają układowi równowagi również przy pewnym zwiększeniu prędkości nagrzewania, jednak tylko do momentu wystarczającej ruchliwości dyfuzyjnej atomów (rys. 5b). W przeciwnym przypadku następuje moment, kiedy korzystne warunki termodynamiczne w określonej objętości fazy α inicjują przemianę $\alpha \rightarrow \beta$, ale jej przebieg jest hamowany niedostateczną zawartością składników stopowych na granicy międzyfazowej (rys. 5c). Występuje więc zmniejszenie zawartości fazy β lub przemiana przebiega mechanizmem bezdyfuzyjnym. Mechanizm bezdyfuzyjny dopuszcza możliwość przebiegu przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ bez spełnienia warunków stężeniowych, z późniejszym rozdziałem składników stopowych pomiędzy obszarami wyjściowej i nowo utworzonej fazy β [58, 59].

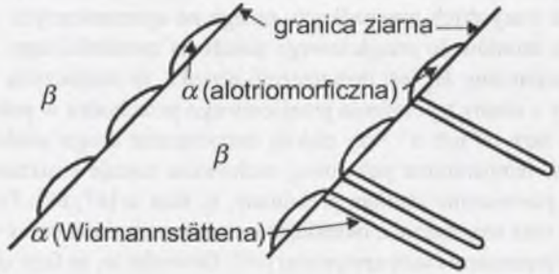
Faza β utworzona w momencie zakończenia przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ charakteryzuje się dużą niejednorodnością składu chemicznego. Szczególnie dotyczy to pierwiastków stabilizujących fazę β [60]. Niejednorodność ta wpływa na strukturę otrzymaną zarówno podczas wolnego, jak i szybkiego chłodzenia.



Rys. 5. Schemat zmiany zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β na przekroju płytki fazy β podczas przemiany fazowej $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ przebiegającej w różnych warunkach i według różnych mechanizmów: a) wyżarzanie izotermiczne (mechanizm dyfuzyjny), b) nagrzewanie ciągłe (mechanizm dyfuzyjny), c) nagrzewanie z dużą prędkością (mechanizm bezdyfuzyjny)

Fig. 5 Diagram of the change of β phase stabilizers content on the β phase lamella section during the phase transition α+β→β proceeding in different conditions and according to different mechanisms [59]: a) isothermal annealing (diffusion mechanism), b) continuous heating (diffusion mechanism), c) high rate heating (non-diffusion mechanism)

Wzrostowi ziarn fazy α podczas wolnego chłodzenia towarzyszy dyfuzyjny rozdział pierwiastków stopowych w strukturze; pierwiastki stabilizujące fazę β z rosnących kryształów fazy α dyfundują do osnowy. W granicach wyjściowego ziarna fazy β tworzą się kolonie jednakowo zorientowanych płytek fazy α, pomiędzy którymi znajdują się obszary wzbogacone w pierwiastki stabilizujące fazę β oraz zanieczyszczenia. W stopach o dużej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β ($K_\beta > 0{,}1$) w obszarach tych tworzy się faza β [59]. Grubość płytek fazy α jest determinowana prędkością chłodzenia i zawartością składników stopowych [59, 60]. Zwiększenie prędkości chłodzenia i zawartości składników stopowych prowadzi zawsze do rozdrobnienia mikrostruktury płytkowej. Przemiana $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ według najnowszych teorii (rys. 6) jest realizowana w kilku etapach [60–62]. Przemiana jest poprzedzona procesami dyfuzyjnymi, w wyniku których tworzą się strefy zubożone i wzbogacone w pierwiastki stabilizujące fazę β. Najbardziej prawdopodobnymi miejscami występowania stref zubożonych są obszary byłej fazy α. W trakcie wolnego chłodzenia w pierwszej kolejności na granicach ziarn pierwotnej fazy β tworzą się alotriomorficzne wydzielenia fazy α. Szybkość wzrostu tych wydzieleń jest bardzo mała. Ponadto zachowują uprzywilejowaną orientację w stosunku do jednego z sąsiadujących ziarn fazy β. Pojawienie się fazy α o innej objętości właściwej sprzyja powstaniu naprężeń i będących wynikiem ich relaksacji skupisk dyslokacji, szczególnie w miejscach styku trzech ziarn, w których zarodkuje płytkowa faza α. Jej wzrost odbywa się w głąb ziarna, w kierunku przeciwnym do wydzieleń alotriomorficznych (rys. 6), ze ścisłym zachowaniem określonej przez Burgersa [45] relacji krystalograficznej do fazy wyjściowej. Taki mechanizm przemiany fazowej występuje, dopóki są warunki do realizacji przemiany dyfuzyjnej. W przeciwnym przypadku (duża prędkość chłodzenia) zachodzi przemiana bezdyfuzyjna typu martenzytycznego [50, 51].



Rys. 6. Schemat przemiany $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ podczas chłodzenia stopów tytanu od temperatury występowania fazy β [60, 61]

Fig. 6. Diagram of β→α+β transition during cooling of titanium alloys from the temperature of β phase occurrence [60, 61]

Przemiana martenzytyczna

W tytanie i stopach tytanu w warunkach utrudnionego zarodkowania i wzrostu ziarn stabilnej fazy α (duża prędkość chłodzenia, niska temperatura) może zachodzić przemiana martenzytyczna [50, 51]. Przemiana martenzytyczna przebiega w wyniku przesunięć atomów i odkształcenia sieci roztworu stałego krystalizującego w układzie regularnym przestrzennie centrowanym według mechanizmu [63, 64]:

$$[111](11\bar{2})\beta \equiv [2\bar{1}\bar{1}3](\bar{2}112)\alpha \;\; i \;\; [111](\bar{1}01)\beta \equiv [2\bar{1}\bar{1}3](\bar{1}011)\alpha \qquad (3)$$

oraz poprzez tworzenie bliźniaków: {111} lub {112} [63]. Płaszczyznami habitus w stopach tytanu są najczęściej płaszczyzny typu {334} lub {344} [64]. Pomiędzy fazami

martenzytycznymi α' i α'' występują określone przez Burgersa orientacje krystalograficzne [45]. Przemianie martenzytycznej towarzyszą znaczne odkształcenia sieci [65]. Na przykład podczas przemiany $\beta \rightarrow \alpha'$ można zaobserwować:

- 10% skurcz wzdłuż kierunku $[111]\beta$, który odpowiada kierunkowi $[2\bar{1}\bar{1}0]\alpha'$,
- 10% wydłużenie wzdłuż kierunku $[0\bar{1}1]\beta$, który odpowiada kierunkowi $[01\bar{1}0]\alpha'$,
- 3% wydłużenie wzdłuż kierunku $[01\bar{1}]\beta$, który odpowiada kierunkowi $[000\bar{1}]\alpha'$,

Mniejsze odkształcenia występują podczas przemiany martenzytycznej $\beta \rightarrow \alpha''$ [65].

Podczas hartowania i odkształcania na zimno stopów dwuskładnikowych Ti–V, Ti–Mn, Ti–Fe o współczynniku K_β ok. 1,0, zachodzi przemiana atermiczna $\beta \rightarrow \omega$ [67], polegająca na jednoczesnym przemieszczeniu atomów na odległości nie większe niż odległości międzyatomowe, tj. według mechanizmu typowego dla przemiany martenzytycznej. Przemieszczenia atomów są niewielkie, rzędu 1/10 odległości międzyatomowych [67, 68] i następują w przeciwnych kierunkach, przez co mogą się wzajemnie znosić. W dostatecznym stopniu wyjaśnia to brak reliefu na powierzchni po przemianie $\beta \rightarrow \omega$ [50–51].

Przemiany martenzytyczne w stopach tytanu według najnowszych teorii [69] realizują się w wyniku przemieszczenia atomów w dwóch stadiach. Pierwsze stadium, występujące we wszystkich przypadkach, polega na spontanicznym, jednoczesnym przemieszczeniu atomów do przejściowego położenia metastabilnego. Jeśli temperatura początku przemiany M_S jest dostatecznie wysoka, to rozpoczyna się drugie stadium przemiany – atomy z położenia przejściowego przechodzą w położenie charakterystyczne dla fazy α'' lub α'. Przy niskiej temperaturze drugie stadium przemiany nie zachodzi i w temperaturze pokojowej zachowana zostaje struktura przejściowa, odpowiadająca pierwszemu stadium przemiany, tj. faza ω [67, 68]. Potwierdzono to doświadczalnie oraz teoretycznie, określając przemieszczenia atomów w sieci krystalicznej podczas przemiany martenzytycznej [69]. Dowodzi to, że fazy α'' i ω są fazami pośrednimi, jako stadia przemiany $\beta \rightarrow \alpha'$.

W wyniku przemiany martenzytycznej w tytanie i jego stopach tworzy się faza martenzytyczna o morfologii charakterystycznej dla martenzytu masywnego (listwowego) lub iglastego (płytkowego). Ze zwiększeniem zawartości składników stopowych obserwuje się stopniowe przejście od martenzytu masywnego do płytkowego [70]. Charakterystyczną cechą martenzytu masywnego jest znaczna gęstość dyslokacji wewnątrz listew, będąca wynikiem procesów akomodacji naprężeń towarzyszących przemianie martenzytycznej. W przypadku martenzytu płytkowego akomodacja naprężeń prowadzi przede wszystkim do zwiększenia gęstości bliźniaków [70]. Podobny efekt występuje przy przejściu od fazy martenzytycznej α' do α'' [69].

Skład fazowy dwufazowych stopów tytanu, nagrzanych do temperatury w zakresie przemiany fazowej $\alpha+\beta \rightarrow \beta$, kształtuje się w wyniku częściowej przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ i składa się z nieprzemienionej fazy α oraz powstałej fazy β, przy czym udział objętościowy faz zależy od składu chemicznego stopu, mikrostruktury wyjściowej, prędkości i temperatury nagrzewania.

Zarówno przemiana $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ przy nagrzewaniu, jak i przemiany zachodzące podczas chłodzenia istotnie zmieniają substrukturę faz. Tworzenie się defektów w fazach α i β jest wynikiem relaksacji naprężeń powstających wskutek różnicy objętości właściwej faz i współczynników ich rozszerzalności cieplnej, a także odkształceń związanych z przebudową sieci [71]. Relaksacja tych naprężeń objawia się przede wszystkim w fazie α. Sposób i wielkość relaksacji naprężeń są determinowane przez skład chemiczny faz podczas przemiany, strukturę wyjściową i warunki nagrzewania i chłodzenia [71]. Relaksacja naprężeń w fazie α powoduje pojawienie się bliźniaków, mikrobliźniaków, rzadziej błędów ułożenia i dyslokacji będących efektem poślizgów. Efekty relaksacji naprężeń w fazie β pojawiają się, kiedy procesy te są utrudnione w fazie α. Może to wystąpić przy znacznej zawartości aluminium w fazie α, który jest jej stabilizatorem oraz przy dużej zawartości fazy β w strukturze stopu [71]. W pewnym stopniu zdefektowanie fazy β może być również wynikiem zdefektowania pochodzącego od fazy α i przekazywanego w procesach przebudowy sieci podczas przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ [72].

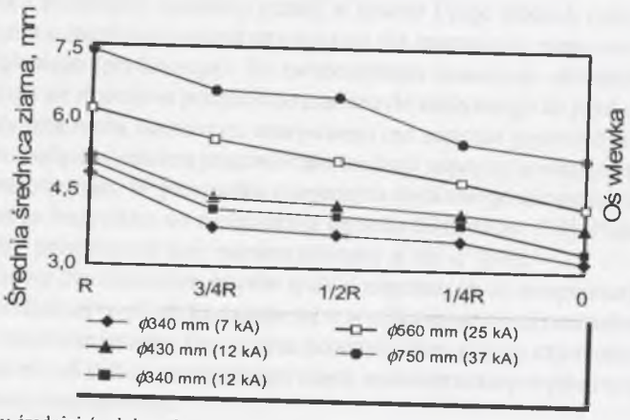
2. SPOSOBY KSZTAŁTOWANIA WIELKOŚCI ZIARNA STOPÓW TYTANU W PROCESACH TECHNOLOGICZNYCH

2.1. Topienie i krystalizacja

Materiałem do produkcji tytanu jest gąbka tytanowa, produkowana w kilku gatunkach różniących się pomiędzy sobą zawartością zanieczyszczeń. Stopy tytanu natomiast otrzymuje się przez topienie odpowiednich składników stopowych, przygotowanych w postaci zapraw, w piecach łukowych, indukcyjnych, plazmowych i elektronowych.

Makrostruktura wlewków tytanu i jego stopów zasadniczo składa się z trzech znacznie różniących się stref: kryształów kolumnowych (przy ściankach krystalizatora), kryształów dendrytycznych i ziarn równoosiowych (środek wlewka) [73].

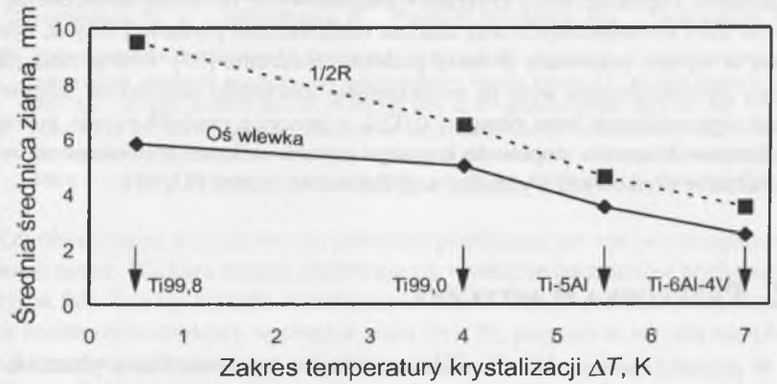
Mikrostruktura wlewków i odlewów stopów tytanu charakteryzuje się gruboziarnistością oraz płytkową morfologią faz α i β w obrębie ziarn pierwotnej fazy β. Wielkość ziarna zależy od średnicy wlewka, stopnia przegrzania kąpieli, szybkości krystalizacji oraz zawartości składników stopowych. Zwiększenie energii dostarczanej podczas topienia (np. prądu łuku) podwyższa temperaturę kąpieli i warstw powierzchniowych metalu, co prowadzi do wzrostu średniej średnicy ziarna (rys. 7).



Rys. 7. Zmiany średniej średnicy ziarna na przekroju wlewka stopu Ti–6Al–2Mo–2Cr w zależności od natężenia prądu łuku i średnicy wlewka [74]

Fig. 7. Changes of the average grain diameter on the section of the Ti–6Al–2Mo–2Cr alloy ingot depending on the arc current intensity and the ingot diameter [74]

Na wielkość ziarna stopów tytanu znacząco wpływa również średnica wlewka (rys. 7). Szczególnie duże rozdrobnienie ziarna ma miejsce przy topieniu i odlewaniu małych objętości metalu i przy bardzo dużych prędkościach krystalizacji [75, 76]. Stopień przegrzania decyduje o liczbie potencjalnych zarodków krystalizacji w jednostce objętości krystalizującego stopu przy zarodkowaniu heterogenicznym. Możliwość przekształcenia potencjalnych zarodków krystalizacji w krystality jest zależna od stopnia przechłodzenia stężeniowego (prędkości wzrostu zarodków) i liczby zarodków tworzących się w jednostce objętości metalu ciekłego przed frontem krystalizacji [75]. Tłumaczy to zmniejszenie średniej średnicy ziarna z rozszerzeniem zakresu temperatury krystalizacji, ściśle związanego z zawartością składników stopowych (rys. 8). Z kolei ze zmniejszeniem prędkości krystalizacji lub zwiększeniem czasu przebywania metalu w stanie ciekłym obserwuje się rozrost ziarna [76].



Rys. 8. Zmiany średniej średnicy ziarna na przekroju wlewka o średnicy 430 mm (15 kA) w funkcji szerokości przedziału krystalizacji i składu chemicznego stopu [74]

Fig. 8. Changes of the average grain diameter on the section of an ingot of 430 mm diameter (15 kA) as a function of the width of the crystallisation interval and the chemical composition of alloy [74]

Uwzględniając gruboziarnistość makrostruktury stopów tytanu i jej niekorzystny wpływ na zachowanie się wlewków i odlewów w dalszych procesach przetwarzania, ważnym elementem procesu technologicznego produkcji półwyrobów i wyrobów było opracowanie metod rozdrabniania struktury na etapie topienia oraz krystalizacji.

Mieszanie ciekłego metalu sprzyja zmniejszeniu ziarna we wlewkach i odlewach [77, 78]. Pole magnetyczne, powodujące mieszanie ciekłego metalu, zmniejsza gradient temperatury i ułatwia zarodkowanie i wzrost kryształów równoosiowych [79]. W warunkach laboratoryjnych wykazano możliwość kształtowania makrostruktury przez zmiany kierunku pola magnetycznego, powodujące zmiany kierunku ruchu ciekłego metalu. Metoda ta pozwoliła na ponad dwukrotne zmniejszenie szerokości strefy kryształów kolumnowych i o ok. 30% średniej średnicy ziarn równoosiowych [74, 79].

Innym sposobem poprawy pierwotnej makrostruktury tytanu i jego stopów jest wibracja cieczy. Efekt mieszania ciekłego metalu towarzyszący wibracji stwarza sprzyjające warunki dla krystalizacji objętościowej. Zastosowanie tej metody pozwala na trzykrotne zmniejszenie szerokości strefy kryształów kolumnowych, nie zmieniając przy tym rozmiarów ziarn równoosiowych [80].

Rozdrobnienie ziarna osiąga się także poprzez zastosowanie topienia z garnisażem [81], połączonego z odlewaniem do wlewnicy lub metalowego krystalizatora. Zmniejsza się przez to stopień przegrzania metalu oraz wyklucza przegrzanie górnej części wlewka. Rozdrobnienie ziarna jest również możliwe przy stosowaniu metod ciągłego odlewania [82].

Postawowym sposobem rozdrobnienia makro- i mikrostruktury tytanu i jego stopów jest proces modyfikacji trudno topliwymi cząstkami, stanowiącymi dodatkowe zarodki krystalizacji [83–85]. W tym celu stosuje się metale ziem rzadkich, proszki i węgliki trudno topliwych metali oraz bor [83, 85].

Badania nad wykorzystaniem modyfikatorów w procesach kształtowania mikrostruktury stopów wykazały, że najskuteczniejszym modyfikatorem jest bor, którego zawartość w stopie wynosi ok. 0,01% [83, 85]. Dodatek boru powoduje dwukrotne zmniejszenie szerokości strefy kryształów kolumnowych, 10–krotne zmniejszenie rozmiarów ziarn równoosiowych oraz znaczne rozdrobnienie płytkowej fazy α, tworzącej się w wyniku przemiany $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ podczas chłodzenia [85]. Efekty modyfikacji ulegają zwielokrotnieniu wraz ze zwiększeniem zawartości składników stopowych. Jednak wprowadzenie boru powyżej 0,02% w procesie modyfikowania powoduje zwiększenie skłonności stopów do kruchego pękania wskutek pojawienia się w mikrostrukturze płytkowych wydzieleń węglikoborków tytanu [83, 85].

2.2. Przeróbka plastyczna

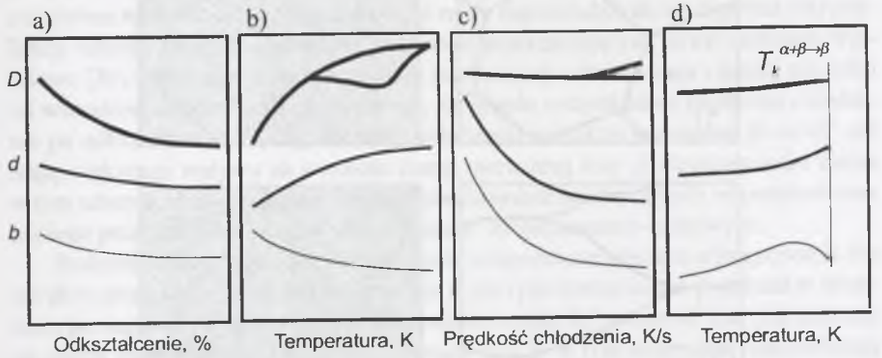
W produkcji półwyrobów i wyrobów ze stopów tytanu metodami przeróbki plastycznej na gorąco istotne znaczenie, decydujące o przebiegu samego procesu, jak i o uzyskanych właściwościach, mają czynniki:

- temperatura, czas i warunki nagrzewania,
- temperatura początku i końca odkształcania,
- prędkość odkształcania,
- sumaryczny i jednostkowy gniot, szczególnie po ostatnim wygrzewaniu,
- prędkość chłodzenia po odkształcaniu.

Zwiększenie stopnia odkształcenia prowadzi do znacznego rozdrobnienia mikrostruktury (rys. 9a). Rozdrobnienie ziarn podczas odkształcania w zakresie występowania fazy β dokonuje się w znacznie większym stopniu niż w przypadku odkształcania w obszarze dwufazowym. Odkształcanie w pewnym zakresie temperatury obszaru β prowadzi do nieoczekiwanego rozdrobnienia ziarna (rys. 9b). Tłumaczy się to rozwojem procesów rekrystalizacji dynamicznej w odkształcanej fazie β, powodujących pojawienie się nowych ziarn [86, 87]. Oczywiście bardzo często obserwuje się rozrost zrekrystalizowanych ziarn wskutek procesów rekrystalizacji wtórnej.

Oprócz składu chemicznego, temperatury i stopnia odkształcenia istotny wpływ na wielkość ziarna wywiera prędkość chłodzenia po odkształceniu. Zwykle wzrost prędkości chłodzenia rozdrabnia ziarno (rys. 9c), chociaż nierzadko obserwuje się zjawisko odwrotne, szczególnie po niewielkich odkształceniach. Ma to miejsce

wówczas, kiedy czas przebywania materiału w wysokiej temperaturze zmniejszy się do tego stopnia, że nie zdążą zajść procesy rekrystalizacji dynamicznej [87].



Rys. 9. Wpływ stopnia odkształcenia (a), temperatury (b), prędkości chłodzenia (c) i temperatury wyżarzania (d) na parametry geometryczne mikrostruktury stopów tytanu (D – średnia średnica ziarna fazy β, d – średnia średnica kolonii płytkowej fazy α, b – grubość płytek fazy α) [39]

Fig. 9. Influence of the strain degree (a), temperature (b), cooling rate (c) and annealing temperature (d) on the geometric parameters of the titanium alloys microstructure (D – average diameter of β phase grain, d – average diameter of α phase lamellar colony, b – thickness of α phase lamellas [39]

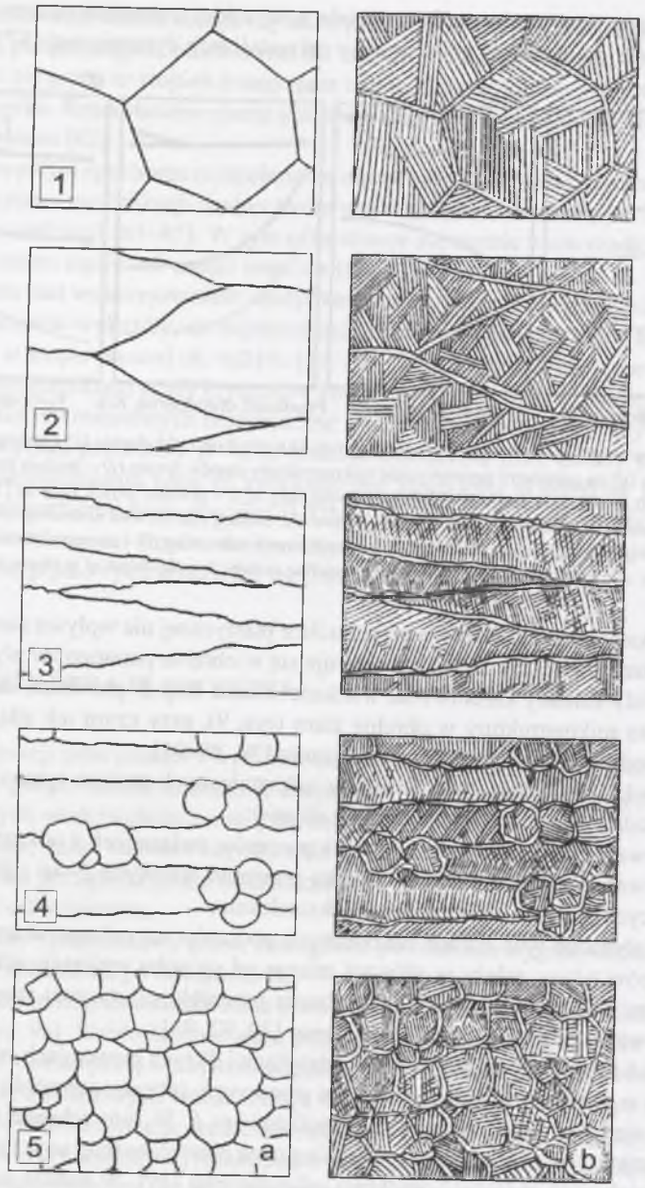
Obróbka cieplna prowadzona po przeróbce plastycznej nie wpływa zasadniczo na wielkość ziarna. Większe zmiany obserwuje się w obrębie parametrów płytkowej fazy α (rys. 9d). Zmiany kształtu oraz wielkości ziarna fazy β prowadzą do jednoczesnych zmian mikrostruktury w obrębie ziarn (rys. 9), przy czym ich siłą napędową staje się prędkość chłodzenia po odkształcaniu [39, 88–91].

Proces kształtowania mikrostruktury odkształcanych stopów tytanu składa się z dwóch podstawowych i równoważnych etapów:

- kształtowanie mikrostruktury na skutek procesów związanych z odkształcaniem,
- kształtowanie mikrostruktury w wyniku przemian fazowych $\beta \rightarrow \alpha$ i $\beta \rightarrow \alpha+\beta$, zachodzących podczas chłodzenia po odkształcaniu.

Oddziaływanie tych dwóch niezależnych procesów na mikrostrukturę i właściwości stopów tytanu zależy w głównej mierze od sposobu realizacji odkształcenia. Istnieją trzy zasadnicze sposoby prowadzenia przeróbki plastycznej stopów tytanu, determinowane głównie temperaturą procesu [39, 92, 93].

W produkcji wyrobów o złożonych kształtach i dużych przekrojach, wykonanych ze stopów o dużej zawartości składników stopowych, procesy przeróbki plastycznej prowadzi się całkowicie w obszarze jednofazowym β. W tym zakresie temperatury stopy charakteryzują się najlepszą technologiczną plastycznością, umożliwiającą stosowanie większych gniotów i prędkości odkształcenia [39]. W trakcie odkształcenia realizowanego w zakresie jednofazowym β ze wzrostem odkształcenia zmienia się kształt ziarn od równoosiowego, charakterystycznego dla stanu wyjściowego (rys. 10, 1), na wydłużony, zgodny z kierunkiem płynięcia metalu (rys. 10, 2–3). W określonych warunkach w mikrostrukturze pojawiają się drobne, równoosiowe ziarna fazy β o rozmiarach 30–100 μm (rys. 10, 4), a w przypadku pełnej rekrystalizacji mikrostruktura



Rys. 10. Schemat zmian mikrostruktury stopów tytanu w procesach odkształcania prowadzonego w temperaturze zakresu występowania fazy β oraz późniejszego chłodzenia [39]

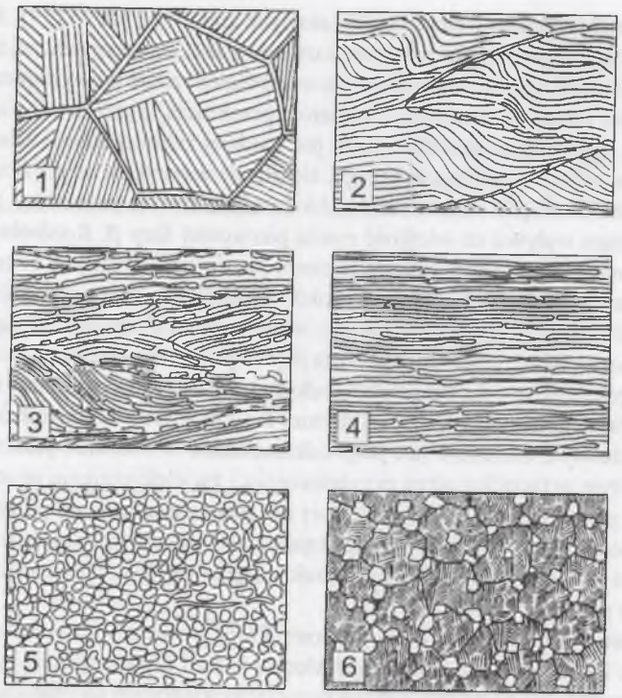
Fig. 10. Diagram of titanium alloys microstructure changes in deformation processes conducted at the temperature of β phase occurrence range and in a subsequent cooling process [39]

stopu w całości jest zbudowana z równoosiowych ziarn (rys. 10, 5) [39]. Jednak przypadek taki rzadko występuje w praktyce, z uwagi na fakt, że rekrystalizacja odbywa się z udziałem niewielkiej liczby zarodków, co może doprowadzić do wystąpienia rekrystalizacji wtórnej i rozrostu ziarna do rozmiarów przekraczających nawet rozmiary wyjściowe [39]. Substruktura wewnątrz ziarn jest bardziej zróżnicowana i zależy nie tylko od warunków odkształcania plastycznego, ale przede wszystkim od prędkości chłodzenia po odkształcaniu [39, 40]. Warunki chłodzenia w trakcie przemiany $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ nie mają większego wpływu na wielkość ziarna pierwotnej fazy β. Rozdrobnienie ziarna w tym schemacie odkształcania wymaga zastosowania bardzo dużych odkształceń oraz ścisłego przestrzegania pozostałych warunków temperaturowo–czasowych.

Podczas odkształcania realizowanego w temperaturze obszaru występowania faz ($\alpha+\beta$) w procesie biorą udział zarówno faza β, jak i pierwotna faza α, pozostała w strukturze po nagrzaniu stopu do temperatury odkształcania. Jej zawartość jest tym większa, im niższa jest temperatura procesu. Struktura fazy β w tym schemacie odkształcania podlega podobnym zmianom jak przy odkształcaniu w obszarze jednofazowym β, z tym że w tym przypadku ulega przyśpieszeniu i zwielokrotnieniu proces jej rekrystalizacji, a procesy rekrystalizacji wtórnej nie mają warunków do pełnego rozwoju. Nowe równoosiowe ziarna fazy β pojawiają się nie tylko na granicach ziarn, ale i wewnątrz ziarn [39, 40]. Średnia średnica zrekrystalizowanych ziarn mieści się w przedziale 5–40 μm.

Różne stadia zmian morfologii mikrostruktury wewnątrz ziarn fazy β przedstawia rys. 11. Ze wzrostem stopnia odkształcenia kształt płytkowych wydzieleń fazy α ulega znacznym zmianom; szczególnie dotyczy to wydzieleń na granicach ziarn oraz prostopadłych do kierunku odkształcania (rys. 11, 1–3). Po odkształceniu powyżej 50% uzyskuje się strukturę włóknistą i rozpoczyna się proces rekrystalizacji dynamicznej, prowadzący do otrzymania ziarn fazy α o kształcie sferoidalnym, o rozmiarach rzędu kilku μm (rys. 11, 4–5) [39, 92]. Jeśli proces odkształcania prowadzony jest w temperaturze zbliżonej do górnej granicy obszaru dwufazowego, to w mikrostrukturze stopu obok sferoidalnej fazy α pojawia się również płytkowa faza α, powstała z fazy β w trakcie chłodzenia po odkształcaniu, oraz zwiększa się wielkość ziarna fazy β (rys. 11, 6). Po odkształceniu większym od 50% uzyskuje się największe rozdrobnienia ziarna, jednak wymaga to ścisłego dotrzymania warunków temperaturowych oraz pokonania znacznych oporów kształtowania, gdyż w tym zakresie temperatury stopy tytanu charakteryzują się najmniejszą technologiczną plastycznością [94–96].

W praktyce przemysłowej często stosuje się przeróbkę plastyczną, podczas której odkształcenie rozpoczyna się w zakresie temperatury występowania fazy β, a kończy w zakresie dwufazowym ($\alpha+\beta$) [39]. Mikrostruktura uzyskana po takiej obróbce zależy od stopnia odkształcenia w zakresie dwufazowym. Po odkształceniu większym od 60% tworzy się mikrostruktura analogiczna jak po odkształceniu wyłącznie w zakresie dwufazowym ($\alpha+\beta$). Przy mniejszych odkształceniach otrzymana mikrostruktura charakteryzuje się znaczną niejednorodnością, polegającą na występowaniu obszarów z globularną i płytkową fazą α (rys. 12) [39]. Rozmiary ziarna fazy β przy tym sposobie odkształcania kształtowane są głównie w początkowym etapie, kiedy proces odbywa się w zakresie jednofazowym β (rys. 12, 1–4).



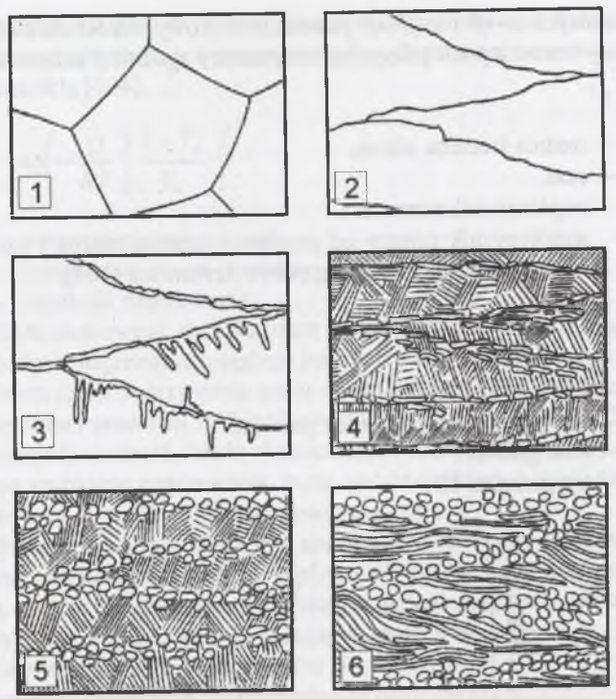
Rys. 11. Schemat zmian mikrostruktury stopów tytanu w procesach odkształcania prowadzonego w temperaturze występowania faz (α+β) i późniejszego chłodzenia [39]

Fig. 11. Diagram of titanium alloys microstructure changes in deformation processes conducted at the temperature of (α+β) phases occurrence and in a subsequent cooling process [39]

W oparciu o przedstawione spostrzeżenia można stwierdzić, że przeróbka plastyczna na gorąco jest najefektywniejszym sposobem kształtowania mikrostruktury tytanu i jego stopów. Warunkami uzyskania drobnoziarnistej mikrostruktury o średniej średnicy ziarna rzędu kilku μm ze sferoidalną fazą α jest prowadzenie procesu w całości w zakresie dwufazowym (α+β), z odkształceniem minimum 50% i przy zastosowaniu prędkości chłodzenia, pozwalającej na pełną rekrystalizację pierwotną bez wywoływania efektów rekrystalizacji wtórnej, która mogłaby prowadzić do ponownego rozrostu zrekrystalizowanych ziarn.

2.3. Obróbka cieplna

Podstawą obróbki cieplnej stopów tytanu są przemiany fazowe, zachodzące podczas nagrzewania i chłodzenia na skutek występowania tytanu w dwóch odmianach



Rys. 12. Schemat zmian mikrostruktury stopów tytanu w procesach odkształcania prowadzonego w przedziale temperatury, którego początek leży w obszarze występowania fazy β, koniec w obszarze dwufazowym (α+β), i późniejszego chłodzenia [39]

Fig. 12. Diagram of titanium alloys microstructure changes in deformation processes conducted at the range of temperature, the beginning of which lies within the region of β phase occurrence, the end in the two-phase region (α+β), and in a subsequent cooling process [39]

alotropowych. Zabiegami obróbki cieplnej można wywołać wiele pożądanych zmian mikrostruktury i związanych z tym zmian właściwości mechanicznych [26, 97–100].

Najważniejszym parametrem geometrycznym mikrostruktury stopów tytanu jest wielkość ziarna pierwotnej fazy β, oddziałująca nie tylko bezpośrednio na zmiany właściwości, ale również w sposób pośredni determinująca morfologię produktów jej rozpadu [39, 40]. Stwierdzono doświadczalnie [101–103], że w trakcie nagrzewania przy przejściu przez zakres temperatury przemiany α+β→β, zamiast spodziewanego rozdrobnienia ziarna, jak to ma miejsce np. w stali, obserwuje się jedynie znaczny rozrost ziarna (rys. 13). Wykazano również, że wówczas rozdrobnienie ziarna jest możliwe jedynie pod warunkiem nagrzewania stopu poddanego przeróbce plastycznej na zimno lub na gorąco [39]. Wyżarzanie izotermiczne stopów tytanu w zakresie temperatury

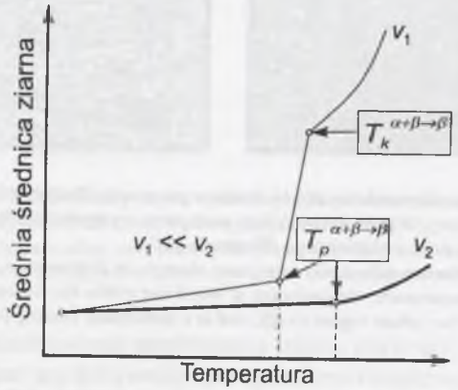
przemian fazowych $\alpha \rightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ powoduje skokowy rozrost ziarna (rys. 13) i następnie dalszy wzrost z podwyższeniem temperatury zgodnie z zależnością:

$$D = k \cdot \tau^n \tag{4}$$

gdzie: D – średnia średnica ziarna,
τ – czas,
n – współczynnik wzrostu,
k – współczynnik zależny od prędkości rozrostu ziarna i zmieniający się wraz z temperaturą według prawa Arrheniusa [104]:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{5}$$

gdzie: k_0 – stała,
Q – energia aktywacji migracji granicy,
R – stała gazowa,
T – temperatura, K.



Rys. 13. Schemat zmian średniej średnicy ziarna stopów tytanu przy nagrzewaniu: v_1 – izotermicznym, v_2 – ciągłym ($v_1 << v_2$) [104]
Fig. 13. Diagram of changes of the average titanium alloys grain diameter at: v_1 – isothermal, v_2 – continuous ($v_1 << v_2$) heating [104]

Szybki rozrost ziarna w temperaturze przemiany jest następstwem całkowitego rozpuszczenia pierwotnej fazy α występującej na granicach ziarn w postaci ciągłej siatki i stanowiącej efektywną barierę rozrostu ziarn [103]. Zauważono jednak, że im skuteczniejsze działanie tej bariery w obszarze dwufazowym, tym bardziej intensywny rozrost ziarna następuje po jej całkowitym usunięciu [102, 103].

Występujący przy szybkim nagrzewaniu ciągłym na granicy obszarów $(\alpha+\beta)/\beta$ skokowy rozrost ziarna nie jest tak istotny i zanika przy prędkości nagrzewania $v_g > 10$ K/s (rys. 13). Stąd wielkość ziarna otrzymana po nagrzewaniu ciągłym jest

znacznie mniejsza dla porównywalnej temperatury nagrzewania. Kinetykę rozrostu ziarna w obszarze temperatury występowania fazy β przy nagrzewaniu ciągłym wyraża się zależnością [104]:

$$D = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)\left(\frac{T-T_p}{V_n}\right)^n \tag{6}$$

gdzie: T – temperatura nagrzewania,
T_p – temperatura końca przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ lub $\alpha+\beta \rightarrow \beta$,
v_n – prędkość nagrzewania.

Brak efektu skokowego rozrostu ziarn przy przejściu przez zakres temperatury przemiany podczas nagrzewania ciągłego jest spowodowany przede wszystkim znacznym skróceniem czasu wytrzymania stopu w wysokiej temperaturze i przesunięciem zakresu temperatury przemian w kierunku wyższych wartości [105, 106]. Wydaje się również, że niejednorodność składu chemicznego w obrębie fazy β, występująca zawsze podczas szybkiego nagrzewania, może być czynnikiem o działaniu podobnym do wydzieleń fazy α w zakresie dwufazowym $(\alpha+\beta)$.

Rozdrobnienie ziarna austenitu przy nagrzewaniu stali spowodowane jest zgniotem fazowym przemiany $\alpha \rightarrow \gamma$ [106]. Wpływ zgniotu fazowego jest uwarunkowany temperaturą, czasem i mechanizmem relaksacji naprężeń wewnętrznych podczas przemian fazowych. Ze względu na małą różnicę objętości właściwej faz α i β w stopach tytanu i istnienie sprzyjających warunków do ich relaksacji [107–109] powstające podczas przemiany naprężenia nie prowadzą do rozdrobnienia ziarna nawet przy dużej prędkości nagrzewania [105, 106]. Wysoka temperatura przemian fazowych i skłonność faz krystalizujących w sieci regularnej przestrzennie centrowanej (faza β) przede wszystkim do poligonizacji, a nie do rekrystalizacji [110, 111], nie pozostają bez wpływu na brak efektów rozdrobnienia ziarna w czasie nagrzewania stopów tytanu.

Zmiany objętościowe zachodzące w tytanie podczas przemiany alotropowej badał Sadovski [19] już w 1960 r. Prowadził ocenę możliwości rozdrabniania ziarna tytanu w wyniku rekrystalizacji wywołanej zgniotem fazowym i temperaturą. Tytan techniczny chłodzono w wodzie z zakresu temperatury fazy β i następnie wyżarzano w temperaturze zbliżonej do temperatury przemiany. Nie stwierdzono oznak rekrystalizacji ani poniżej, ani powyżej temperatury przemiany aż do temperatury topnienia. Wyżarzanie rekrystalizujące próbek odkształconych na zimno, wykonane dla porównania, doprowadziło do utworzenia nowej mikrostruktury składającej się z poliedrycznych ziarn. Do podobnych spostrzeżeń doszli Syutkin i Wyatkin [112], wykazując ponadto, że nawet wielokrotne hartowanie z zakresu temperatury występowania fazy β, połączone z późniejszym wyżarzaniem, nie prowadzi do rozdrobnienia ziarna. Za przyczynę tego zarówno Sadovski, jak i inni autorzy [19, 107–109, 112] uważają niedostateczną wielkość naprężeń i odkształceń związanych ze zgniotem fazowym podczas przemiany alotropowej. Odkształcenia są tak małe, że nagrzewanie tytanu i jego stopów powyżej temperatury przemiany alotropowej, niezależnie od warunków nagrzewania i chłodzenia, w zasadzie nigdy nie pozwala otrzymać nawet wielkości ziarna wyjściowego.

Głównym czynnikiem determinującym wartość tego odkształcenia Δ jest efekt objętościowy przemiany i można to przedstawić zależnością [19]:

$$\Delta = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta\Omega}{\Omega} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\Omega_\beta - \Omega_\alpha}{\Omega_\alpha} \tag{7}$$

gdzie: $\Delta\Omega$ – różnica objętości komórek elementarnych faz α i β,
Ω – objętość komórki elementarnej fazy zanikającej,
Ω_α – objętość właściwa fazy α:

$$\Omega_\alpha = \frac{a_\alpha^2 \cdot c_\alpha \sqrt{3}}{4} \tag{8}$$

Ω_β – objętość właściwa fazy β:

$$\Omega_\beta = \frac{a_\beta^3}{2} \tag{9}$$

a, c – stałe sieciowe.

Zmiana objętości podczas przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ w tytanie określona różnymi metodami badań jest różna. Na przykład Spreadborough i Christian [113] za pomocą pomiarów rentgenowskich określili jej wartość w przedziale 0,15–0,5%. Sadovski [19] i Minc [114] z kolei, opierając się na pomiarach dylatometrycznych oszacowali tę zmianę w przedziale 0,08–0,17%. Podobną wartość (0,17±0,1%) w teoretycznych rozważaniach i obliczeniach otrzymali English i Powell [115] i jest to najczęściej cytowana w literaturze wartość efektu zmiany objętości.

Do obliczenia naprężeń wewnętrznych, towarzyszących przemianie alotropowej tytanu ze zmianą objętości właściwej, Sadovski [19] wykorzystał zasady teorii sprężystości i otrzymał zależność:

$$\sigma = \Delta \cdot E \tag{10}$$

gdzie: E – moduł sprężystości w temperaturze przemiany.

Równanie (10) określa ciśnienie hydrostatyczne wywołane przez sferyczny zarodek powstały ze zmianą objętości w nieskończonej izotropowej osnowie. Obliczone w ten sposób naprężenia wewnętrzne dla tytanu wynoszą ok. 30 MPa, podczas gdy dla żelaza ok. 380 MPa [19].

Autorzy pracy [107] określili natomiast efekt objętościowy przemiany alotropowej tytanu w oparciu o zmianę gęstości faz. Przyjęto, że gęstość Tiα w temperaturze przemiany wynosi $4{,}402 \cdot 10^3$ kg/m^3, a gęstość Tiβ odpowiednio $4{,}32–4{,}35 \cdot 10^3$ kg/m^3. Po uwzględnieniu tych założeń ustalono, że zmiana objętości podczas przemiany wynosi 2,0%, a naprężenia 350 MPa, czyli osiągają poziom ustalony dla żelaza (380 MPa).

Tytan i jego stopy charakteryzują się występowaniem pewnych anomalii w zmianach objętości w zależności od temperatury. Zmiany objętości są bardziej widoczne podczas nagrzewania, gdzie obserwuje się wyraźny spadek objętości. Natomiast podczas chłodzenia zwiększenie objętości jest tak nieznaczne, że w niektórych stopach przemiany fazowej metodą dylatometryczną nie można w ogóle obserwować. Wykazano również [115], że zmiany objętości towarzyszące przemianom $\alpha \leftrightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ w tytanie i jego stopach nie są izotropowe, a rejestrowany dylatometrycznie efekt wypadkowy tych zmian jest bardzo niewielki.

W tytanie i jego stopach jak dotąd poprzez obróbkę cieplną w odróżnieniu od stali nie udało się uzyskać znaczącego rozdrobnienia ziarna. Obecnie wiele uwagi poświęca się zagadnieniom cyklicznej obróbki cieplnej, która jest jednym z bardziej efektywnych sposobów kształtowania mikrostruktury i właściwości mechanicznych tytanu i jego stopów [116–142]. Podstawową przyczyną zmian mikrostruktury w procesach cyklicznej obróbki cieplnej są mikroodkształcenia plastyczne wywołane naprężeniami wewnętrznymi. Pojawiają się podczas grzania i chłodzenia oraz przemian fazowych wskutek oddziaływania mikroobjętości metalu o różnych objętościach właściwych i różnej rozszerzalności cieplnej. Rezultaty cyklicznej obróbki cieplnej są zależne od składu chemicznego stopów i warunków temperaturowo–czasowych.

Cykliczną obróbkę cieplną można prowadzić przez [133, 139, 143]:

- nagrzewanie stopu do temperatury zakresu występowania fazy β,
- nagrzewanie stopu do temperatury zakresu dwufazowego ($\alpha+\beta$).

W pierwszym przypadku mikrostruktura wyjściowa podlega całkowitej zmianie, natomiast w drugim ogólny charakter mikrostruktury pozostaje bez zmian wskutek zachowania pewnej ilości pierwotnej fazy α.

Cykliczna obróbka cieplna z nagrzewaniem do temperatury występowania fazy β z każdym kolejnym cyklem obróbki powoduje, że tworząca się podczas chłodzenia dwufazowa struktura ($\alpha+\beta$) w wyniku procesów dyfuzyjnego rozpadu fazy β zanika, a następnie wydziela się ponownie. Jej efektem jest powstanie rozwiniętej, subziarnistej mikrostruktury, w której liczba defektów i stabilność mikrostruktury zwiększają się z cyklu na cykl [135, 136, 144, 145].

Tworzenie się poligonalnej struktury jest efektem skłonności faz o strukturze A2 do relaksacji naprężeń poprzez poligonizację, natomiast w znacznie mniejszym stopniu poprzez procesy rekrystalizacji. Jednym z mechanizmów zapewniających stabilność subziarnistej struktury poligonalnej jest według wielu autorów [144, 145] utwierdzanie granic niskokątowych atomami domieszek hamujących ich migrację. Powstanie stabilnej, ziarnistej substruktury jest efektywnie wykorzystywane do poprawy przede wszystkim żarowytrzymałości stopów. Powoduje również istotne zwiększenie wytrzymałości, udarności i odporności na pękanie. W niewielkim natomiast stopniu przyczynia się do poprawy wydłużenia i przewężenia stopów [144, 146, 147].

Podczas drugiego sposobu obróbki, polegającego na nagrzewaniu do temperatury obszaru dwufazowego, procesy relaksacji naprężeń będące efektem przemian fazowych prowadzą głównie do zmian morfologii pierwotnej fazy α. W wyniku procesów fragmentacji, sferoidyzacji i koagulacji następuje zmiana płytkowej fazy α na równoosiową, a niekiedy nawet sferoidalną. Prowadzi to do znacznego zwiększenia plastyczności, udarności, wytrzymałości zmęczeniowej przy minimalnym zmniejszeniu wytrzymałości doraźnej [147–150].

Możliwości kształtowania mikrostruktury ziarnistej stopów tytanu bez stosowania odkształcenia, tylko w wyniku wielokrotnego nagrzewania do temperatury obszaru występowania fazy β i chłodzenia, były przedmiotem wielu badań [151–156].

Podstawą wykorzystania cyklicznej obróbki cieplnej do zmiany ziarnistej mikrostruktury stopów tytanu jest hipoteza o zwiększeniu liczby defektów w wyniku przemian fazowych $\alpha \leftrightarrow \beta$ lub $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$.

W procesach kształtowania wielkości ziarna w cyklicznej obróbce cieplnej należy jednocześnie uwzględnić dwa aspekty: konieczność wywołania maksymalnie możliwego zdefektowania, które może wywołać rekrystalizację, a następnie zapewnienie optymalnych warunków do jej rozwoju podczas wyżarzania rekrystalizującego [152, 154–156].

Ogólnie twierdzi się, że poprzez cykliczną obróbkę cieplną i wyżarzanie rekrystalizujące nie udaje się skutecznie rozdrabniać ziarna tytanu i jego stopów, ze względu na małe naprężenia i odkształcenia wynikające ze zgniotu fazowego występującego podczas przemian fazowych [119, 122, 124, 134, 136, 151–153].

Analiza wyników dotychczasowych badań [19, 119, 124, 133, 136, 152–156] tego zagadnienia wykazała kilka przyczyn niekorzystnie wpływających na końcowy wynik stosowanych zabiegów cieplnych. Małe odkształcenia towarzyszące przemianom fazowym w tytanie i jego stopach wymagają uzyskania podczas cyklicznie powtarzanych zabiegów cieplnych kumulacji defektów, przez co należy rozumieć nie tylko tworzenie defektów, ale również przeciwdziałanie ich anihilacji w trakcie kolejnych cykli cieplnych. Wymaga to zastosowania dużych prędkości nagrzewania i ograniczania do minimum czasu wygrzewania stopu w obszarze jednofazowym β. Spełnienie tych warunków będzie ułatwione przy użyciu nagrzewania oporowego lub indukcyjnego. Cykliczna obróbka cieplna stosowana przeważnie przez autorów cytowanych prac [19, 119, 124, 133, 136, 138] to wielokrotne hartowanie. W tych warunkach podczas chłodzenia dokonuje się przemiana martenzytyczna. Przemiana martenzytyczna w polu naprężeń wewnętrznych, wywołanych cyklicznymi zmianami temperatury, pozwala na zachowanie częściowej koherencji pomiędzy fazą zanikającą a tworzącą się fazą martenzytyczną, co znacznie zmniejsza prawdopodobieństwo pojawienia się dodatkowych defektów. Podczas późniejszego nagrzewania w stopie dominują przede wszystkim procesy rozpadu fazy martenzytycznej, które powodują znacznie mniejsze efekty objętościowe, podobnie jak i przemiany martenzytyczne, niż przemiany typu $\alpha \rightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \rightarrow \beta$. W celu zwiększenia gęstości tworzących się defektów należy stosować takie prędkości nagrzewania i chłodzenia, które zapewniają w pełni dyfuzyjny charakter przemian i umożliwiają dodatkowo wykorzystanie efektów naprężeń cieplnych.

Relaksacja naprężeń w stopach tytanu odbywa się głównie poprzez bliźniakowanie płytek fazy α oraz w znacznie mniejszym stopniu w wyniku poślizgu, powodującego niewielki wzrost gęstości dyslokacji w fazie α i minimalny w fazie β. Tymczasem warunkiem koniecznym do rozdrobnienia ziarn dwufazowych stopów tytanu jest wywołanie rekrystalizacji fazy β. Wymaga to uzyskania w procesach obróbki cieplnej znacznej gęstości defektów w całej objętości ziarna przede wszystkim tej fazy.

Nie mniej ważnym czynnikiem, który należy uwzględniać w procesach kształtowania ziarna z wykorzystaniem cyklicznej obróbki cieplnej, jest prawidłowy wybór warunków wyżarzania rekrystalizującego. Nagromadzona w wyniku cyklicznej obróbki wstępnej dodatkowa energia jest na tyle mała, że prowadzenie wyżarzania

rekrystalizującego standardowymi metodami w zakresie temperatury występowania fazy β albo nie spowoduje rekrystalizacji na skutek konkurencyjnych procesów poligonizacyjnych, lub rekrystalizacja będzie się rozwijać poprzez migrację granic ziarn pierwotnych. Taki mechanizm rekrystalizacji, charakterystyczny dla stopów tytanu o małym stopniu odkształcenia [110, 111, 157–164], chociaż powoduje pojawienie się nowych ziarn, to jednak praktycznie nie prowadzi do zmniejszenia wielkości ziarna.

Autorzy pracy [164] postawili hipotezę, że przyczyną wszystkich nieudanych prób rozdrabniania ziarna w wyniku cyklicznej obróbki cieplnej i wyżarzania rekrystalizującego jest nie tyle mała liczba defektów po cyklicznej obróbce wstępnej, co nieprawidłowo dobrany zakres temperatury wyżarzania rekrystalizującego. Metale o strukturze A3 (faza α) po odkształceniu wykazują w trakcie późniejszego wyżarzania głównie skłonność do rekrystalizacji, podczas gdy metale o strukturze A2 (faza β) do poligonizacji. Prowadzenie wyżarzania rekrystalizującego w zakresie temperatury występowania fazy β [164] może więc być przyczyną braku dostatecznych efektów rekrystalizacji. Uwzględniając te uwarunkowania należy końcowe wyżarzanie rekrystalizujące prowadzić w znacznie niższej temperaturze (obszar dwufazowy), zwiększając jednocześnie czas wyżarzania.

W stopach tytanu oprócz stabilnych faz α i β mogą występować również fazy metastabilne α', α'', β_m i ω o znacznie różniących się objętościach właściwych. Cykliczna obróbka cieplna może również prowadzić do otrzymania znacznej liczby defektów, będących efektem zgniotu fazowego towarzyszącego przemianom z udziałem faz metastabilnych [165–170].

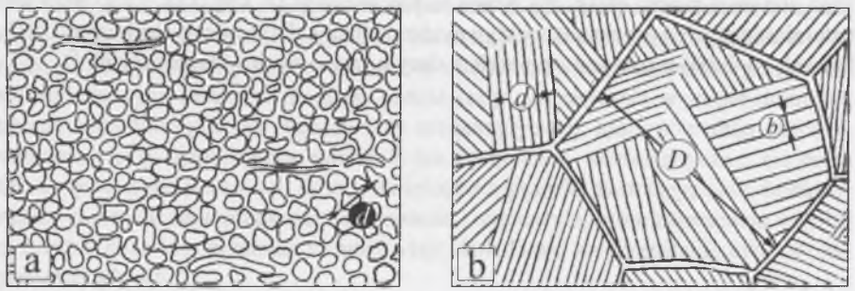
W wyniku dotychczasowych badań zagadnienia rozdrabniania ziarna podczas cyklicznej obróbki cieplnej i wyżarzania rekrystalizującego udało się w kilku przypadkach otrzymać pewne efekty dla tytanu technicznego [122, 139, 154, 156]. Brak jest natomiast danych o uzyskaniu pozytywnych rezultatów dla stopów o strukturze ($\alpha+\beta$), których wielkość ziarna jest czynnikiem decydującym o ich właściwościach [171].

3. ODDZIAŁYWANIE WIELKOŚCI ZIARNA NA WŁAŚCIWOŚCI TYTANU I JEGO STOPÓW

Analiza literatury [139, 151, 154, 162, 171] świadczy o złożoności zagadnień dotyczących relacji wielkość ziarna↔właściwości mechaniczne. Wynika to z braku możliwości uzyskania dla danych stopów zmieniającej się w szerokich granicach średniej średnicy ziarna, jak również zmiany morfologii składników fazowych wraz ze zmianą wielkości ziarna.

W stopach tytanu, w szczególności w stopach dwufazowych, występuje duże zróżnicowanie morfologii mikrostruktury: wielkość ziarna i substruktura ziarn, o czym decydują: skład chemiczny, sposoby i warunki topienia, krystalizacji, przeróbki plastycznej oraz obróbki cieplnej. Mikrostruktury stopów tytanu w zależności od morfologii jej składników można klasyfikować w dwóch grupach:

- drobnoziarnista mikrostruktura fazy α lub β dla stopów jednofazowych lub ich mieszanina dla stopów dwufazowych (rys. 14a),
- gruboziarnista mikrostruktura poliedrycznych ziarn fazy α lub β dla stopów jednofazowych lub charakteryzująca się koloniami naprzemianlegle ułożonych płytkowych faz α i β w obrębie ziarn pierwotnej fazy β o dużych rozmiarach dla stopów dwufazowych (rys. 14b)

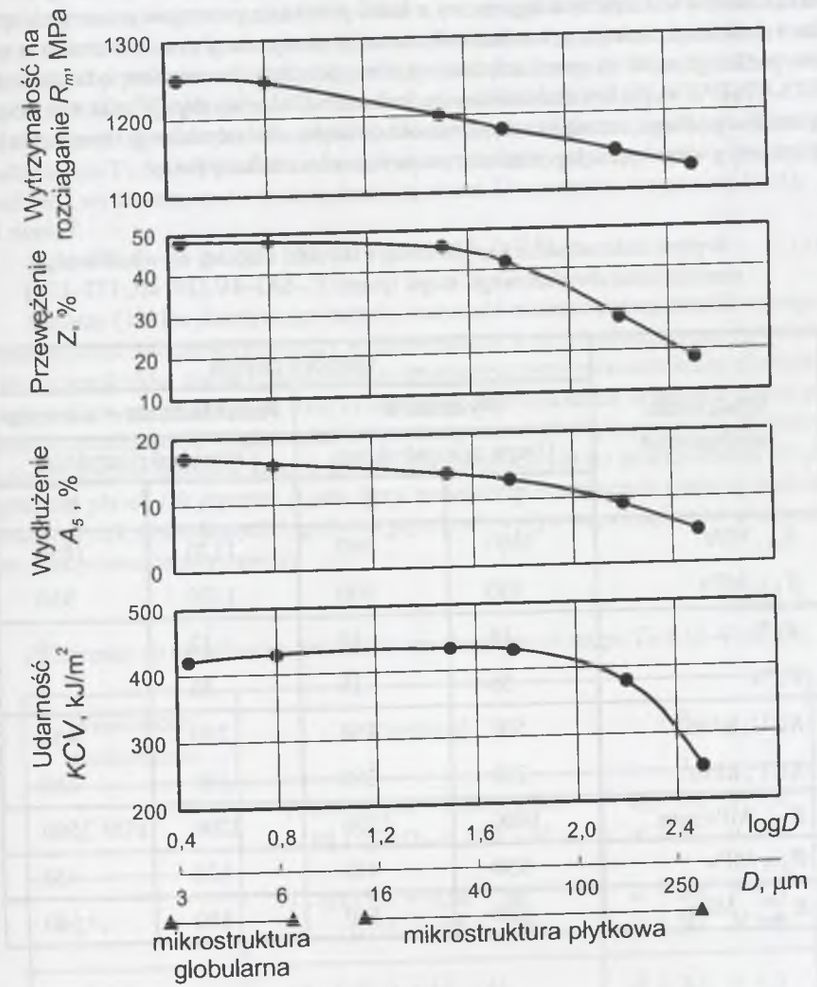


Rys. 14. Modele mikrostruktury dwufazowych stopów tytanu: a) drobnoziarnistej, b) gruboziarnistej płytkowej
Fig. 14. Models of the microstructure of two–phase titanium alloys: a) fine–grained microstructure, b) lamellar coarse–grained microstructure

Różnorodność mikrostruktury, którą uzyskuje się w stopach tytanu pod wpływem zmian w technologii, wskazuje na szerokie możliwości zmian ich właściwości. Mikrostruktury drobnoziarniste (I grupa) różnią się pomiędzy sobą kształtem i średnią średnicą wydzieleń pierwotnej fazy α w mikrostrukturze dwufazowej lub wielkością ziarna w strukturze jednofazowej. Znacznie większe zróżnicowanie mikrostruktury

wykazują stopy gruboziarniste, szczególnie dwufazowe (II grupa), różniące się pomiędzy sobą średnią średnicą ziarna pierwotnej fazy β (D), średnią średnicą kolonii płytek faz α i β (d) oraz grubością płytek fazy α (b).

Otrzymane wyniki badań wskazują, że najbardziej wrażliwe na zmiany średniej średnicy ziarna są właściwości plastyczne, a szczególnie przewężenie stopów (rys. 15).



Rys.15. Wpływ średniej średnicy ziarna na właściwości mechaniczne dwufazowego stopu tytanu Ti–6Al–4Mo–2Zr–Si [39]
Fig. 15. Influence of the grain average diameter on mechanical properties of the two–phase Ti–6Al–4Mo–2Zr–Si titanium alloy [39]

Z analizy danych eksperymentalnych [39, 40, 172–174] wynika, że zmniejszenie przewężenia dla gruboziarnistej, płytkowej mikrostruktury w porównaniu z drobnoziarnistą może sięgać 70–80%, a wydłużenia 40–50%, podczas gdy obniżenie właściwości wytrzymałościowych R_m i $R_{0,2}$ nie przekracza 10–20%. Szczególnie jest to widoczne dla stopów poddanych przechładzaniu i starzeniu (tab. 1). Można to tłumaczyć uaktywnieniem się tylko pierwotnych systemów poślizgu w dużych ziarnach podczas odkształcenia wskutek rozciągania, co z kolei powoduje powstanie znacznych spiętrzeń dyslokacji, blokujących dalsze odkształcenie plastyczne. Pękanie zachodzi w tym przypadku głównie na granicach ziarn już w początkowym stadium odkształcenia [175–176]. W stopach o drobnoziarnistej mikrostrukturze występuje znacznie więcej systemów poślizgu, zmniejsza się skłonność do blokowania dyslokacji i tworzenia ich spiętrzeń, a więc i prawdopodobieństwo powstawania mikropęknięć.

Tabela 1

Wpływ mikrostruktury wyjściowej i obróbki cieplnej na właściwości mechaniczne dwufazowego stopu tytanu Ti–6Al–4V [39, 40, 177–179]

Właściwości mechaniczne	Obróbka cieplna			
	Wyżarzanie		Przechładzanie + starzenie	
	Grupa mikrostruktury		Grupa mikrostruktury	
	I	II	I	II
R_m, MPa	1000	960	1170	1050
$R_{0,2}$, MPa	950	900	1120	950
A, %	16	10	12	6
Z, %	56	25	50	9
KCU, kJ/m^2	500	450	250	450
KCV, kJ/m^2	200	260	140	260
K_{IC}, MPa·mm$^{1/2}$	1800	3500	2200	3500
Z_{g0}, MPa	550	450	620	450
R^{723K}_{100h}, MPa	500	540	580	540

Autorzy wielu prac [180–185], oprócz gruboziarnistości, w grupie czynników decydujących o małych właściwościach plastycznych stopów wymieniają również płytkowy (iglasty) kształt pierwotnej fazy α oraz mikrosegregację składu chemicznego, głównie pierwiastków stabilizujących fazę β, na granicach ziarn i w obszarach przygranicznych. Czynnik ostatni, towarzyszący zawsze gruboziarnistej mikrostrukturze,

uwidacznia się szczególnie wyraźnie w stopach poddanych przechładzaniu i starzeniu, gdyż prowadzi do niejednorodności w umocnieniu poszczególnych stref ziarna. To z kolei powoduje znaczne zmniejszenie wszystkich właściwości, szczególnie plastycznych (tab. 1), w stopniu praktycznie dyskwalifikującym wyroby do dalszego zastosowania.

Zależność pomiędzy właściwościami wytrzymałościowymi a wielkością ziarna stopów tytanu opisuje równanie Halla–Petcha, przy czym w przypadku stopów o płytkowej mikrostrukturze gruboziarnistej za wielkość ziarna przyjmuje się średnią średnicę kolonii płytek równoległych (d), ściśle związaną ze średnią średnicą ziarna pierwotnej fazy β (D) [39, 40, 186, 187]. Potwierdzono doświadczalnie [39, 40, 98, 99, 184] występowanie tej zależności dla stopów poddanych przechładzaniu i starzeniu. W przypadku stopu Ti–6Al–4V zależność empiryczną pomiędzy wytrzymałością na rozciąganie R_m, wydłużeniem A i średnią średnicą ziarna D wyrażono równaniem [104]:

$$R_m = 630 + \left(\frac{1}{A} - 1{,}4 \cdot 10^2\right) \cdot \left(3 \cdot 10^3 + 2{,}45 \cdot 10^4 \cdot D^{-5}\right) \qquad (11)$$

Autorzy [188] wykorzystując metody statystyki matematycznej ustalili występowanie ścisłych zależności pomiędzy właściwościami wytrzymałościowymi i plastycznymi a wielkością ziarna i parametrami geometrycznymi mikrostruktury płytkowej stopów. Otrzymane równania (tab. 2) wskazują, że zwiększenie wielkości ziarna powoduje zmniejszenie właściwości wytrzymałościowych i plastycznych. Podobnie wpływa średnia średnica kolonii płytek równoległych (d) po przekroczeniu 30 μm i grubość płytek (b) powyżej 3 μm. Przy mniejszych wartościach średniej średnicy kolonii płytek równoległych i grubości płytek ich wpływ na właściwości plastyczne jest zdecydowanie pozytywny.

Tabela 2

Zależności do określania właściwości mechanicznych stopu Ti–6Al–4V [188]

Właściwości mechaniczne	Zależność	Uwagi
R_m, MPa	1380 - 0,04D - 1,1d - 100b 1180 - 0,03D - 0,15d - 4b	$d < 30$; $b < 3$ $d > 30$; $b > 3$
A, %	7 - 0,015D + 0,5d + 6b 18 - 0,07D - 0,02d - 0,8b	$d < 30$; $b < 3$ $d > 30$; $b > 3$
Z, %	14 - 0,03D + 1d + 4b 48 - 0,02D - 0,17d - 3,4b	$d < 30$; $b < 3$ $d > 30$; $b > 3$

Uwaga: D, d i b w μm

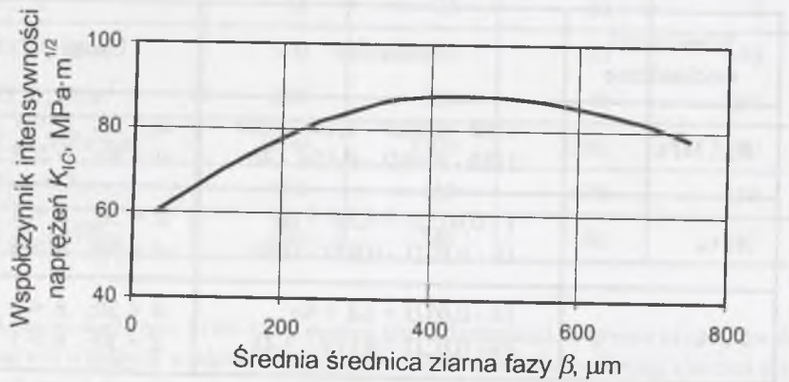
Analiza wzajemnych relacji pomiędzy właściwościami mechanicznymi a parametrami geometrycznymi mikrostruktury stopów tytanu pozwoliła również ustalić [189–193], że drobnoziarnista mikrostruktura (rys. 14a) przewyższa gruboziarnistą mikrostrukturę (rys. 14b) pod względem wytrzymałości zmęczeniowej, ale w przypadkach kiedy średnia średnica ziarna nie przekracza 100–200 μm, ustępuje jej pod względem wytrzymałości na pełzanie i odporności na kruche pękanie.

Udarność (*KCU*) jest nieco większa dla mikrostruktury I grupy (tab. 1), natomiast udarność (*KCV*) dla mikrostruktury II grupy. Stwierdzono doświadczalnie, że materiał o drobnoziarnistej mikrostrukturze charakteryzuje się dużą energią zarodkowania mikropęknięć i małą energią ich propagacji, natomiast dla materiałów gruboziarnistych sytuacja jest dokładnie odwrotna [194, 195].

Zwiększenie średniej średnicy ziarna powoduje znaczny wzrost odporności na pękanie, szczególnie dla stopów o średniej średnicy ziarna nie przekraczającej 300–500 μm (rys. 16). Jest to spowodowane korzystnym oddziaływaniem mikrostruktury płytkowej, zwiększającej drogę propagacji szczeliny oraz zmniejszającej prędkość jej rozprzestrzeniania się poprzez utrudnianie jej rozwoju w wyniku częstych zmian kierunku ułożenia płytek fazy α w poszczególnych koloniach [196–205].

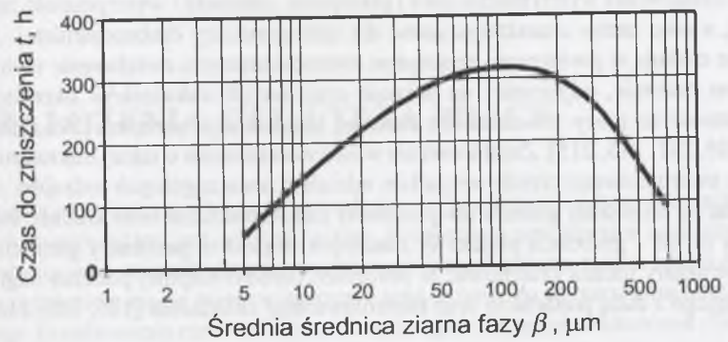
Wytrzymałość na pełzanie i czas do zniszczenia w podwyższonej temperaturze zwiększa się wyraźnie ze wzrostem średniej średnicy ziarna od 5 do 50 μm (rys. 17). Przy dalszym rozroście ziarna następuje mniej intensywny przyrost wskaźników żarowytrzymałości (wytrzymałość na pełzanie i czas do zniszczenia) i od średnicy ziarna 150–200 μm następuje zmniejszenie czasu do zniszczenia.

Wytrzymałość zmęczeniowa (Z_{g0}) ze wzrostem średniej średnicy ziarna zmniejsza się (rys. 18); początkowo w przedziale D = 5–150 μm nieznacznie, a następnie intensywnie i dla ziarna o średniej średnicy 900 μm stanowi około 60% wartości wytrzymałości zmęczeniowej charakteryzującej mikrostrukturę drobnoziarnistą. Efekt ten jest wynikiem lepszej plastyczności, a stąd większej energii zarodkowania mikropęknięć, charakterystycznej dla mikrostruktury drobnoziarnistej [207–214].



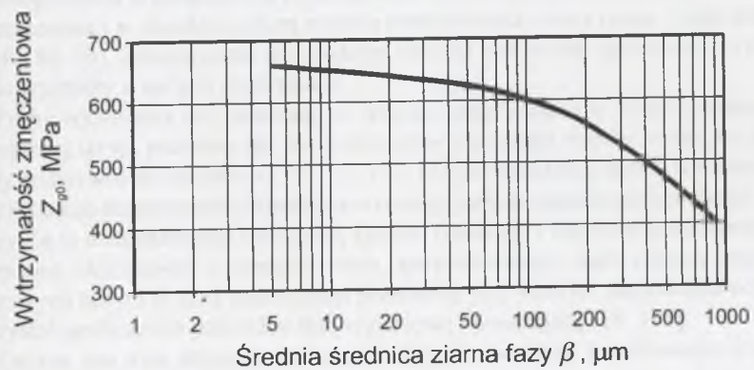
Rys. 16. Zależność współczynnika intensywności naprężeń K_{IC} stopu Ti–6Al–4V od średniej średnicy ziarna pierwotnej fazy β [205]

Fig. 16. Dependence of K_{IC} stress intensity factor of the Ti–6Al–4V alloy on the average grain diameter of primary β phase [205]



Rys. 17. Wpływ mikrostruktury na czas do zniszczenia próbek stopu Ti–6Al–4V podczas pełzania w temperaturze 773 K i przy naprężeniu 380 MPa [206]

Fig. 17. Influence of the microstructure on the time until a failure of the Ti–6Al–4V alloy test pieces during creep at a temperature of 773 K and at stress of 380 MPa [206]



Rys. 18. Wytrzymałość zmęczeniowa stopu Ti–6Al–4V w zależności od średniej średnicy ziarna pierwotnej fazy β [207]

Fig. 18. Fatigue strength of the Ti–6Al–4V alloy depending on the average grain diameter of primary β phase [207]

Przytoczone uwagi potwierdzają złożone oddziaływanie wielkości ziarna na użytkowe właściwości stopów tytanu. Potwierdzają również konieczność kształtowania jego rozmiarów i substruktury wewnątrz ziarn z uwzględnieniem warunków eksploatacji. Ogólnie najlepszy zespół właściwości mechanicznych zapewniają mikrostruktury drobnoziarniste, szczególnie wtedy, gdy jest możliwe zastosowanie umacniającej obróbki cieplnej. Elementom konstrukcji o większych przekrojach, stosowanym w stanie wyżarzonym ze względu na ograniczone możliwości hartowania, optymalne właściwości zapewnia mikrostruktura o średniej średnicy ziarna D = 50–150 μm i mieszanej globularno–płytkowej morfologii faz. Stopy o takiej mikrostrukturze zachowują

dobre właściwości wytrzymałościowe i plastyczne, udarność i wytrzymałość zmęczeniową, a więc cechy charakterystyczne dla mikrostruktury drobnoziarnistej. Jednocześnie zyskują w porównaniu ze stopami drobnoziarnistymi zwiększenie wytrzymałości na pełzanie, odporności na pękanie oraz innych wskaźników określających przydatność do pracy w warunkach znacznej koncentracji naprężeń [196, 198–200, 203–205, 211, 213, 215]. Zróżnicowanie właściwości stopów o takiej mikrostrukturze będzie uwarunkowane przede wszystkim udziałem poszczególnych rodzajów morfologii faz w mieszanej globularno–płytkowej mikrostrukturze oraz średnią średnicą kolonii płytek i grubością płytek. W znacznym stopniu te parametry geometryczne mikrostruktury można kształtować w procesach obróbki cieplnej podczas nagrzewania ciągłego z dużą prędkością oraz kontrolowanego chłodzenia [105, 106, 216].

4. ZAŁOŻENIA, CEL I TEZA PRACY

Podstawowym czynnikiem strukturalnym decydującym o właściwościach użytkowych stopów tytanu jest wielkość ziarna. Szczególnie niekorzystne oddziaływanie gruboziarnistości mikrostruktury na właściwości mechaniczne tytanu i jego stopów jest zagadnieniem ciągle nierozwiązanym i stąd dążenie do opracowania metod skutecznego kształtowania rozmiarów ziarna, mającego znaczenie podstawowe dla grupy stopów dwufazowych.

Możliwości rozdrabniania gruboziarnistej mikrostruktury stopów tytanu w procesach obróbki cieplnej występują tylko w przypadku, kiedy jest poprzedzona przeróbką plastyczną. Odkształcenie plastyczne, prowadzone w ściśle określonych warunkach technologicznych w połączeniu z wyżarzaniem rekrystalizującym, jest praktycznie najskuteczniejszą i w zasadzie jedyną metodą rozdrabniania ziarna tytanu i jego stopów [39, 40, 88–93]. Zastosowanie tego rodzaju obróbki jest jednak ograniczone wyłącznie do wyrobów o małych przekrojach.

Próby wywołania rekrystalizacji w tytanie i jego stopach w wyniku przemiany alotropowej $\alpha \leftrightarrow \beta$, podobnie jak ma to miejsce w przypadku stopów żelaza, nie przyniosły pozytywnych rezultatów [19, 151–153, 164]. Przemiana ta nawet w warunkach wielokrotnego nagrzewania i chłodzenia wywołuje jedynie zjawiska poligonizacji. Tłumaczy się to niedostateczną wielkością zgniotu fazowego i naprężeń towarzyszących przemianie alotropowej w stopach tytanu, spowodowanego małą różnicą objętości właściwych faz α i β oraz przebiegiem przemiany przy ścisłym zachowaniu orientacji krystalograficznych pomiędzy fazą wyjściową i powstającą [19, 115].

Celowe jest więc dalsze poszukiwanie nowych sposobów kształtowania wielkości ziarna tytanu i jego stopów poprzez obróbkę cieplną z wykorzystaniem przemian fazowych, bez udziału przeróbki plastycznej. Projektując zabiegi takiej obróbki należy uwzględnić jednocześnie dwa kryteria:

- konieczność uzyskania maksymalnego zdefektowania struktury krystalicznej poprzez obróbkę wstępną,
- zapewnienie warunków niezbędnych do rozdrobnienia ziarna podczas późniejszego wyżarzania.

Aby rozwiązać to zagadnienie, podjęto badania przedstawione w niniejszej rozprawie. Ich głównym celem było określenie teoretycznych podstaw i praktycznych możliwości rozdrabniania ziarna tytanu i jego stopów wyłącznie w procesie obróbki cieplnej.

Efekt objętościowy występujący podczas przemiany alotropowej stopów tytanu jest o rząd wielkości mniejszy niż w stali. Nie zapewnia to warunków do wywołania procesów prowadzących do rozdrobnienia ziarna. W stopach tytanu oprócz stabilnych faz α i β mogą występować również fazy metastabilne α', α'', β_m i ω o znacznie różniących się objętościach właściwych. Można więc założyć, że tworzenie się, rozpuszczanie i ponowne wydzielanie tych faz prowadzi do wywołania zgniotu

fazowego niezbędnego do rozpoczęcia procesu rozdrobnienia ziarn. Znaczne zróżnicowanie i anizotropia współczynników rozszerzalności cieplnej i modułów sprężystości, współczynników dyfuzji i samodyfuzji, wytrzymałości, plastyczności oraz stopnia wyjściowego zdefektowania poszczególnych faz również powinny sprzyjać powstawaniu naprężeń cieplnych oraz strukturalnych. Naprężenia te w warunkach obróbki cieplnej mogą się łączyć z naprężeniami wywołanymi zgniotem fazowym, co doprowadzić może do odkształcenia plastycznego w lokalnych objętościach wewnątrz ziarn. Odkształcenie plastyczne w zależności od jego stopnia i warunków późniejszej obróbki cieplnej może inicjować procesy poligonizacji lub rekrystalizacji mikrostruktury stopów.

Metale o strukturze A3 (faza α) po odkształceniu mają skłonność do rekrystalizacji w trakcie późniejszego wyżarzania. Natomiast metale o strukturze A2 (faza β) mają skłonność do poligonizacji. Do otrzymania więc efektów rozdrobnienia równie ważnym zagadnieniem staje się właściwy dobór temperatury wyżarzania.

Formułując tezę rozprawy założono, że przyczyną nieudanych dotychczas prób rozdrabniania ziarna tytanu i jego stopów poprzez obróbkę cieplną jest:

- niespełnienie warunków umożliwiających łączenie efektów zgniotu fazowego towarzyszącego przemianie alotropowej – stosowanie dużych prędkości nagrzewania i chłodzenia nie gwarantujących w pełni dyfuzyjnego charakteru przemian $\alpha \leftrightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$, który stwarza możliwość otrzymania większych zmian objętościowych oraz zdefektowania niż przemiany typu martenzytycznego lub przemiany związane z rozpadem faz martenzytycznych; natomiast małe prędkości nagrzewania i chłodzenia ułatwiają anihilację defektów w kolejnych cyklach,
- nieprawidłowy dobór warunków obróbki cieplnej, przede wszystkim prędkości nagrzewania i chłodzenia, w zależności od składu chemicznego stopów i parametrów geometrycznych mikrostruktury wyjściowej – można założyć, że dla każdego stopu istnieje określony zakres prędkości nagrzewania i chłodzenia, zapewniający możliwość otrzymania znacznej liczby defektów,
- niewłaściwy dobór zakresu temperatury wyżarzania rekrystalizującego; do rozdrobnienia ziarna tytanu i jego stopów warunkiem koniecznym jest wywołanie rekrystalizacji fazy β. Wymaga to wytworzenia w procesach cyklicznej obróbki cieplnej znacznej liczby defektów przede wszystkim w całej objętości fazy β. Nagromadzona w wyniku cyklicznej obróbki wstępnej dodatkowa energia jest na tyle mała, że prowadzenie wyżarzania rekrystalizującego standardowymi metodami w zakresie temperatury występowania fazy β albo nie spowoduje rekrystalizacji wskutek konkurencyjnych procesów poligonizacyjnych, lub rekrystalizacja będzie się rozwijać poprzez migrację granic ziarn pierwotnej fazy β.

Analiza dotychczasowego stanu wiedzy dotyczącej stopów tytanu, przytoczone założenia oraz wyniki badań własnych w tym zakresie pozwoliły sformułować następującą tezę rozprawy:

Przemiany fazowe w gruboziarnistych stopach tytanu w warunkach wielokrotnego powtarzania cyklu nagrzewanie↔chłodzenie prowadzą do kumulacji zdefektowania struktury krystalicznej, wywołanego zgniotem fazowym oraz naprężeniami cieplnymi i strukturalnymi. Zdefektowanie to jest determinowane składem chemicznym i wyjściową mikrostrukturą stopu, zakresem temperatury cyklu cieplnego, prędkością nagrzewania i chłodzenia oraz liczbą cykli. Możliwe jest osiągnięcie takiego poziomu zdefektowania struktury krystalicznej, które w trakcie późniejszego wyżarzania prowadzi do rozdrobnienia ziarna.

Celem udowodnienia tej tezy w pracy skoncentrowano uwagę na:

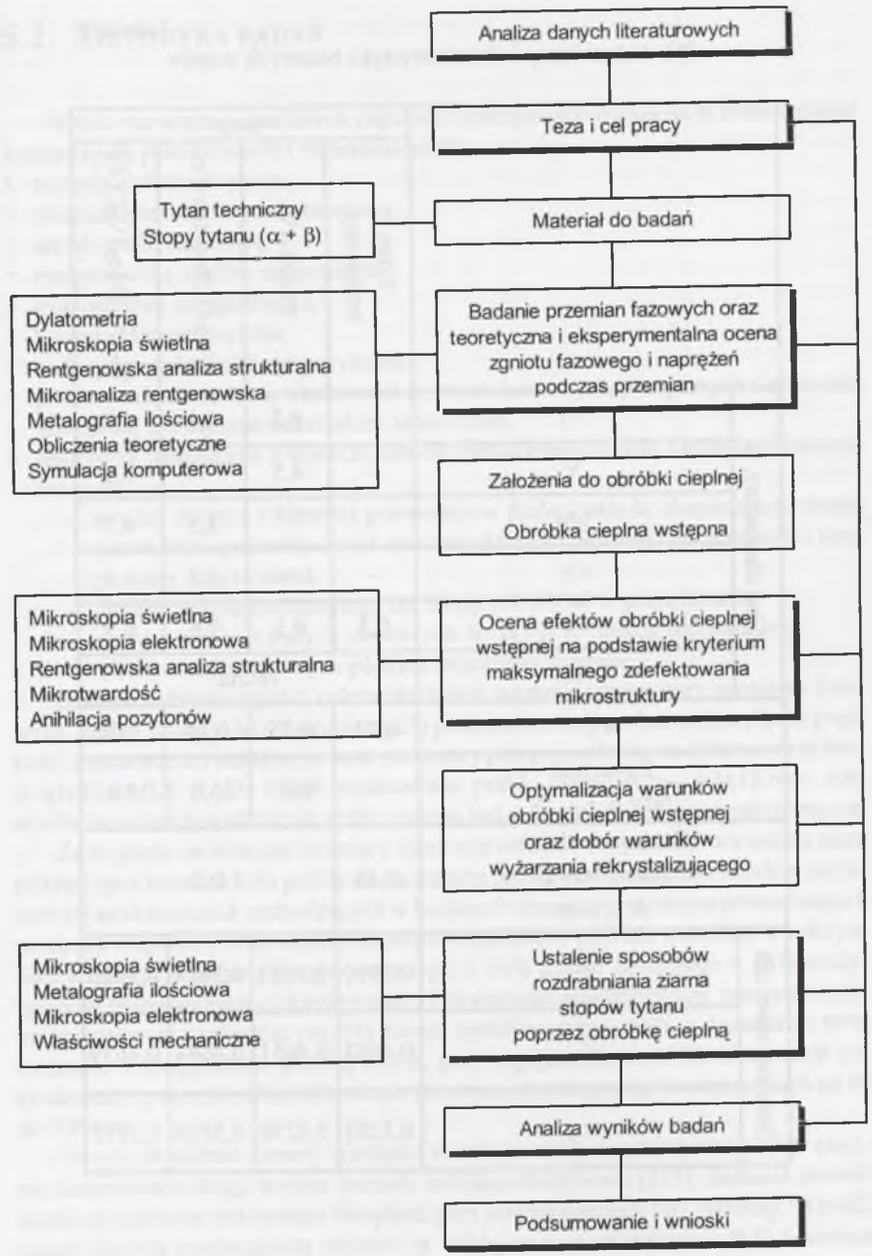
- teoretycznej i eksperymentalnej ocenie zgniotu fazowego i naprężeń spowodowanych przemianą alotropową Ti$\alpha \leftrightarrow$Tiβ,
- określeniu czynników zewnętrznych i strukturalnych decydujących o wartości zgniotu fazowego i naprężeń oraz o zdefektowaniu struktury i zdolności inicjowania rekrystalizacji,
- potwierdzeniu eksperymentalnym możliwości rozdrabniania ziarna tytanu i jego stopów wyłącznie poprzez obróbkę cieplną, bez uprzedniego odkształcenia plastycznego.

5. PROGRAM BADAŃ

Dla potwierdzenia tezy oraz zrealizowania celu rozprawy przyjęto program badań przedstawiony na rysunku 19. Charakterystyka przemiany alotropowej Ti$\alpha \leftrightarrow$Tiβ oraz teoretyczna i eksperymentalna ocena zgniotu fazowego i naprężeń spowodowanych przemianą alotropową w stopach tytanu były pierwszym etapem badań. Poznanie czynników zewnętrznych i strukturalnych, decydujących o wartości zgniotu fazowego i naprężeń, umożliwiło ustalenie sposobów i warunków obróbki cieplnej, której celem było otrzymanie mikrostruktury maksymalnie zdefektowanej. Kolejnym etapem było przeprowadzenie oceny efektów obróbki cieplnej z uwzględnieniem przyjętego kryterium. To z kolei umożliwiło optymalizację warunków wstępnej obróbki cieplnej oraz dobór temperatury i czasu wyżarzania rekrystalizującego. Badania w końcowym etapie obejmowały eksperymentalne potwierdzenie możliwości rozdrabniania ziarna tytanu i jego stopów wyłącznie poprzez obróbkę cieplną oraz ustalenie wpływu tego rozdrobnienia na niektóre właściwości użytkowe.

5.1. MATERIAŁ DO BADAŃ

Badania przeprowadzono na próbkach wykonanych z tytanu technicznego o jednofazowej strukturze α oraz trzech gatunków martenzytycznych dwufazowych stopów tytanu (α+β) o zróżnicowanej zawartości składników stopowych, głównie pierwiastków stabilizujących fazę β (tab. 3). Zmienna zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β i wartości tzw. współczynnika stabilności fazy β, K_β gwarantowała obecność w mikrostrukturze tych stopów zróżnicowanej zawartości fazy β. Wszystkie stopy wyżarzono przez 1 h w temperaturze zakresu stabilności fazy β i wolno chłodzono (z piecem) po wyżarzaniu. Pozwoliło to we wszystkich przypadkach na otrzymanie mikrostruktury zbliżonej do równowagowej, o bardzo grubym ziarnie, którego średnia średnica wynosiła ok. 0,48 mm dla tytanu technicznego i ok. 0,5 mm dla pozostałych stopów dwufazowych (α+β).



Rys. 19. Schemat programu badań
Fig. 19. Diagram of the research programme

Tabela 3

Skład chemiczny i charakterystyka badanych stopów

		Stop			
		Tytan techniczny	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-2Mo-2Cr-Fe	Ti-5Al-5Mo-5V-Cr-Fe
Skład chemiczny, %	Al	-	6,2	6,1	5,3
	V	-	4,5	-	5,2
	Mo	-	-	2,3	4,7
	Cr	-	-	1,5	1,1
	Fe	0,3	0,3	0,6	0,9
	Ti	reszta			
K_β		0,05	0,35	0,48	1,05
Zawartość fazy β V_β, %		-	9,6	16,0	35,0
Średnia średnica ziarna fazy β D_β, mm		0,48	0,5		
Stałe sieciowe, nm	a_α	0,2950	0,2930	0,2924	0,2920
	c_α	0,4683	0,4651	0,4644	0,4639
	a_β	0,3283	0,3230	0,3220	0,3212

5.2. Metodyka badań

W celu rozwiązania podjętych zagadnień zastosowano odpowiedni zestaw metod badawczych, pomiarowych i obliczeniowych:

- badania dylatometryczne,
- mikroskopię świetlną i elektronową,
- metalografię ilościową,
- rentgenowską analizę strukturalną,
- mikroanalizę rentgenowską,
- badania elastometryczne,
- badania metodą anihilacji pozytonów,
- pomiary mikrotwardości, właściwości wytrzymałościowych, plastycznych i udarności,
- obliczenia teoretyczne odkształceń sieciowych,
- obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem metod modelowania i symulacji komputerowej:
  - zmiany stopnia i kinetyki przemiany w funkcji składu chemicznego stopu, parametrów geometrycznych mikrostruktury wyjściowej oraz prędkości i temperatury nagrzewania,
  - zmiany składu chemicznego faz biorących udział w przemianach,
  - zmiany wartości stałych sieciowych faz α i β w funkcji temperatury,
  - efektów objętościowych podczas przemiany fazowej.

Badania dylatometryczne celem określania wartości temperatury przemian fazowych, zmian liniowych (objętościowych) podczas przemiany fazowej, wpływu prędkości nagrzewania i chłodzenia na te parametry przeprowadzono na dylatometrze bezwzględnym LS–4. Do badań zastosowano próbki cylindryczne ϕ 4x15 mm. Aby wyeliminować wpływ utleniania, próbki podczas badań znajdowały się w atmosferze argonu.

Ze względu na znaczne rozmiary ziarn pierwotnych i wydzieleń wewnątrz ziarn mikroskopia świetlna była podstawową metodą pozwalającą na pełną charakterystykę zjawisk strukturalnych zachodzących w badanych materiałach podczas prowadzonych procesów cieplnych. Mikrostrukturę stopów ujawniano poprzez trawienie w odczynniku Krolla (2% kwasu fluorowodorowego + 10% kwasu azotowego + 88% wody) zgładów polerowanych elektrolitycznie. Polerowanie elektrolityczne przeprowadzono w roztworze zawierającym: 5% kwasu nadchlorowego, 35% n–butanolu i 60% metanolu w temperaturze poniżej 250 K, przy napięciu około 25 V. Obserwacje mikrostruktury prowadzono na mikroskopie świetlnym Reichert, przy powiększeniach od 50 do 500 razy.

W celu określenia zmiany wielkości ziarna po różnych zabiegach obróbki cieplnej zastosowano drugi wariant metody Jeffriesa–Sałtykowa [217]. Badania prowadzono na matówce mikroskopu Neophot2 przy powiększeniach 50 i 100 razy. Wyznaczano: średnią powierzchnię ziarna – A, odchylenie standardowe – $S(A)$ i średnią średnicę ziarna – D.

Do oceny uzyskanego zdefektowania wykonano również pomiary mikrotwardości przy użyciu specjalnej przystawki do mikroskopu świetlnego Reichert. Zastosowano metodę Vickersa i obciążenie 200 N/20 s.

Wykorzystanie mikroskopii elektronowej transmisyjnej i techniki cienkich folii umożliwiło przede wszystkim ocenę rodzaju i stopnia zdefektowania (pomiar gęstości dyslokacji) uzyskanego w wyniku zastosowanej obróbki cieplnej oraz obserwację substuktury stopów tytanu. Obserwacje substruktury prowadzono przy wykorzystaniu mikroskopu JEM–100B, przy napięciu przyśpieszającym 100 kV i powiększeniach do 100000 razy. Cienkie folie otrzymano przez polerowanie elektrolityczne w roztworze zawierającym: 5% kwasu nadchlorowego, 35% n–butanolu i 60% metanolu, w temperaturze poniżej 250 K i przy napięciu 15 V. Gęstość dyslokacji wyznaczano z mikrofotografii, metodą siecznych [217]. Dla każdego wariantu obróbki dokonano minimum 500 zliczeń przecięć linii dyslokacji z siecznymi. Do określania grubości folii wykorzystano metodę klina („prążków jednakowej grubości") [218, 219]. Ustalono średnią grubość folii wynoszącą 0,184±0,035 μm i tę wartość przyjęto przy obliczaniu gęstości dyslokacji.

W celu określenia składu fazowego stopów, pomiaru stałych sieciowych i zmian stopnia zdefektowania prowadzono badania rentgenowskie z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego JDX–7S firmy JEOL. Do oszacowania zmian stopnia zdefektowania zastosowano pomiar szerokości całkowej wybranych linii dyfrakcyjnych fazy α – {100}, {101}, {102} i fazy β – {100} i {200}. Wykonano też wysokotemperaturowe badania rentgenowskie celem określenia zmian stałych sieciowych poszczególnych faz w funkcji temperatury nagrzewania. Zakres temperatury badań dobrano tak, aby otrzymać pełny przebieg dyfuzyjnych przemian fazowych $\alpha \rightarrow \beta$ lub $\alpha+\beta \rightarrow \beta$. Nagrzewanie prowadzono z prędkością ok. 0,1 K/s. Położenia linii dyfrakcyjnych określano metodą maksimum, obliczanego jako ekstremum funkcji parabolicznej aproksymującej krzywą dyfrakcyjną [140, 220, 221].

Zmiany podziału pierwiastków stopowych (aluminium, molibden, wanad, chrom i żelazo) pomiędzy poszczególne fazy stopu podczas nagrzewania wyznaczono przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JXA-50A firmy JEOL. Badania prowadzono przy napięciu przyśpieszającym 25 kV. Wyniki pomiarów poddano procedurze korekcji z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody ZAF i odpowiedniego programu komputerowego [222].

Pomiary modułu Younga (E) w zakresie temperatury od pokojowej do końca przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ lub $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ wykonano za pomocą elastomatu typu 1.024 firmy Förster. Moduł Younga obliczano na podstawie pomiarów częstotliwości rezonansowych drgań giętnych [223].

Poprzez zastosowanie metody anihilacji pozytonów dokonano pomiaru czasu życia pozytonów dla wybranych próbek tytanu technicznego. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej, po naniesieniu na badany materiał źródła ^{22}NaCl. Szerokość połówkowa krzywej wynosiła 310 ps, natomiast liczba zliczeń pod krzywą osiągała wartości $3 \div 5 \cdot 10^6$. Otrzymane krzywe analizowano programem komputerowym „POSITRONFIT", a wyniki pomiarów dwustanowym modelem pułapkowania, dającym zarówno obraz sumarycznego zdefektowania, jak i pochodzącego od defektów punktowych, liniowych i powierzchniowych [224, 225].

Badania właściwości mechanicznych prowadzono na maszynie wytrzymałościowej ZD 10/90 firmy VEB Werkstoffprüfmaschinen, zgodnie z normą PN–91/H–04310. W oparciu o próbę statyczną rozciągania wyznaczano wytrzymałość na rozciąganie, umowną granicę plastyczności, wydłużenie i przewężenie.

Próby udarności wykonano zgodnie z normą PN–79/H–04370 na młocie Charpy'ego o energii 150 kJ, stosując próbki z karbem U.

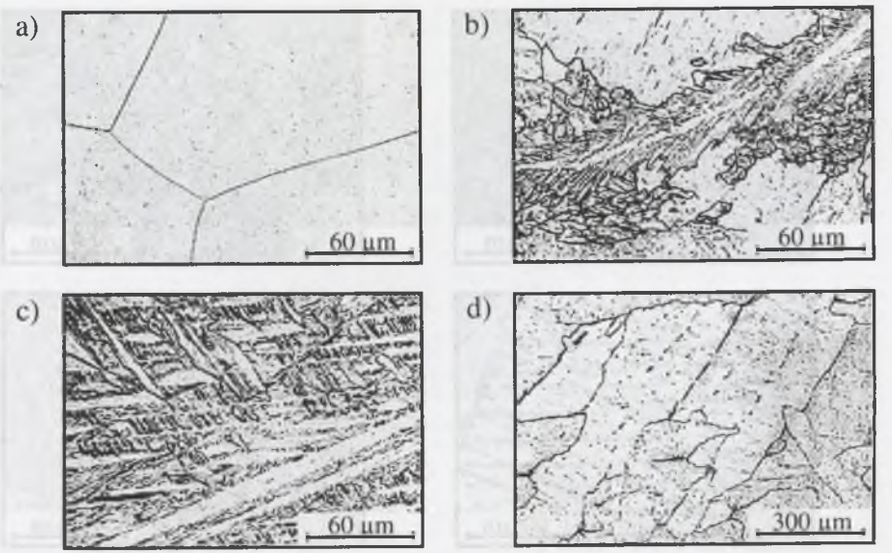
6. WYNIKI I OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

6.1. PRZEMIANY FAZOWE $\alpha \leftrightarrow \beta$ I $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ ORAZ ZJAWISKO ZGNIOTU FAZOWEGO

W początkowym etapie badań skoncentrowano się na charakterystyce przemian fazowych $\alpha \rightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ zachodzących zarówno w warunkach izotermicznych, jak i podczas ciągłego nagrzewania i chłodzenia tytanu i jego stopów. Dokładne poznanie mechanizmów i kinetyki oraz zakresu temperatury tych przemian, a także wpływu prędkości nagrzewania i chłodzenia ułatwi dobór właściwej obróbki cieplnej oraz jej warunków.

Przemiana $\alpha \rightarrow \beta$ w tytanie technicznym w warunkach izotermicznych przebiega według mechanizmu dyfuzyjnego poprzez zarodkowanie ziarn fazy β i ich wzrost. Przemiana rozpoczyna się w temperaturze 1123 K tworzeniem zarodków ziarn fazy β, głównie na granicach ziarn fazy α. W temperaturze 1153 K występują już tylko pojedyncze, nieprzemienione ziarna fazy α (rys. 20b), a w temperaturze 1173 K przemiana jest zakończona. Po hartowaniu z tej temperatury mikrostrukturę stopu stanowi martenzytyczna faza α' (rys. 20c). Ze względu na duże podobieństwo morfologiczne faz α i α' w tytanie technicznym nie udaje się zaobserwować przemiany odwrotnej $\beta \rightarrow \alpha$ przy chłodzeniu. Po całkowitym zakończeniu przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ mikrostrukturę stopu stanowi faza α z licznymi wydłużonymi subziarnami w obrębie dużych ziarn fazy β (rys. 20d).

Przy izotermicznym wygrzewaniu dwufazowego stopu Ti–6Al–4V w zakresie temperatury 973–1273 K zmniejsza się objętość względna fazy α, zmniejsza się też grubość płytek tej fazy (tab. 4, rys. 21). Zwiększa się natomiast zawartość fazy β w mikrostrukturze, przy malejącej w niej zawartości wanadu, który jest jej stabilizatorem. Rozpuszczanie płytkowych wydzieleń pierwotnej fazy α poprzedzone jest ich fragmentacją. Najintensywniej procesy te zachodzą w sąsiedztwie granic ziarn (rys. 21b–d). Pierwotna faza α występująca w postaci ciągłej siatki na granicach ziarn ulega najpóźniej rozpuszczeniu (rys. 21e). Proces ten poprzedzony jest jej fragmentacją i częściową sferoidyzacją (rys. 21d). Po wygrzewaniu stopu w temperaturze wyższej od temperatury końca przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ otrzymuje się w mikrostrukturze tylko fazę β, w której zawartość stabilizatora tej fazy (wanadu) jest na tyle mała, że podczas hartowania w całości przemienia się w martenzytyczną fazę α' (rys. 21f).



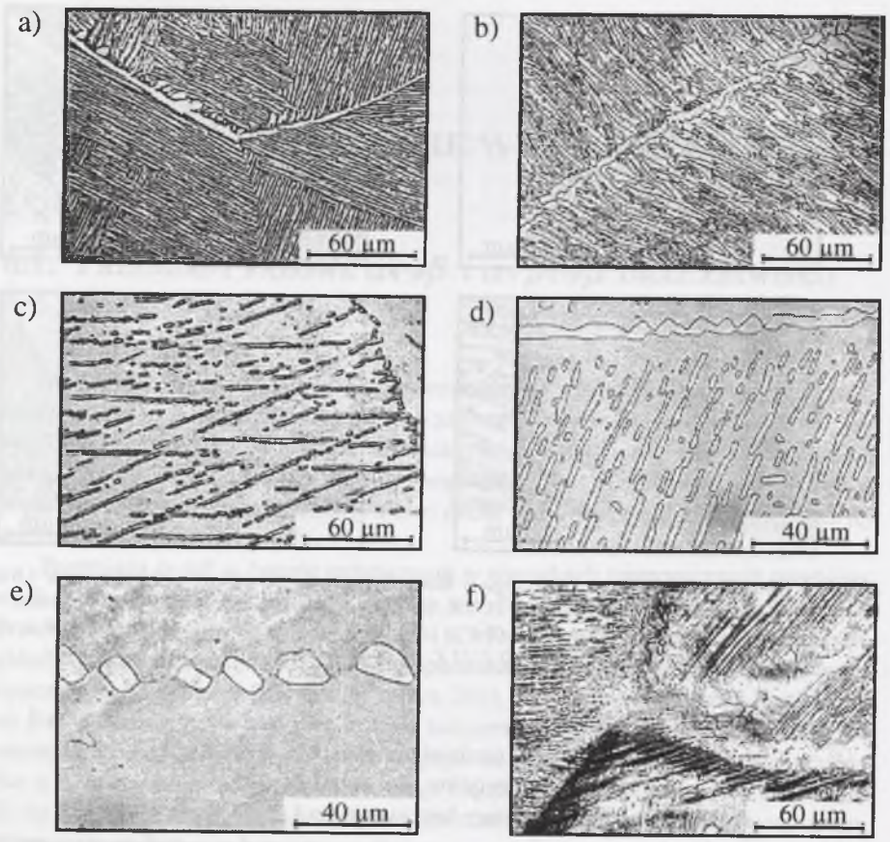
Rys. 20. Mikrostruktura tytanu technicznego w stanie wyjściowym (a) i po wygrzewaniu przez 1,0 h w temperaturze: b) 1153 K, c), d) 1173 K; b), c) chłodzenie w wodzie, d) chłodzenie z piecem

Fig. 20. Microstructure of technical titanium at its initial state (a) and after holding, for 1,0 h, at a temperature of b) 1153 K, c), d) 1173 K; b), c) water–cooling, d) cooling with furnace

Tabela 4

Skład fazowy oraz rozdział pierwiastków stopowych pomiędzy poszczególne fazy stopu Ti–6Al–4V w zależności od temperatury hartowania po 1,0 h wygrzewaniu

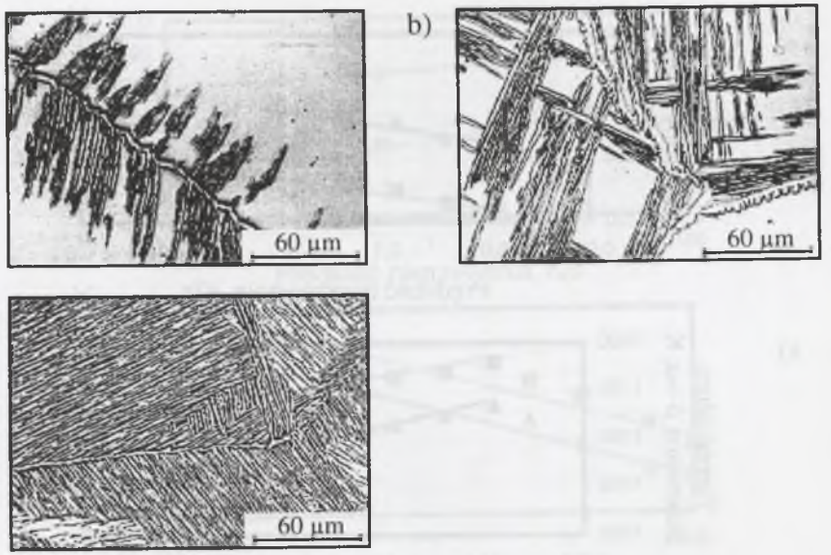
Temperatura hartowania, K	Skład fazowy V_v		Skład chemiczny, %				Grubość płytek fazy α, µm
			Wanad		Aluminium		
	α	β	α	β	α	β	
293	0,920	0,080	2,45	28,02	6,76	5,34	3,14
973	0,883	0,117	1,98	22,89	6,62	5,31	3,11
1073	0,815	0,185	1,29	15,49	6,71	5,45	2,85
1123	0,759	0,241	0,82	12,46	6,80	5,41	2,72
1153	0,705	0,295	0,84	10,66	6,69	5,48	2,52
1203	0,545	0,455	0,74	8,27	6,56	5,54	1,91
1223	0,411	0,589	0,79	6,24	6,47	5,49	1,24
1243	0,227	0,773	0,57	5,72	6,53	5,64	0,76
1263	-	1,000	-	-	-	-	-



Rys. 21. Mikrostruktura stopu Ti–6Al–4V w stanie wyjściowym (a) oraz chłodzonego w wodzie po wygrzewaniu przez 1 h w temperaturze: b) 1123 K, c) 1233 K, d) 1243 K, e) 1253 K, f) 1273 K

Fig. 21. Microstructure of the Ti–6Al–4V alloy at its initial state (a) and water-cooled holding, for 1 h, at a temperature of: b) 1123, c) 1233, d) 1243, e) 1253, f) 1273 K

Podczas wolnego chłodzenia z zakresu temperatury występowania fazy β zachodzi przemiana odwrotna $\beta \rightarrow \alpha+\beta$. Przemiana przebiega według mechanizmu dyfuzyjnego z tworzeniem zarodków i ich wzrostem. W stopie Ti–6Al–4V podczas chłodzenia z prędkością 0,1 K/s rozpoczyna się ona w temperaturze ok. 1173 K od utworzenia ciągłej siatki wydzieleń fazy α na granicach ziarn oraz płytkowych zarodków fazy α, rosnących od granicy ziarn (rys. 22a). Po zakończeniu procesu zarodkowania fazy α na granicach ziarn rozpoczyna się proces wzrostu zarodków w głąb ziarn (rys. 22b). Jednocześnie uaktywniają się procesy zarodkowania płytek na granicach kolonii. Przemiana przy tej prędkości chłodzenia zostaje zakończona w temperaturze ok. 1073 K i mikrostruktura stopu powraca do stanu zbliżonego do wyjściowego (rys. 21a, 22c).



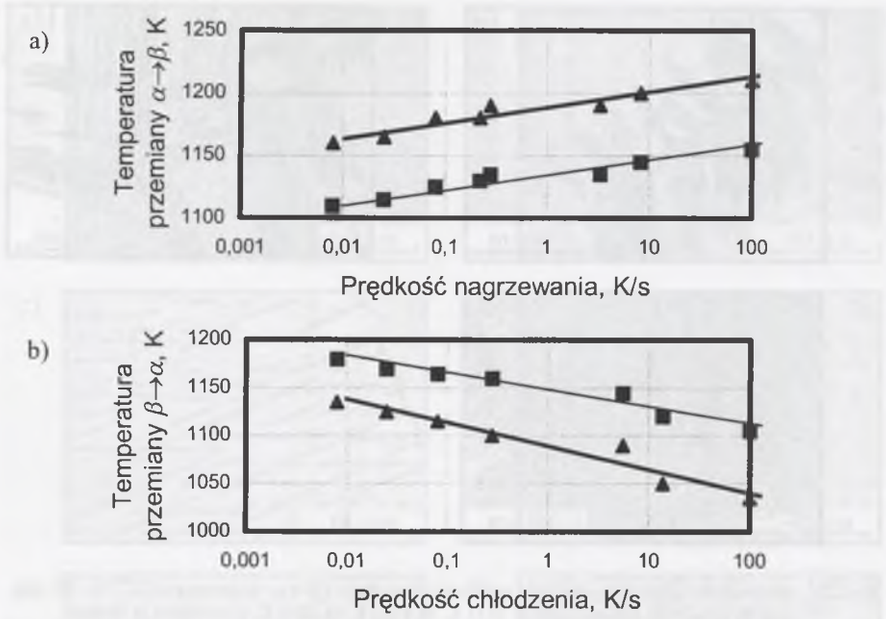
Rys. 22. Mikrostruktura stopu Ti–6Al–4V wygrzewanego przez 1,0 h w temperaturze 1273 K, chłodzonego z piecem do temperatury: a) 1173 K, b) 1123 K, c) 1073 K, a następnie w wodzie

Fig. 22. Microstructure of the Ti–6Al–4V alloy held for 1,0 h at a temperature of 1273 K, cooled with the furnace to a temperature of: a) 1173 K, b) 1123 K, c) 1073 K, and afterwards water–cooled

Przemiana $\alpha \rightarrow \beta$ w tytanie technicznym przy nagrzewaniu ciągłym przebiega w bardzo wąskim przedziale temperatury (ok. 50 K), który przesuwa się do wyższej temperatury ze wzrostem prędkości nagrzewania (rys. 23a). Temperaturowy zakres przemiany odwrotnej $\beta \rightarrow \alpha$ jest również wąski, a jego położenie zależy od prędkości chłodzenia (rys. 23b). Przemianie towarzyszy zmniejszenie objętości podczas nagrzewania oraz bardzo niewielki jej wzrost podczas chłodzenia. Po zakończeniu przemiany podwójnej $\alpha \leftrightarrow \beta$ na próbkach dylatometrycznych obserwuje się niewielkie, trwałe zmniejszenie ich długości oraz niewielką histerezę temperatury przemiany (rys. 24).

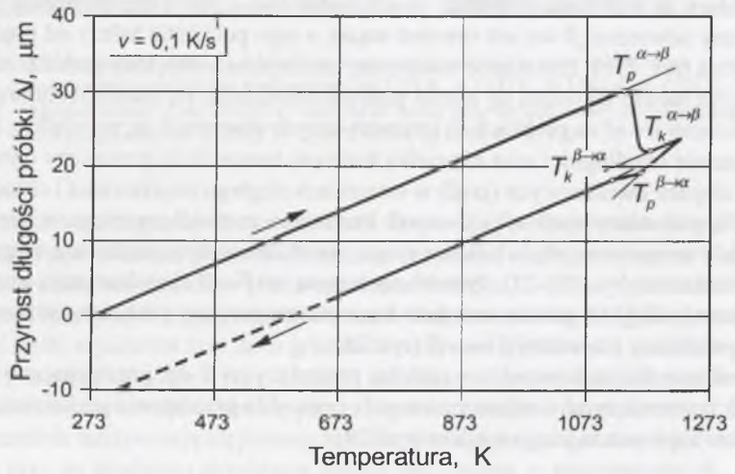
W stopach dwufazowych ($\alpha+\beta$) w warunkach ciągłego nagrzewania i chłodzenia zachodzą przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha+\beta$. Przemiana $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ przebiega w szerokim przedziale temperatury rzędu kilkuset stopni, uwarunkowanym prędkością nagrzewania i chłodzenia (rys. 25–27). Przemianę fazową $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ charakteryzują znaczące zmniejszenie długości próbek oraz duża histereza temperatury przemiany w porównaniu do przemiany odwrotnej $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ (rys. 28).

Analiza zmian mikrostruktury podczas przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$, przebiegającej w warunkach izotermicznych i anizotermicznych, pozwoliła przedstawić jej kolejne stadia w postaci zaproponowanego modelu (rys. 29).



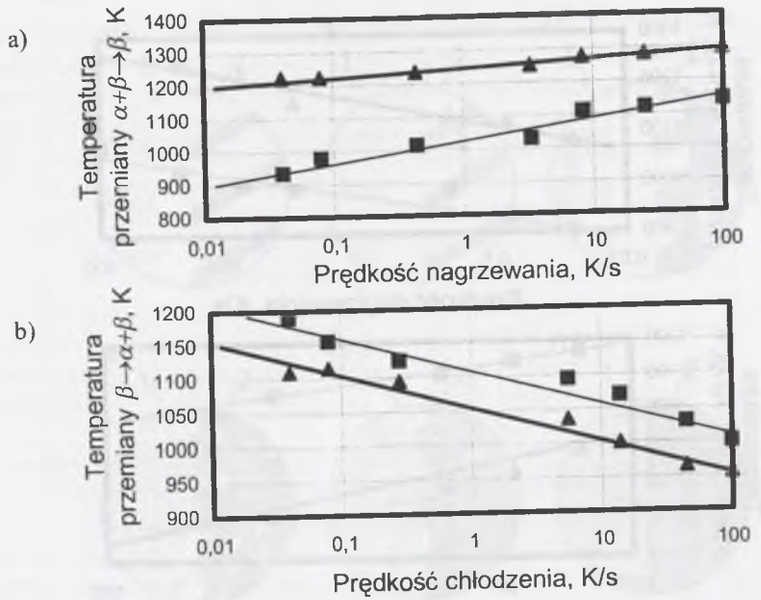
Rys. 23. Wpływ prędkości nagrzewania (a) i chłodzenia (b) na zakres temperatury przemiany $\alpha \leftrightarrow \beta$ tytanu technicznego

Fig. 23. Influence of heating (a) and cooling rate (b) on the range of the temperature of the $\alpha \leftrightarrow \beta$ transition of technical titanium



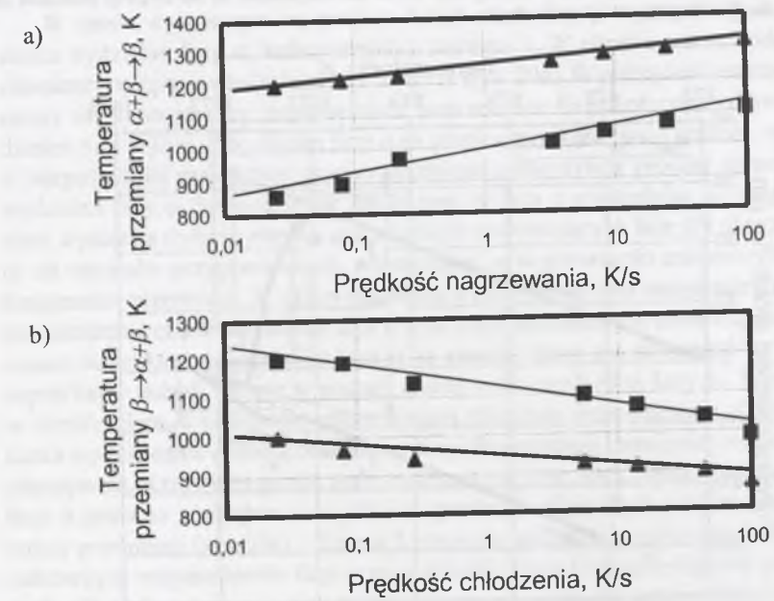
Rys. 24. Dylatogram tytanu technicznego

Fig. 24. Dilatogram of technical titanium



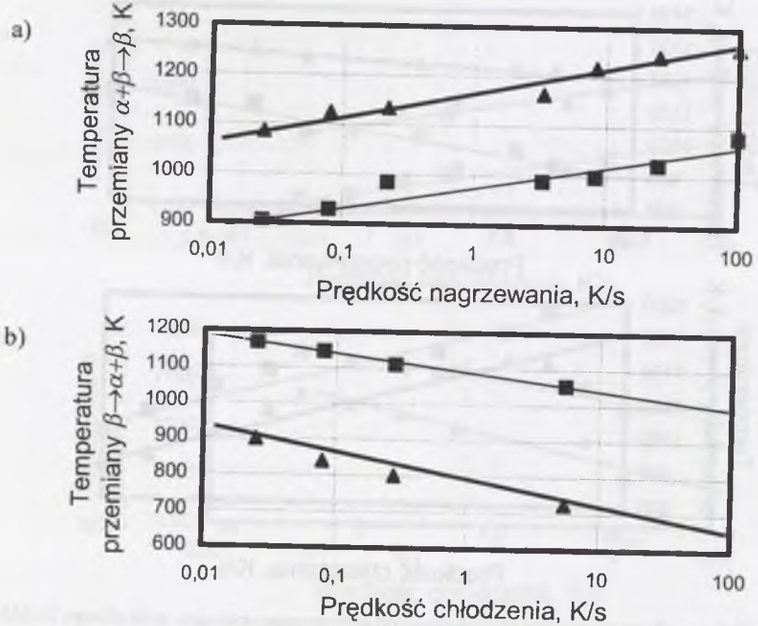
Rys. 25. Wpływ prędkości nagrzewania (a) i chłodzenia (b) na temperaturę przemiany $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ stopu Ti–6Al–4V

Fig. 25. Influence of heating (a) and cooling rate (b) on the temperature of $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ transition of the Ti–6Al–4V alloy



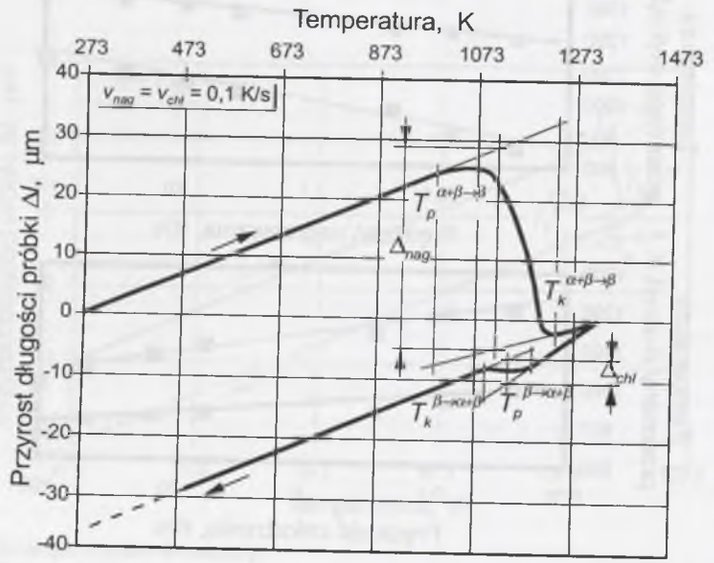
Rys. 26. Wpływ prędkości nagrzewania (a) i chłodzenia (b) na temperaturę przemiany $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ stopu Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fc

Fig. 26. Influence of heating (a) and cooling rate (b) on the temperature of $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ transition of the $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ of the Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe alloy



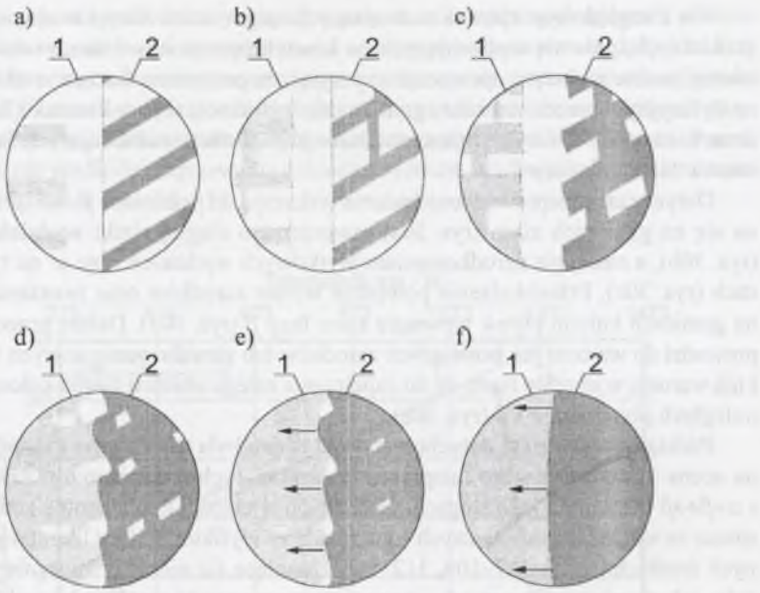
Rys. 27. Wpływ prędkości nagrzewania (a) i chłodzenia (b) na temperaturę przemiany $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fc

Fig. 27. Influence of heating (a) and cooling rate (b) on the temperature of the $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ transition of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy



Rys. 28. Dylatogram stopu Ti–6Al–4V

Fig. 28. Dilatogram of the Ti–6Al–4V alloy



Rys. 29. Schemat kolejnych stadiów przemiany $\alpha+\beta \to \beta$

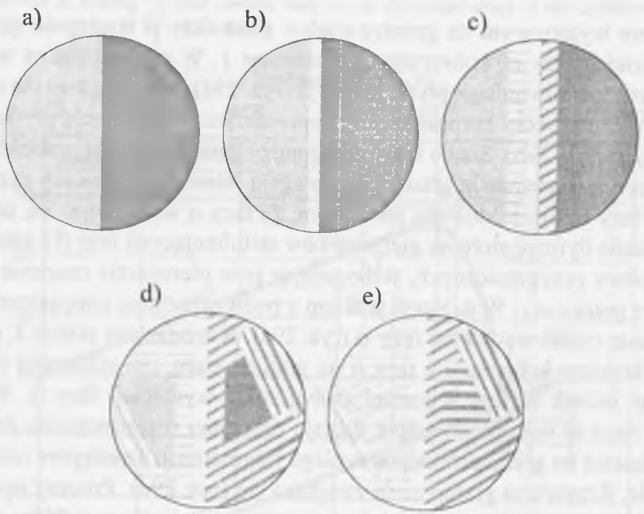
Fig. 29. Diagram of subsequent stadia of $\alpha+\beta \to \beta$ transition

W stanie wyjściowym na granicy dwóch ziarn fazy β występuje gruba, ciągła siatka wydzieleń fazy α, koherentnych z ziarnem 1. W obrębie ziarna widoczne są charakterystyczne równoległe płytki faz α i β (rys. 29a). W początkowym etapie przemiany zachodzą procesy rozpuszczania, poprzedzone fragmentacją płytkowych wydzieleń fazy α (rys. 29b). Siatka fazy α na granicy zwiększa swoją grubość, natomiast w bezpośrednim sąsiedztwie granicy przebiegają intensywne procesy rozpuszczania wydzieleń fazy α. Spowodowane jest to tym, że faza α wydzielając się na granicach ziarn wymusiła dyfuzję atomów pierwiastków stabilizujących fazę β z obszaru granicy do obszarów przygranicznych, wzbogacając je w pierwiastki znacznie obniżające temperaturę przemiany. W dalszym stadium z podwyższeniem temperatury następuje rozpuszczanie części wydzieleń fazy α (rys. 29c). Jednocześnie ziarno 2, charakteryzujące się brakiem koherencji z fazą α na granicy ziarn, ma skłonność do rozrostu, napotykając jednak barierę w postaci grubej siatki wydzieleń fazy α. Wydzielenia w obrębie ziarn w następnym etapie ulegają dalszemu rozpuszczeniu. Jednocześnie siatka wydzieleń na granicach najpierw ulega fragmentacji i następnie rozpuszcza się intensywnie. Krzywizna granic ziarn zwiększa się (rys. 29d). Procesy rozpuszczania fazy α zarówno w obrębie ziarn, jak i na granicy nasilają się w pobliżu temperatury końca przemiany (rys. 29e). Ziarno 2 może się swobodnie rozrastać (rys. 29f) po całkowitym rozpuszczeniu fazy α na granicach ziarn (ostatnie stadium przemiany $\alpha+\beta \to \beta$). Całkowitemu przekrystalizowaniu zawsze więc towarzyszy zjawisko rozrostu ziarna.

Nie uwzględniając zjawisk zachodzących na granicach ziarn i w obszarach przygranicznych, głównie wpływających na kinetykę przemiany i hamowanie rozrostu ziarna, można w dużym uproszczeniu przyjąć, że przemiana fazowa $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ polega na dyfuzyjnym przemieszczaniu granicy międzyfazowej α/β w kierunku fazy β, któremu towarzyszy dyfuzyjne przemieszczanie pierwiastków stabilizujących fazę β z obszarów fazy α do fazy β.

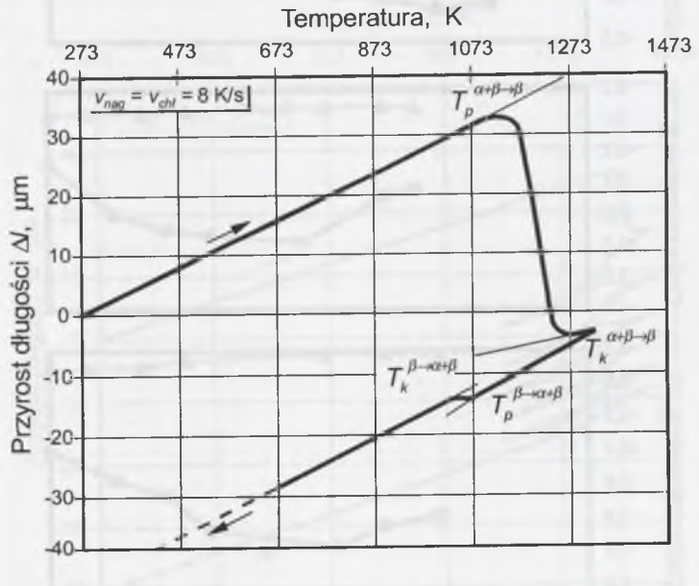
Dotychczas przeprowadzone badania wskazują, że przemiana $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ rozpoczyna się na granicach ziarn (rys. 30a) utworzeniem ciągłej siatki wydzieleń fazy α (rys. 30b), a następnie zarodkowaniem płytkowych wydzieleń fazy α na tych granicach (rys. 30c). Przechłodzenie powoduje wzrost zarodków oraz tworzenie nowych na granicach kolonii płytek wewnątrz ziarn fazy β (rys. 30d). Dalsze przechłodzenie prowadzi do wzrostu już istniejących zarodków lub zarodkowania nowych wydzieleń i ich wzrostu w obrębie ziarn, aż do zapełnienia całego obszaru ziarna koloniami równoległych płytek faz α i β (rys. 30e).

Podstawowym celem dotychczasowych badań była teoretyczna i eksperymentalna ocena zgniotu fazowego i naprężeń towarzyszących przemianom fazowym $\alpha\leftrightarrow\beta$ i $\alpha+\beta\leftrightarrow\beta$ w tytanie i jego stopach. Ocena tych wielkości miała istotne znaczenie zarówno ze względów poznawczych – pozwoliła zweryfikować dane literaturowe w różnych źródłach [1, 19, 107–109, 112–115], różniące się niekiedy znacznie pomiędzy sobą, jak również praktycznych – pozwoliła prognozować możliwości wykorzystania zjawiska zgniotu fazowego w procesach obróbki cieplnej, prowadzących do rozdrobnienia ziarna oraz projektowanie warunków takiej obróbki cieplnej.



Rys. 30. Schemat kolejnych stadiów przemiany $\beta\rightarrow\alpha+\beta$
Fig. 30. Diagram of subsequent stadia of $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ transition

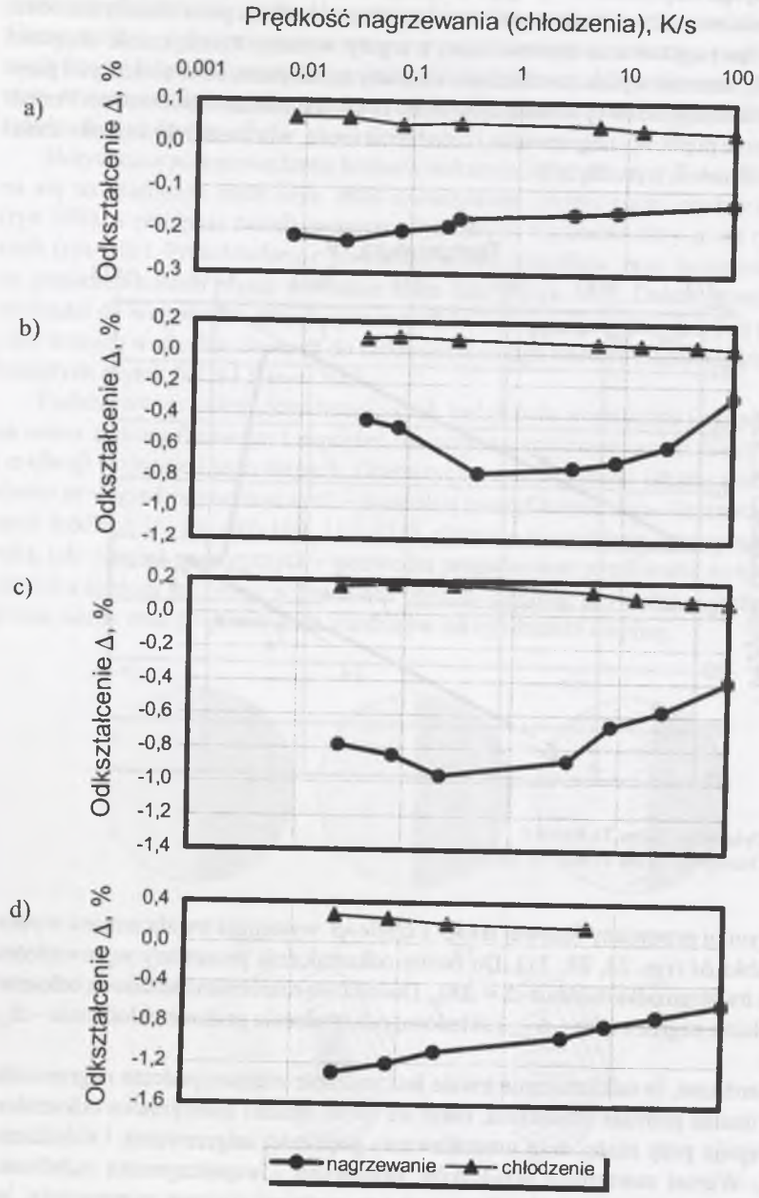
Tytan i jego stopy charakteryzują się występowaniem pewnych anomalii w zmianach objętości w zależności od temperatury i wykonane badania potwierdziły ich obecność. Podczas nagrzewania obserwowano z reguły wyraźne zmniejszenie objętości (rys. 24, 28), natomiast podczas chłodzenia zmiany są tak małe, że w niektórych przypadkach przemiany fazowej metodą dylatometryczną nie można obserwować. Ponadto zwiększenie prędkości nagrzewania i chłodzenia może, wbrew oczekiwaniom, zmiany te zwielokrotnić (rys. 28, 31).



Rys. 31. Dylatogram stopu Ti–6Al–4V
Fig. 31. Dilatogram of the Ti–6Al–4V alloy

W wyniku przemiany fazowej $\alpha\leftrightarrow\beta$ i $\alpha+\beta\leftrightarrow\beta$ występuje trwała zmiana wydłużenia próbki Δl (rys. 24, 28, 31). Do oceny odkształcenia przemiany wprowadzono wskaźnik trwałego odkształcenia $\Delta = \Delta l/l_0$. Dodatkowo rozróżniano składową odkształcenia podczas nagrzewania – Δ_{nag} i składową odkształcenia podczas chłodzenia – $\Delta_{chł}$ (rys. 28).

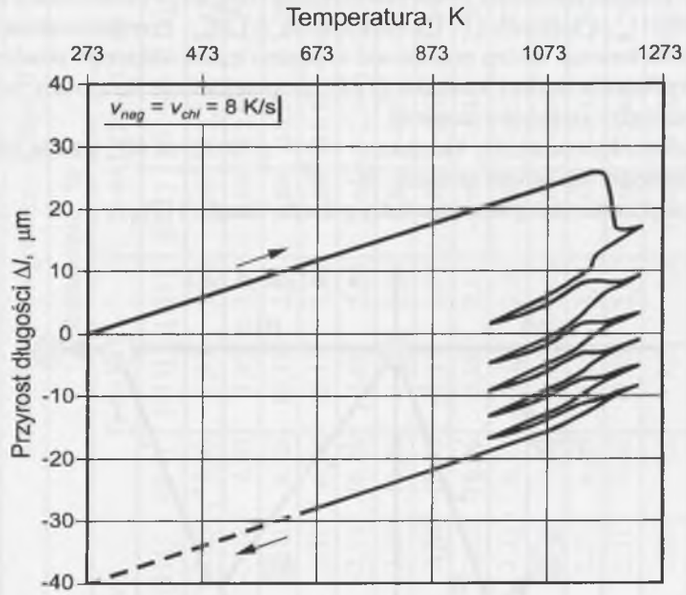
Stwierdzono, że odkształcenie trwałe jest znacznie większe podczas nagrzewania oraz minimalne podczas chłodzenia, różni się co do znaku i maksymalne odkształcenie występuje przy małej oraz umiarkowanej prędkości nagrzewania i chłodzenia (rys. 32). Wzrost zawartości składników stopowych – współczynnika stabilności fazy β – K_β zwiększa wartość odkształceń i to zarówno podczas nagrzewania, jak i chłodzenia oraz przesuwa zakres występowania największych odkształceń w kierunku mniejszej prędkości nagrzewania i chłodzenia (rys. 32).



Rys. 32. Zmiana odkształcenia trwałego Δ podczas przemiany fazowej w zależności od prędkości nagrzewania i chłodzenia: a) tytan techniczy, b) Ti–6Al–4V, c) Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe, d) Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe

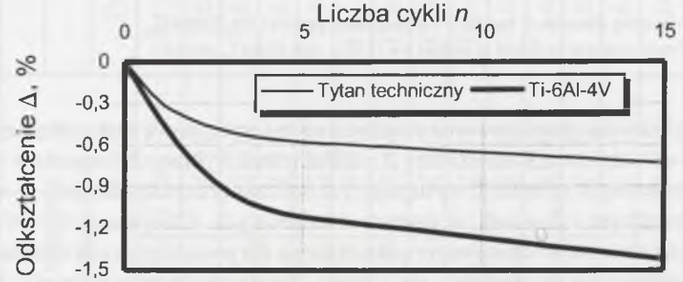
Fig. 32. Change of Δ plastic strain during phase transition depending on the heating and cooling rate: a) technical titanium, b) Ti–6Al–4V, c) Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe, d) Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe

Odkształcenie próbek zachodzi również w warunkach wielokrotnego powtarzania cyklu nagrzewanie↔chłodzenie w zakresie temperatury przemian fazowych. Największą wartość odkształcenia otrzymano w pierwszym cyklu obróbki (rys. 33). W kolejnych cyklach wartość ta zmniejsza się i przyjmuje stały poziom po 5 cyklach (rys. 34). W całym badanym zakresie liczby cykli zarówno jednostkowa (w pojedynczym cyklu), jak i sumaryczna wartość odkształcenia jest znacznie większa w przypadku stopu dwufazowego ($\alpha+\beta$). Stwierdzono także, że decydujący udział w odkształceniu w czasie jednego cyklu ma składowa Δ_{nag}.



Rys. 33. Dylatogram tytanu technicznego w warunkach wielokrotnego cyklu nagrzewanie↔chłodzenie w zakresie temperatury 973↔1223 K

Fig. 33. Dilatogram of technical titanium in the conditions of a multiple heating↔cooling cycle within the range of temperature of 973↔1223 K



Rys. 34. Wpływ liczby cykli nagrzewanie↔chłodzenie w zakresie temperatury przemiany fazowej $\alpha\leftrightarrow\beta$ na zmianę odkształcenia tytanu technicznego i stopu Ti–6Al–4V

Fig. 34. Influence of the number of heating↔cooling cycles within the range of the $\alpha\leftrightarrow\beta$ phase transition temperature on the change of deformation of technical titanium and the Ti–6Al–4V alloy

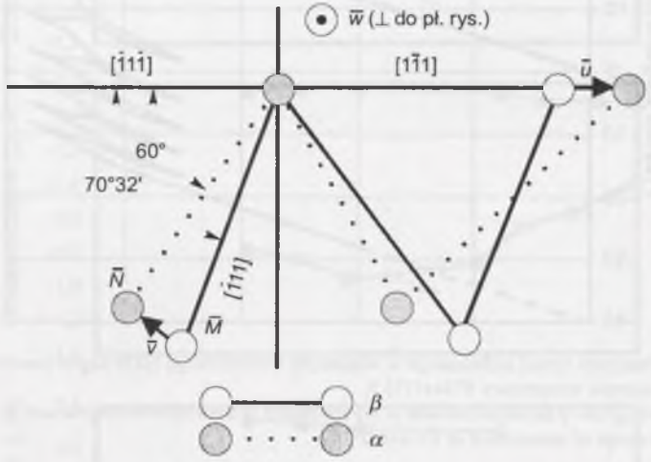
Zjawisko anomalnej zmiany odkształcenia rejestrowanego w kolejnych cyklach obróbki tłumaczyć można równowagową mikrostrukturą stanu wyjściowego (mikrostruktura wyjściowa do drugiego i kolejnych cykli jest różna) oraz wynikami badań Englisha i Powella nad anizotropowym charakterem odkształceń, jakie mają miejsce w procesie przemian fazowych stopów tytanu [115].

Analiza podstawowych zależności krystalograficznych podczas przemiany fazowej $\beta \rightarrow \alpha$ – równanie (2) – wykazuje, że z jednej orientacji fazy β może powstać 12 orientacji fazy α. Na rysunku 35 przedstawiono jedną z 12 możliwych orientacji faz β i α. Podczas przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ płaszczyzna $(110)_\beta$ ulega transformacji do płaszczyzny $(0001)_\alpha$, a kierunek $[1\bar{1}1]_\beta$ do kierunku $[11\bar{2}0]_\alpha$. Przemieszczenia atomów podczas transformacji można przedstawić w postaci trzech wektorów składowych:

$\bar{u}$ – wydłużenie wzdłuż kierunku $[1\bar{1}1]$, proporcjonalnie do zmiany odległości pomiędzy sąsiednimi atomami,

$\bar{v}$ – zmiana kąta pomiędzy kierunkami <111> z 70°32′ na 60°, a także odległości pomiędzy sąsiednimi atomami $\bar{M}$ i $\bar{N}$,

$\bar{w}$ – zwiększenie odległości pomiędzy płaszczyznami $(110)_\beta$.



Rys. 35. Położenie atomów w fazach β i α na płaszczyźnie $(110)_\beta$ i $(0001)_\alpha$
Fig. 35. Atoms position in β and α phases on $(110)_\beta$ and $(0001)_\alpha$ planes

Uwzględniając przedstawione założenia oraz szczegółową metodykę badań [55] obliczono odkształcenie komórki fazy β wzdłuż trzech wybranych kierunków i wszystkich 12 wzajemnych orientacji, występujących podczas przemiany fazowej $\beta \rightarrow \alpha$ w tytanie technicznym i $\beta \rightarrow \alpha+\beta$ w stopach dwufazowych. Otrzymane wyniki (tab. 5) wskazują na znaczne zróżnicowanie odkształcenia dla poszczególnych orientacji i kierunków zarówno co do wartości, jak i znaku. Potwierdzają anizotropowy charakter odkształceń sieciowych w stopach tytanu [115]. Suma wartości obliczonych odkształceń dla wszystkich 12 możliwych orientacji, niezależnie od przyjętego kierunku

Tabela 5

Odkształcenie liniowe kryształów fazy β w funkcji orientacji krystalograficznej i kierunku krystalograficznego w fazie β

Orientacja krystalograficzna		Kierunek krystalograficzny w fazie β																	
		Odkształcenie, %																	
		Tytan techniczny			Ti-6Al-4V			Ti-6Al-2Mo-2Cr-Fe			Ti-5Al-5Mo-5V-Cr-Fe								
{0001}‖{110}	<11$\bar{2}$0>‖<111>	[001]	[011]	[111]	[001]	[011]	[111]	[001]	[011]	[111]	[001]	[011]	[111]	[001]	[011]	[111]	[001]	[011]	[111]
(011)	[1$\bar{1}$1]	5,65	2,05	-2,23	6,03	1,95	-2,06	6,69	2,55	-1,47	6,82	2,68	-1,34						
(011)	[1$\bar{1}$1]	5,65	2,05	-2,23	6,03	1,95	-2,06	6,69	2,55	-1,47	6,82	2,68	-1,34						
(01$\bar{1}$)	[1$\bar{1}$1]	5,65	9,25	2,11	6,03	10,11	2,61	6,69	10,81	3,26	6,82	10,96	3,37						
(01$\bar{1}$)	[111]	5,65	9,25	2,71	6,03	10,11	3,91	6,69	10,81	4,64	6,82	10,96	4,75						
(110)	[1$\bar{1}$1]	-11,03	-3,92	-2,23	-10,26	-3,08	-2,06	-9,66	-2,44	-1,47	-9,56	-2,34	-1,34						
(1$\bar{1}$0)	[1$\bar{1}$1]	-11,03	-1,46	-2,23	-10,26	-1,15	-2,06	-9,66	-0,52	-1,47	-9,56	-0,4	-1,34						
(1$\bar{1}$0)	[111]	-11,03	-1,46	2,71	-10,26	-1,15	3,91	-9,66	-0,52	4,64	-9,56	-0,4	4,75						
(1$\bar{1}$0)	[1$\bar{1}$1]	-11,03	-3,92	2,11	-10,26	-3,08	2,61	-9,66	-2,44	3,26	-9,56	-2,34	3,37						
(101)	[1$\bar{1}$1]	5,65	-1,46	-2,23	6,03	-1,15	-2,06	6,69	-0,52	-1,47	6,82	-0,4	-1,34						
(101)	[1$\bar{1}$1]	5,65	-3,92	-2,23	6,03	-3,08	-2,06	6,69	-2,44	-1,47	6,82	-2,34	-1,34						
(10$\bar{1}$)	[111]	5,65	-1,46	2,71	6,03	-1,15	3,91	6,69	-0,52	4,64	6,82	-0,4	4,75						
(10$\bar{1}$)	[1$\bar{1}$1]	5,65	-3,92	2,11	6,03	-3,08	2,61	6,69	-2,44	3,26	6,82	-2,34	3,37						
Odkształcenie całkowite		1,08	1,08	1,08	7,2	7,2	7,2	14,88	14,88	14,88	16,32	16,32	16,32						
Odkształcenie średnie		0,09	0,09	0,09	0,6	0,6	0,6	1,24	1,24	1,24	1,36	1,36	1,36						

w fazie β, jest taka sama. Stąd wniosek, że tylko w przypadku obecności w mikrostrukturze wszystkich 12 możliwych orientacji fazy α odkształcenie może być izotropowe. Mimo iż różnice wartości odkształceń dla poszczególnych orientacji i kierunków są znaczne, np. dla tytanu technicznego od –11,03 do 9,25%, to w obecności wszystkich 12 możliwych orientacji uśredniona wartość odkształcenia (wartość odkształcenia przypadająca na jedną orientację) jest znacznie mniejsza (dla tytanu technicznego wynosi zaledwie 0,09%) i ma charakter izotropowy. Oczywiście w przypadku pozostałych badanych stopów uśrednione wartości odkształceń są znacznie większe i są porównywalne z wynikami pomiarów dylatometrycznych (rys. 32). Trudno natomiast czynić takie porównania w przypadku odkształceń obliczonych dla poszczególnych orientacji.

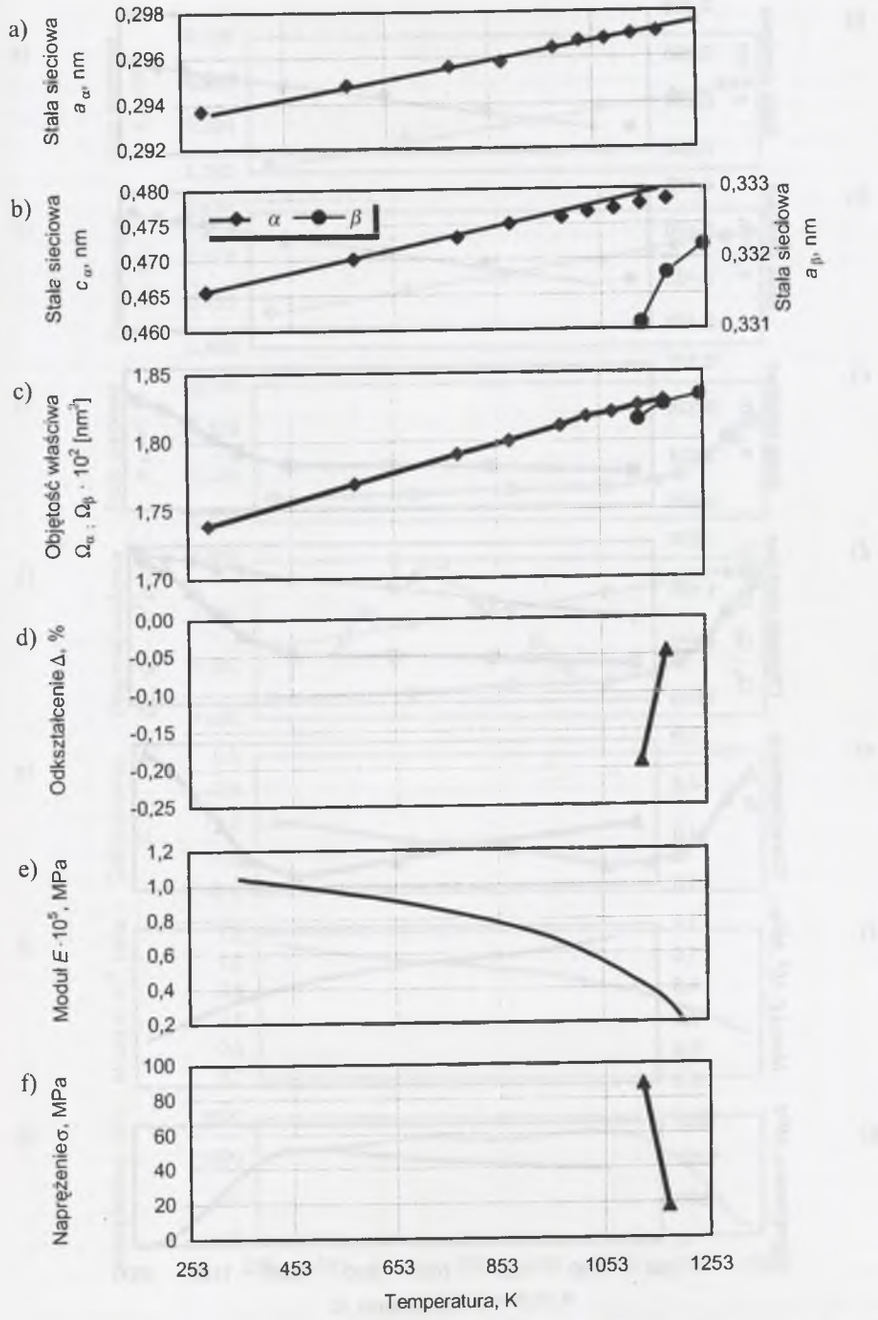
W warunkach wielokrotnego cyklu nagrzewanie↔chłodzenie istnieje prawdopodobieństwo wystąpienia coraz większej liczby możliwych orientacji fazy α. Powinno to wpłynąć na wartość odkształcenia trwałego Δ (rys. 32–34), pozostającego w ścisłej zależności z udziałem poszczególnych orientacji w mikrostrukturze stopu po zakończeniu przemiany.

Z przeprowadzonych obliczeń wynikają również wnioski praktyczne. Anizotropowy charakter odkształceń sprawia, że wyniki badań dylatometrycznych nie odzwierciedlają w pełni stanu rzeczywistego. Sytuacja taka może wystąpić z chwilą pojawienia się w mikrostrukturze znacznej liczby możliwych orientacji fazy α. Duże odkształcenia dla niektórych orientacji i kierunków stwarzają praktyczne możliwości otrzymania znacznego zdefektowania mikrostruktury, pod warunkiem że uda się tak kontrolować przebieg przemiany fazowej, aby te uprzywilejowane orientacje mogły powstawać.

Oceny odkształceń i naprężeń podczas przemian fazowych $\alpha\leftrightarrow\beta$ i $\alpha+\beta\leftrightarrow\beta$ można dokonać, wykorzystując równania (7–10) [19].

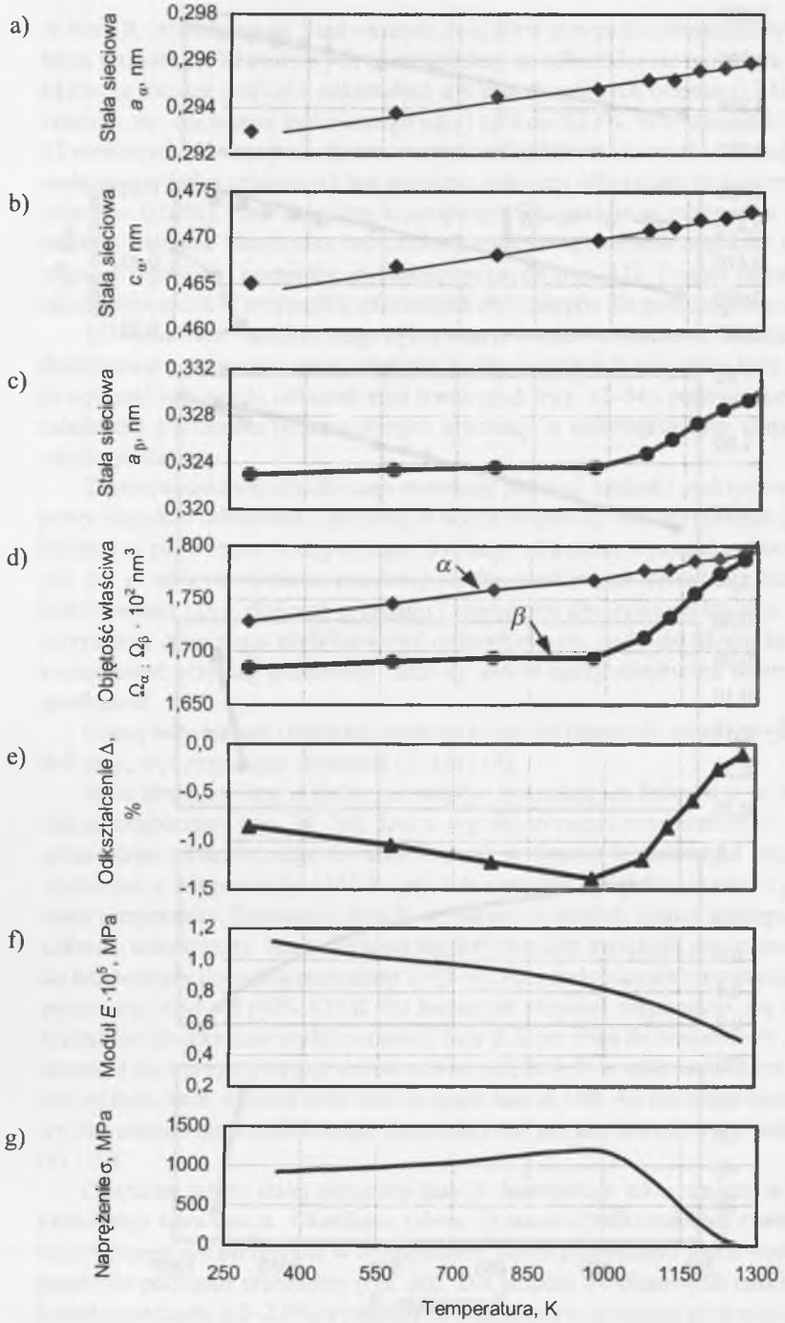
Stałe sieciowe fazy α badanych stopów zmieniają się liniowo w miarę podwyższania temperatury (rys. 36–39). Jest to wynikiem raczej rozszerzalności cieplnej niż zmian składu chemicznego tej fazy. Faza β w tytanie technicznym rozpoczyna się wydzielać w temperaturze 1123 K i jej stała sieciowa zwiększa się wraz z podwyższaniem temperatury. Natomiast faza β w badanych stopach tytanu występuje w całym zakresie temperatury. Stała sieciowa tej fazy również zwiększa się liniowo, ale tylko do temperatury początku przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$. Po przekroczeniu temperatury początku przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ (925–975 K dla badanych stopów) rozpoczyna się intensywne, nieliniowe zwiększanie stałej sieciowej fazy β, które trwa do temperatury końca przemiany, a jego przyczyną jest wzrost zawartości fazy β w mikrostrukturze i jednoczesne jej zubożenie w pierwiastki stabilizujące fazę β (tab. 4). Zmiany objętości właściwej faz zachowują się adekwatnie do zmiany stałych sieciowych, co wynika z równań (8) i (9).

Charakter zmian stałej sieciowej fazy β determinuje także zmiany wielkości odkształcenia trwałego Δ. Określona (równ. 7) wartość odkształcenia trwałego tytanu technicznego jest minimalna w temperaturze końca przemiany i nieco większa w temperaturze początku przemiany (rys. 36). Dla stopów dwufazowych maksymalne odkształcenie rzędu 1,5–2,0% występuje w temperaturze początku przemiany i znacznie zmniejsza się, przyjmując wartości minimalne w temperaturze końca przemiany (rys. 37–39).



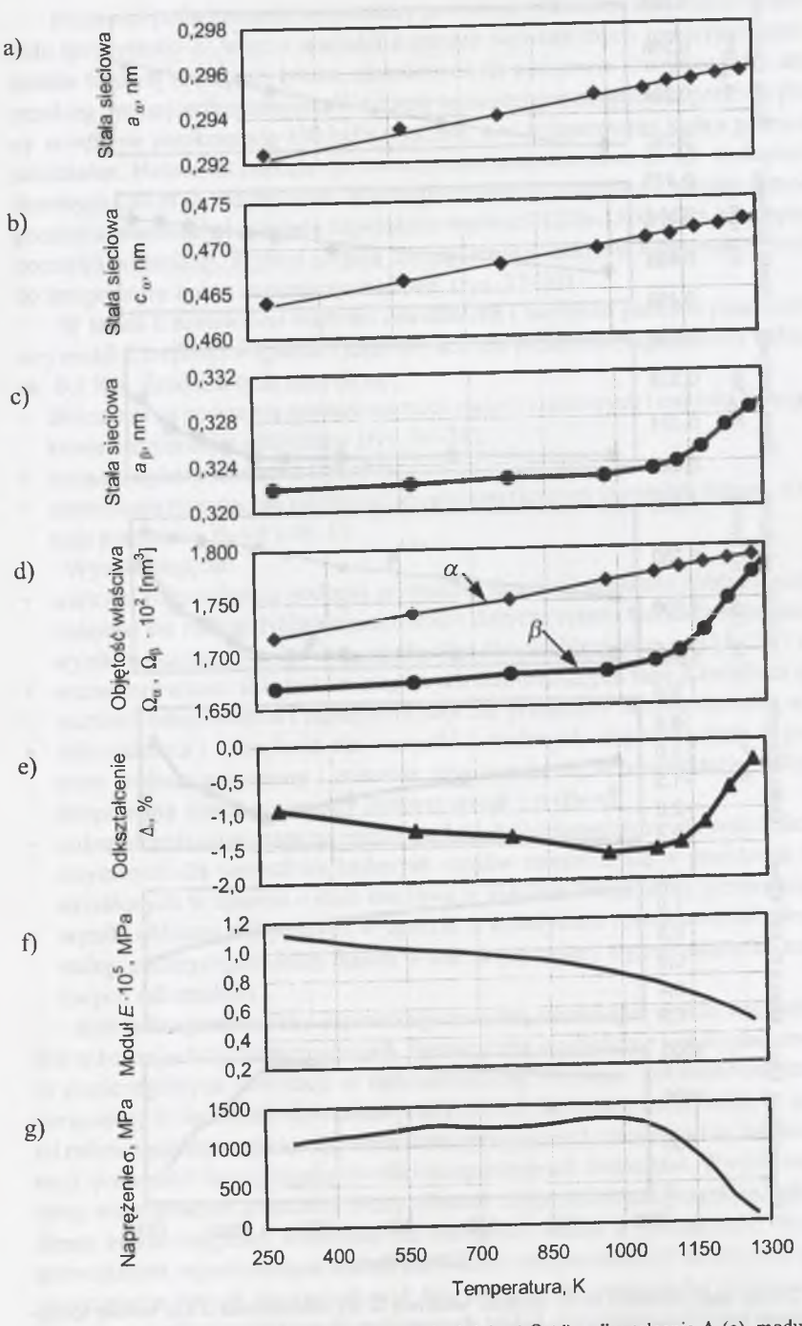
Rys. 36. Zmiana stałej sieciowej (a–b), objętości właściwej Ω (c), odkształcenia Δ (d), modułu sprężystości E (e) i naprężenia σ (f) tytanu technicznego w zależności od temperatury

Fig. 36. Change of the lattice constant (a–b), specific volume Ω (c), strain Δ (d), elasticity module E (e) and stress σ (f) of technical titanium depending on the temperature



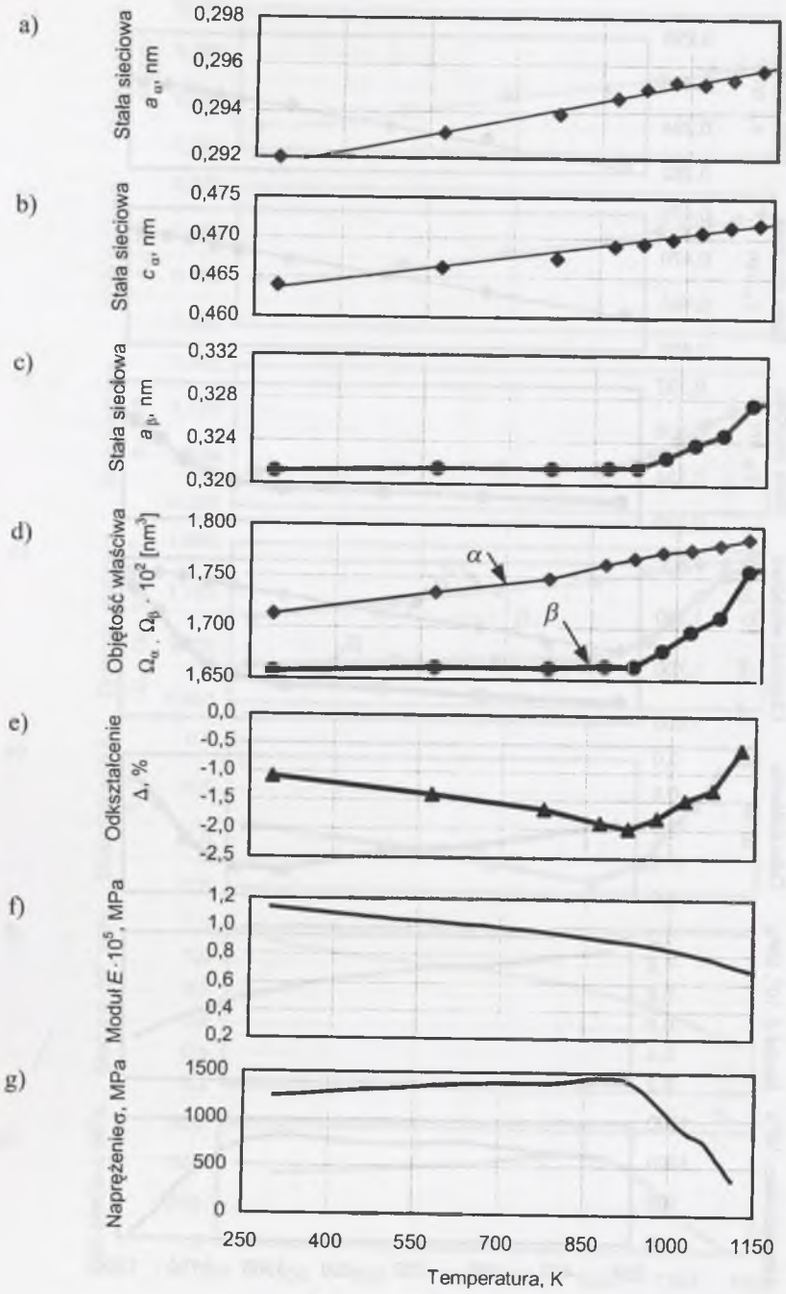
Rys. 37. Zmiana stałej sieciowej (a–c), objętości właściwej Ω (d), odkształcenia Δ (c), modułu sprężystości E (f) i naprężenia σ (g) stopu Ti–6Al–4V w zalcżności od temperatury

Fig. 37. Change of the lattice constant (a–c), specific volume Ω (d), strain Δ (e), elasticity module E (f) and stress σ (g) of the Ti–6Al–4V alloy depending on the temperature



Rys. 38. Zmiana stałej sieciowej (a–c), objętości właściwej Ω (d), odkształcenia Δ (c), modułu sprężystości E (f) i naprężenia σ (g) stopu Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe w zalcżności od temperatury

Fig. 38. Change of the lattice constant (a–c), specific volume Ω (d), strain Δ (e), elasticity module E (f) and stress σ (g) of the Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe alloy depending on the temperature



Rys. 39. Zmiana stałej sieciowej (a–c), objętości właściwej Ω (d), odkształcenia Δ (e), modułu sprężystości E (f) i naprężenia σ (g) stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe w zależności od temperatury

Fig. 39. Change of the lattice constant (a–c), specific volume Ω (d), strain Δ (e), elasticity module E (f) and stress σ (g) of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy depending on the temperature

Ponieważ podwyższenie temperatury powoduje tylko niewielkie zmniejszenie modułu sprężystości E, więc o wartości naprężeń wewnętrznych towarzyszących przemianie fazowej w stopach tytanu, określonych na podstawie równania (10), decyduje przebieg zmiany odkształcenia. W tytanie technicznym naprężenia podczas przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ nie przekraczają 100 MPa (rys. 36), a w temperaturze końca przemiany są minimalne. Natomiast naprężenia towarzyszące przemianie $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ w stopach dwufazowych ($\alpha+\beta$) są bardzo duże. Wykazują tendencję wzrostową poniżej temperatury początku przemiany i osiągają największe wartości 1200–1500 MPa w temperaturze początku przemiany. Szybko ulegają zmniejszeniu w zakresie temperatury zbliżonym do temperatury końca przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ (rys. 37–39).

W tabeli 6 zestawiono wartości odkształceń i naprężeń podczas przemiany fazowej $\alpha \leftrightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ w tytanie i jego stopach dla prędkości nagrzewania i chłodzenia ok. 0,1 K/s. Źródłem tych danych są:

- obliczenia na podstawie zmiany wartości stałych sieciowych i modułu Younga w zakresie temperatury przemiany (rys. 36–39),
- badania dylatometryczne (rys. 32),
- rozważania teoretyczne zależności krystalograficznych pomiędzy fazami α i β podczas przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ (tab. 5).

Wynika stąd, że:

- wartości odkształcenia podczas przemiany fazowej, uzyskane różnymi metodami, znacznie się różnią. Najmniejsze różnice dotyczą tytanu technicznego, ponadto te wyniki wykazują również dużą zgodność z danymi literaturowymi [1, 19, 112–115],
- wzrost zawartości składników stopowych stabilizujących fazę β zwiększa znacznie wartości odkształcenia i naprężenia podczas przemiany fazowej $\alpha \leftrightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$,
- odkształcenia i naprężenia dla wszystkich badanych stopów są duże w początkowym stadium przemiany i znacznie zmniejszają się w temperaturze zbliżonej do temperatury końca przemiany fazowej $\alpha \leftrightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$,
- odkształcenia otrzymane na podstawie badań dylatometrycznych oraz obliczeń teoretycznych dla wszystkich badanych stopów mieszczą się w przedziale wartości określonych w oparciu o stałe sieciowe w zakresie temperatury przemiany,
- wyniki obliczeń dokonanych w oparciu o teoretyczne rozważania zależności krystalograficznych pomiędzy fazami w trakcie przemiany wyznaczają tylko ramy możliwych odkształceń.

Sieć heksagonalna fazy α powoduje znaczną anizotropię zmian wydłużenia próbek w badaniach dylatometrycznych. Sumaryczne wydłużenie jest wypadkową udziału poszczególnych orientacji w mikrostrukturze stopu po zakończeniu przemiany. Otrzymany w badaniach dylatometrycznych efekt końcowy może więc, w zależności od mikrostruktury wyjściowej i warunków sprzyjających rozwojowi tej lub innej orientacji, prowadzić do wyciągnięcia całkiem sprzecznych wniosków. Wydaje się, że bardziej wiarygodnym sposobem oceny efektów objętościowych przemian będzie określenie zmian objętości właściwej faz biorących udział w przemianie. Wymaga to prowadzenia wysokotemperaturowych badań rentgenowskich celem precyzyjnego oszacowania stałych sieciowych tych faz. Duża liczba parametrów istotnie oddziałujących na wielkość efektów objętościowych (skład chemiczny i fazowy stopu, morfologia składników mikrostruktury, górna i dolna temperatura cyklu cieplnego, pręd-

Tabela 6

Odkształcenia i naprężenia przemiany fazowej w stopach tytanu podczas nagrzewania i chłodzenia

Stop	Źródło danych		Temperatura K	Stała sieciowa, nm			Δ %	$E \cdot 10^5$ MPa	σ MPa
				a_α	c_α	a_β			
Tytan techniczny	Pomiary i obliczenia	koniec przemiany	1173	0,2971	0,4785	0,3318	**-0,05**	0,40	20
		początek przemiany	1123	0,2970	0,4779	0,3311	**-0,19**	0,46	87
	Dylatogram	nagrzewanie					-0,18		
		chłodzenie					0,05		
	Obliczenia teoretyczne						**0,09**		
Ti-6Al-4V	Pomiary i obliczenia	koniec przemiany	1273	0,2959	0,4729	0,3294	**-0,11**	0,51	56
		początek przemiany	973	0,2948	0,4698	0,3236	**-1,39**	0,84	1168
	Dylatogram	nagrzewanie					-0,52		
		chłodzenie					0,08		
	Obliczenia teoretyczne						**0,60**		
Ti-6Al-2Mo-2Cr-Fe	Pomiary i obliczenia	koniec przemiany	1273	0,2958	0,4725	0,3286	**-0,3**	0,49	147
		początek przemiany	973	0,2949	0,4696	0,3228	**-1,63**	0,80	1304
	Dylatogram	nagrzewanie					-0,68		
		chłodzenie					0,13		
	Obliczenia teoretyczne						**1,24**		
Ti-5Al-5Mo-5V-Cr-Fe	Pomiary i obliczenia	koniec przemiany	1123	0,2958	0,4718	0,3275	**-0,58**	0,51	296
		początek przemiany	923	0,2950	0,4693	0,3216	**-1,99**	0,75	1493
	Dylatogram	nagrzewanie					-0,95		
		chłodzenie					0,22		
	Obliczenia teoretyczne						**1,36**		

Uwaga: wartości obliczone pogrubiono

kość nagrzewania i chłodzenia, liczba cykli) wymusza niejako prowadzenie badań metodą symulacji komputerowej i weryfikacji wybranych wariantów w warunkach rzeczywistych. Wymagało to skonstruowania fizycznego modelu przemiany fazowej i jego matematycznego opisu w taki sposób, aby możliwe było śledzenie zmiany stopnia przemiany z temperaturą, rozdziału pierwiastków stopowych pomiędzy poszczególne fazy biorące udział w przemianie i zmian stałych sieciowych.

Mikrostrukturę (rys. 40a) typową dla badanych dwufazowych stopów tytanu można przedstawić w postaci modelu (rys. 14b). Charakteryzuje się ona grubym ziarnem pierwotnej fazy β i koloniami naprzemianlegle ułożonych płytkowych faz α i β wewnątrz tych ziarn. Parametry geometryczne charakteryzujące taką mikrostrukturę to: średnia średnica ziarna pierwotnej fazy β – D, średnia średnica kolonii płytek faz α i β – d oraz grubość płytki fazy α – b.

Rys. 40. Mikrostruktura dwufazowego stopu tytanu
Fig. 40. Microstructure of two–phase titanium alloy

Do określenia stopnia przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ przyjęto jej fizyczny model, uwzględniający wyniki badań [105, 226–230]. W założeniach do modelu przyjęto, że:

- przemiana w całym stosowanym zakresie prędkości nagrzewania polega na dyfuzyjnym przemieszczaniu granicy międzyfazowej α/β w kierunku zwiększenia zawartości fazy β, przy pełnym zachowaniu równowagowych warunków stężeniowych na granicy międzyfazowej; pozwala to przyjąć za podstawę obliczeń układ równowagi fazowej Ti–pierwiastek stabilizujący fazę β (rys. 41a),
- współczynniki dyfuzji pierwiastków stopowych zarówno w fazie α, jak i β są niezależne od stężenia,
- prędkość nagrzewania jest stała w całym badanym zakresie temperatury,
- płytkową mikrostrukturę wyjściową traktowano jako strukturę okresową, złożoną z naprzemianlegle ułożonych płytek faz α i β o okresie $2L$ i grubości płytek fazy β $2l$.

Początek układu przyjęto w środku płytki fazy β, co oznacza granicę międzyfazową α/β w położeniu $g_0 = l$ (rys. 41b). Przy takim założeniu przemiana fazowa $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ polega na tym, że z podwyższeniem temperatury zachodzi przemieszczanie granicy α/β od położenia początkowego $g_0 = l$ do położenia końcowego $g_k = L$. Średnia za-

wartość pierwiastka stabilizującego fazę β w stopie – c_0 jest związana z parametrami geometrycznymi mikrostruktury zależnością:

$$\frac{l}{L-l}=\frac{c_0-c_{\alpha 0}}{c_{\beta 0}-c_0} \tag{12}$$

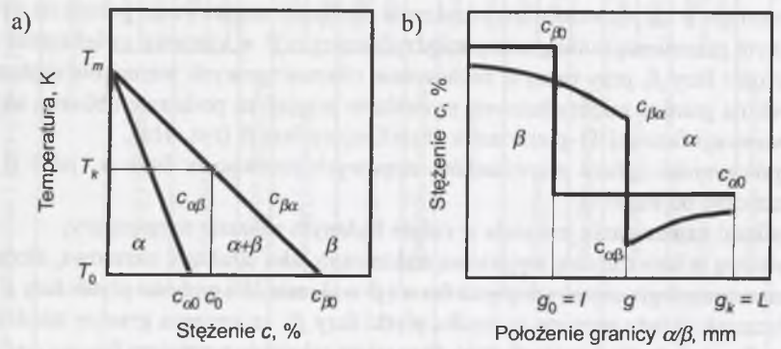
Stężenie $c_{\alpha 0}$ i $c_{\beta 0}$ jest równe zawartości pierwiastka stabilizującego fazę β w poszczególnych fazach w temperaturze początku przemiany fazowej T_0. Profil stężenia, w fazach α i β w temperaturze T_0, ma kształt prostokątny o wartości odpowiednio $c_{\alpha 0}$ i $c_{\beta 0}$. Warunkiem koniecznym do przebiegu przemiany w temperaturze wyższej od T_0 jest osiągnięcie na granicy międzyfazowej stężenia $c_{\alpha\beta}$ i $c_{\beta\alpha}$. Wartości stężenia $c_{\alpha\beta}$ i $c_{\beta\alpha}$ określa układ równowagi fazowej dla każdej temperatury przemiany (rys. 41a). Jeśli prędkość nagrzewania jest dostatecznie mała, to profil stężeń pozostaje prostokątny dla każdej z faz aż do temperatury końca przemiany T_k.

Zmianę stężenia c_β i c_α w procesie przemiany fazowej $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ w dowolnym punkcie fazy β i α wzdłuż osi x (rys. 41a) po czasie t można opisać, przy założeniu że współczynnik dyfuzji nie zależy od stężenia, za pomocą równań:

$$\frac{\partial c_\beta}{\partial t}=D_\beta(t)\frac{\partial^2 c_\beta}{\partial x^2} \qquad \text{dla } 0\le x\le g \tag{13}$$

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t}=D_\alpha(t)\frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial x^2} \qquad \text{dla } g\le x\le L \tag{14}$$

gdzie: $D_\beta(t)$ i $D_\alpha(t)$ – współczynniki dyfuzji pierwiastków stabilizujących fazę β, odpowiednio w fazach β i α.



Rys. 41. Schemat układu równowagi fazowej Ti–pierwiastek stabilizujący fazę β (a) oraz zmiana stężenia pierwiastka stabilizującego fazę β i położenia granicy międzyfazowej w procesie przemiany podczas nagrzewania (b)

Fig. 41. Diagram of phase equilibrium system Ti–β phase stabilizer (a) and the change of concentration of the β phase stabilizer and of the interface position in the transition process during heating (b)

Przemieszczenie granicy międzyfazowej powinno się odbywać przy zachowaniu bilansu masy:

$$(c_{\beta\alpha}-c_{\alpha\beta})\frac{dg}{dt}=D_\alpha(t)\left.\frac{\partial c_\alpha}{\partial x}\right|_{x=g}-D_\beta(t)\left.\frac{\partial c_\beta}{\partial x}\right|_{x=g} \tag{15}$$

Układ równań (13) – (15) opisuje przemianę fazową kontrolowaną dyfuzją, przebiegającą w stałej temperaturze. Można go wykorzystać do opisu przemiany fazowej, przebiegającej w warunkach nagrzewania ciągłego, przy założeniu że czas t i temperatura T spełniają zależności:

$$t=f(T) \quad \text{i} \quad dt=f'dT \tag{16}$$

Wówczas układ równań (13) – (15) można przedstawić w postaci:

$$\frac{\partial c_\beta}{\partial T}=f'D_\beta(T)\frac{\partial^2 c_\beta}{\partial x^2} \qquad \text{dla } 0\le x\le g \tag{17}$$

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial T}=f'D_\alpha(T)\frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial x^2} \qquad \text{dla } g\le x\le L \tag{18}$$

$$(c_{\beta\alpha}-c_{\alpha\beta})\frac{dg}{f'dT}=D_\alpha(T)\left.\frac{\partial c_\alpha}{\partial x}\right|_{x=g}-D_\beta(T)\left.\frac{\partial c_\beta}{\partial x}\right|_{x=g} \tag{19}$$

Warunki brzegowe, uwzględniające charakterystyczne cechy mikrostruktury wyjściowej i przemiany fazowej można zapisać następująco:

$$c_\alpha(g,T)=c_{\alpha\beta}(T) \tag{20}$$

$$c_\beta(g,T)=c_{\beta\alpha}(T) \tag{21}$$

$$\left.\frac{\partial c_\alpha}{\partial x}\right|_{x=L}=0 \tag{22}$$

$$\left.\frac{\partial c_\beta}{\partial x}\right|_{x=0}=0 \tag{23}$$

Warunki (20) i (21) wynikają z przyjętego założenia, że stężenia na granicy międzyfazowej odpowiadają przyjętemu układowi równowagi fazowej. Natomiast warunki (22) i (23) wyrażają brak strumieni dyfuzji w środku płytek faz α i β wskutek

założonej geometrycznej symetrii mikrostruktury. Warunki początkowe są określane równowagowymi stężeniami początkowymi stopu:

$$c_\alpha(x,0) = c_{\alpha\beta}(T_0) = c_{\alpha 0} \tag{24}$$

$$c_\beta(x,0) = c_{\beta\alpha}(T_0) = c_{\beta 0} \tag{25}$$

Niezmienność zawartości składnika w stopie w dowolnym momencie przemiany może służyć jako warunek normowania:

$$g\int_0^g c_\beta dx + (L-g)\int_g^L c_\alpha dx = Lc_0 \tag{26}$$

Rozwiązania równań (17) i (18) poszukiwano wśród znanych i często używanych w zastosowaniach praktycznych rozwiązaniach II prawa Ficka (tab. 7). Funkcja błędu – *Erfc* stosowana do opisu stężeń spełnia swoją rolę tylko w układzie półnieskończonym. Funkcja (tab. 7–2) bardzo dobrze określa rozkład stężenia pierwiastka o masie *M*, dyfundującego z cienkiej warstwy do podłoża. Dwie kolejne funkcje (tab. 7–3, 4) przedstawiają rozkład stężeń w warunkach postępującej homogenizacji. Pierwsza z nich wykorzystywana jest dla stopów jednofazowych o półokresie mikrostruktury *l*, natomiast druga dla stopów dwufazowych o okresie mikrostruktury *L* i odległości pomiędzy środkami płytek *a*.

Tabela 7

Funkcje opisujące rozkłady stężeń na przekroju faz najczęściej używane w praktyce i obliczeniach

Lp.	Postać funkcji	Źródło danych
1.	$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	[105]
2.	$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$	[228]
3.	$c(x,t) = c_0 + \beta \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right)$	[105]
4.	$c(x,t) = \frac{c_0 \cdot a}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi a}{L}\right) \cos\frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{L^2} Dt\right)$	[229]
5.	$c(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_n}{\sqrt{\pi\lambda}} \exp\left(-\frac{x^2}{\lambda}\right)$	[227]

Konieczność zachowania wymienionych warunków brzegowych i początkowych, ograniczenia w przydatności dotychczas charakteryzowanych funkcji, założenia przyjętego modelu przemiany (rys. 41b) oraz doświadczalnie obserwowane profile stężeń pierwiastków stopowych na przekroju faz (rys. 42) wskazują na rozwiązania równań (17) i (18) w postaci szeregów zaproponowanych przez Zenera (tab. 7–5). Przybliżone rozwiązanie przedstawione w postaci dwóch pierwszych wyrazów szeregu jest następujące:

$$c_\alpha = c_{\alpha 0} + w_{\alpha 1} \frac{\exp\left\{(x-L)^2/\lambda_\alpha\right\}}{\sqrt{\pi\lambda_\alpha}} \tag{27}$$

$$c_\beta = c_{\beta 0} + w_{\beta 1} \frac{\exp\left\{(x)^2/\lambda_\beta\right\}}{\sqrt{\pi\lambda_\beta}} \tag{28}$$

gdzie: $w_{\alpha 1}$ i $w_{\beta 1}$ – współczynniki równania, w rozważanym przypadku, niezależne wprost od temperatury,

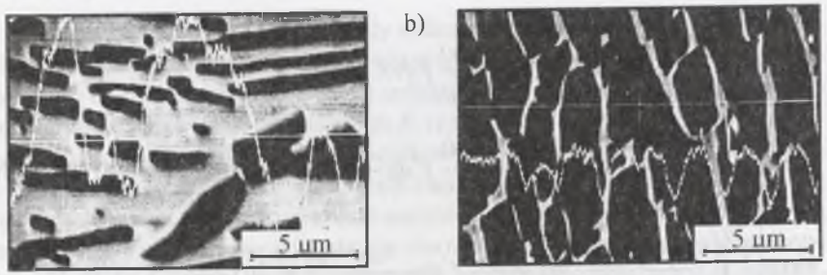
λ_α i λ_β – współczynniki równania wyrażone w postaci zależności:

$$\lambda_\alpha = 4\int_{T_0}^{T} D_\alpha(\tau) f'(\tau) d\tau \tag{29}$$

$$\lambda_\beta = 4\int_{T_0}^{T} D_\beta(\tau) f'(\tau) d\tau \tag{30}$$

gdzie: τ – zmienna całkowania.

a) b)



Rys. 42. Rozkład liniowy molibdenu w stopie Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe (a) i wanadu w stopie Ti–6Al–4V (b)
Fig. 42. Linear distribution of molybdenum in the Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe alloy (a) and vanadium in the Ti–6Al–4V (b) alloy

Równania (27) i (28) po uwzględnieniu warunków brzegowych (20) i (21) można przedstawić w postaci:

$$c_\alpha = c_{\alpha 0} + \left(c_{\alpha\beta} - c_{\alpha 0}\right) \exp\left\{\frac{(x-L)^2 - (g-L)^2}{\lambda_\alpha}\right\} \tag{31}$$

$$c_\beta = c_{\beta 0} + \left(c_{\beta\alpha} - c_{\beta 0}\right) \exp\left\{\frac{x^2 - g^2}{\lambda_\beta}\right\} \tag{32}$$

W celu określenia przemieszczenia granicy międzyfazowej g podczas nagrzewaniu do równania (19) podstawiono zróżniczkowane równania (31) i (32), otrzymując zależność:

$$\left(c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}\right)\frac{dg}{f'dT} = 2\frac{D_\alpha}{\lambda_\alpha}\exp\left(c_{\alpha\beta} - c_{\alpha 0}\right)(g-L) - 2\frac{D_\beta}{\lambda_\beta}\left(c_{\beta\alpha} - c_{\beta 0}\right)g \tag{33}$$

Równanie (33) ma postać równania różniczkowego niejednorodnego:

$$\frac{dg}{dT} = 2f'g\left\{\frac{D_\beta}{\lambda_\beta}\cdot\frac{c_{\beta 0} - c_{\beta\alpha}}{c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}} - \frac{D_\alpha}{\lambda_\alpha}\cdot\frac{c_{\alpha 0} - c_{\alpha\beta}}{c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}}\right\} + 2f'L\frac{D_\alpha}{\lambda_\alpha}\cdot\frac{c_{\alpha 0} - c_{\alpha\beta}}{c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}} \tag{34}$$

Rozwiązania równania (34) należy poszukiwać jako złożonej całki typu:

$$g = \int A(T)\exp\{-B(T)\}dT \tag{35}$$

Ostatecznym rozwiązaniem równania (34), z uwzględnieniem zależności (29) i (30) oraz warunku początkowego $g_0 = l$, jest równanie:

$$g(T) = l + \frac{L}{2}\int_{T_0}^{T}\frac{c_{\alpha 0} - c_{\alpha\beta}}{c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}}\frac{d}{d\tau}\ln\int_0^\tau\frac{D_\alpha(v)}{D_{\alpha 0}}f'dv\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\int_0^\tau\left(\frac{c_{\beta 0} - c_{\beta\alpha}}{c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}}\frac{d}{dv}\ln\int_0^v\frac{D_\beta(\mu)}{D_{\beta 0}}f'd\mu - \frac{c_{\alpha 0} - c_{\alpha\beta}}{c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}}\times\frac{d}{dv}\ln\int_0^v\frac{D_\alpha(\mu)}{D_{\alpha 0}}f'd\mu\right)\right]\right\}d\tau\times$$
$$\times\exp\left\{\frac{1}{2}\int_{T_0}^{T}\left(\frac{c_{\beta 0} - c_{\beta\alpha}}{c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}}\frac{d}{d\tau}\ln\int_0^\tau\frac{D_\beta(v)}{D_{\beta 0}}f'dv + \frac{c_{\alpha 0} - c_{\alpha\beta}}{c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}}\frac{d}{d\tau}\ln\int_0^\tau\frac{D_\alpha(v)}{D_{\alpha 0}}f'dv\right)d\tau\right\} \tag{36}$$

gdzie: μ, v, τ – zmienne całkowania,
$D_{\alpha 0}$, $D_{\beta 0}$ – współczynniki przedeksponencjalne w zależnościach temperaturowych współczynników dyfuzji $D_\alpha(T)$ i $D_\beta(T)$.

Przemieszczenie granicy międzyfazowej α/β wygodniej jest przedstawiać tak, aby niezależnie od rozdrobnienia mikrostruktury wyjściowej położenie początkowe było jednakowe i odpowiadało ułamkowi zawartości fazy β w stopie, natomiast położenie końcowe było równe 1,0. Stąd wprowadzono parametr p, definiowany jako stopień przemiany:

$$p(T) = \frac{g(T)}{L} \tag{37}$$

Równania (31), (32), (36) i (37) pozwalały na określenie położenia granicy międzyfazowej, stopnia przemiany fazowej $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ w dowolnej temperaturze, temperatury początku i końca przemiany oraz rozkładu stężenia pierwiastków stabilizujących fazę β na przekroju faz przy nagrzewaniu ciągłym z różnymi prędkościami w dowolnym stopie Ti – pierwiastek stabilizujący fazę β. Znajomość rozkładu stężenia pierwiastków stabilizujących fazę β na przekroju faz umożliwiała także oszacowanie średniej zawartości danego składnika stopowego w poszczególnych fazach podczas przemiany. Pozwalało to oszacować zmiany stałych sieciowych faz α i β [231, 232]. Przyjęto, że stała sieciowa danej fazy w temperaturze przemiany wynosi:

$$a = a_{\mathrm{Ti}} + \sum_{i=1}^{n}\Delta a_i c_i \tag{38}$$

gdzie: a_{Ti} – stała sieciowa tytanu po uwzględnieniu rozszerzalności cieplnej,
c_i – zawartość i–tego pierwiastka w danej fazie w % at.,
Δa_i – zmiana stałej sieciowej po dodaniu 1,0% at. i–tego pierwiastka.

Całkowita objętość właściwa stopu była określana zgodnie z regułą mieszania jako suma iloczynów objętości właściwych faz biorących udział w przemianie, obliczanych na podstawie równania (8) i (9) oraz ich udziałów objętościowych:

$$\Omega_c = \Omega_\beta p + \Omega_\alpha(1-p) \tag{39}$$

Zastosowanie przedstawionej metody obliczeniowej do określania temperaturowych i stężeniowych warunków przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ było w miarę proste dla stopu Ti–6Al–4V. Stop ten o zawartości tylko jednego pierwiastka stabilizującego fazę α (aluminium) i jednego stabilizującego fazę β (wanad) jest tworzywem prawie modelowym. W przypadku stopów wieloskładnikowych, zawierających kilka pierwiastków stabilizujących fazę β (pozostałe stopy dwufazowe), zagadnienie to znacznie się komplikuje. W takim przypadku warunki stężeniowe na granicy międzyfazowej będą określane na podstawie złożonych układów równowagi. Znaczną przeszkodę stanowi również brak danych dotyczących współczynników dyfuzji w układach wieloskładnikowych. W toku obliczeń prowadzonych dla stopów wieloskładnikowych przyjęto pewne założenie upraszczające, że o postępie przemiany w danej temperaturze decyduje ten pierwiastek stopowy, którego dyfuzja jest najwolniejsza. W praktyce oznaczało to wykonanie obliczeń stopnia przemiany w danej temperaturze oddzielnie dla każdego z pierwiastków stabilizujących fazę β. Dopiero po ustaleniu wartości minimal-

nej parametru p dla pierwiastka stabilizującego fazę β, dyfundującego najwolniej, wykonywano ponowne obliczenia współczynników stężeniowych dla pozostałych składników stopowych.

W obliczeniach stopnia przemiany, dla uproszczenia zagadnienia, nie uwzględniano wpływu aluminium z uwagi na znacznie większe wartości współczynników dyfuzji aluminium w tytanie w porównaniu do pierwiastków stabilizujących fazę β. Natomiast uwzględniano wpływ aluminium na stałe sieciowe faz poddanych analizie. Przyjęto również, że w całym zakresie temperatury przemiany segregacja aluminium pomiędzy poszczególne fazy stopu nie ulega zasadniczym zmianom, co jest zgodne z wynikami badań przedstawionych w tab. 4.

W oparciu o przyjęty fizyczny model przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$, jego matematyczny opis i rozwiązanie w postaci równania (36) wykonano program komputerowy, wykorzystujący algorytm obliczeń (rys. 43). W celu zrealizowania tego algorytmu obliczeń należy podać następujące dane wejściowe:

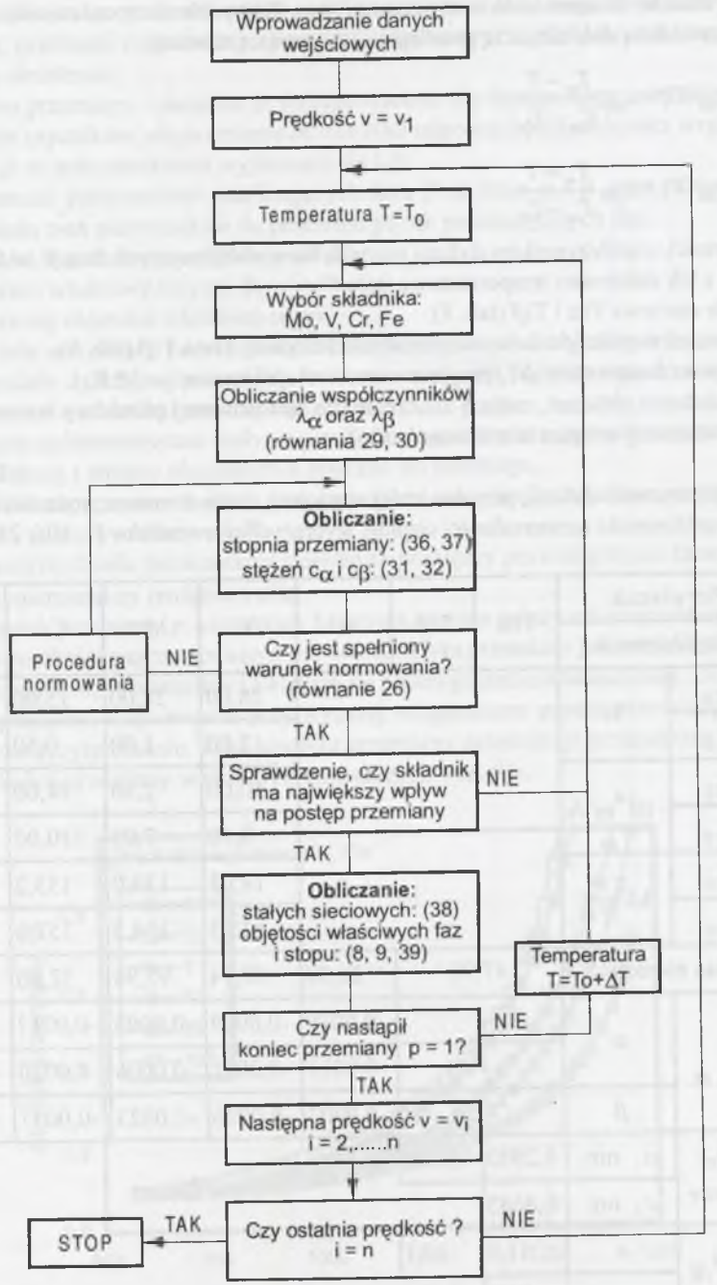
- zakres temperatury $T_0 - T_m$ przemiany; przyjęto dolną temperaturę zakresu $T_0 = 873$ K – temperaturę, w której współczynniki dyfuzji zaczynają wykazywać zauważalne zmiany. Znaczenie fizyczne temperatury T_m: gdy warunki dyfuzyjne nie umożliwią zakończenia przemiany w zakresie $T_0 - T_m$, to przyjmuje się, że przemiana $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ powyżej tej temperatury odbywa się mechanizmem bezdyfuzyjnym. Praktycznie jest to temperatura przemiany fazowej stopu Ti–6Al z uwzględnieniem wpływu aluminium i zanieczyszczeń na podwyższenie tej temperatury. W obliczeniach przyjęto wartość $T_m = 1340$ K dla stopów Ti–6Al–4V i Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe oraz $T_m = 1250$ K dla stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe ze względu na mniejszą zawartość aluminium,
- prędkość nagrzewania – v w przedziale 0,01–100,0 K/s. W obliczeniach przyjęto, że temperatura w trakcie nagrzewania ciągłego zmienia się liniowo ze zwiększeniem czasu nagrzewania t według zależności:

$$T = T_0 + vt \tag{40}$$

- zawartość wyjściową fazy β w stopie (tab. 3),
- grubość wyjściową płytek fazy α; b dla wszystkich stopów wynosi 3,14 μm (tab. 4). Wartość ta była podstawą do wyznaczania pozostałych parametrów geometrycznych mikrostruktury wyjściowej: grubości płytek fazy $\beta - l$ i okresu mikrostruktury L w oparciu o równanie (12) oraz zależność:

$$b = 2(L - l) \tag{41}$$

- zawartość początkową pierwiastków stabilizujących fazę β w stopie – c_0 (tab. 3),
- zawartość początkową pierwiastków stabilizujących fazę β w fazie α i β, odpowiednio $c_{\alpha 0}$ i $c_{\beta 0}$; wartości określano uwzględniając układ równowagi fazowej Ti–pierwiastek stabilizujący fazę β, zawartość początkową pierwiastków stabilizujących fazę β w stopie c_0 i skład fazowy stopu (tab. 8),
- temperaturowe zależności zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w fazach α i β na granicy międzyfazowej w stanie równowagi; przyjęty w założeniach



Rys. 43. Algorytm programu obliczania stopnia przemiany fazowej
Fig. 43. Algorithm of the phase transition degree calculation programme

do modelu schemat układu równowagi (rys. 41a) pozwala te zależności z dostatecznie dużą dokładnością przedstawić za pomocą równań:

$$c_{\alpha\beta}(T) = c_{\alpha 0}\frac{T_m - T}{T_m - T_0} \tag{42}$$

$$c_{\beta\alpha}(T) = c_{\beta 0}\frac{T_m - T}{T_m - T_0} \tag{43}$$

- wartości współczynników dyfuzji pierwiastków stabilizujących fazę β w fazach α i β i ich zależności temperaturowe (tab. 8),
- stałe sieciowe Tiα i Tiβ (tab. 8),
- wartości współczynników rozszerzalności cieplnej Tiα i Tiβ (tab. 8),
- przyrost temperatury ΔT, przyjęta wartość w obliczeniach – 10 K,
- dokładność obliczeń, mającą znaczenie dla zastosowanej procedury normowania, prowadzonej w oparciu o równanie (26).

Tabela 8

Współczynniki dyfuzji, przyrost stałej sieciowej, masa atomowa, stałe sieciowe i współczynniki rozszerzalności cieplnej wybranych pierwiastków [1, 105, 233–235]

Pierwiastek		Tiα	Tiβ	Al	V	Mo	Cr	Fe
Współczynnik								
$c_{\beta 0}$	%				28,00	28,00	15,00	15,00
$c_{\alpha 0}$					2,00	1,00	0,50	0,01
$D_{\beta 0}$	$\cdot 10^{-8}$ m^2/s				10,00	2,80	74,00	82,00
$D_{\alpha 0}$					3,10	7,00	10,00	80,00
$Q_{\beta 0}$	kJ/mol				145,3	139,0	153,2	105,2
$Q_{\alpha 0}$					145,3	154,5	157,8	125,6
Masa atomowa		47,90		26,98	50,94	95,94	52,00	55,85
Δa nm/% at.	α	a		-0,0019	-0,0009	-0,0005	-0,0017	-0,0018
		c		-0,0011	-0,0011	-0,0006	-0,0020	-0,0021
	β			-0,0002	-0,0026	-0,0023	-0,0037	-0,0066
Stałe sieciowe	a, nm	0,2950	0,3283					
	c, nm	0,4683						
$\alpha \cdot 10^{-6}$/K	a	11,0	10,1					
	c	13,4						

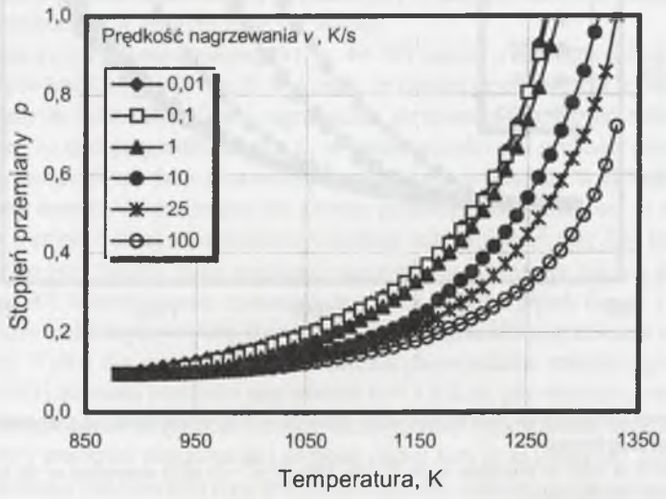
Realizacja algorytmu obliczeń (rys. 43) umożliwiała dla danego stopu, danej temperatury, prędkości nagrzewania i parametrów geometrycznych mikrostruktury wyjściowej określenie:

- stopnia przemiany – parametr p, którego wartość dla danego stopu, niezależnie od innych czynników, ulega zmianie od wartości odpowiadającej objętości względnej fazy β w mikrostrukturze wyjściowej do 1,0,
- zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w fazie α i β oraz parametrów rozkładu tych pierwiastków na przekroju płytek poszczególnych faz,
- wartości stałych sieciowych fazy α i β,
- objętości właściwej fazy α i β,
- całkowitej objętości właściwej stopu.

W celu weryfikacji poprawności założeń teoretycznych i obliczeń zaproponowanego modelu dyfuzyjnej przemiany fazowej i oceny ich dopasowania do rzeczywistych warunków obróbki cieplnej wykonano:

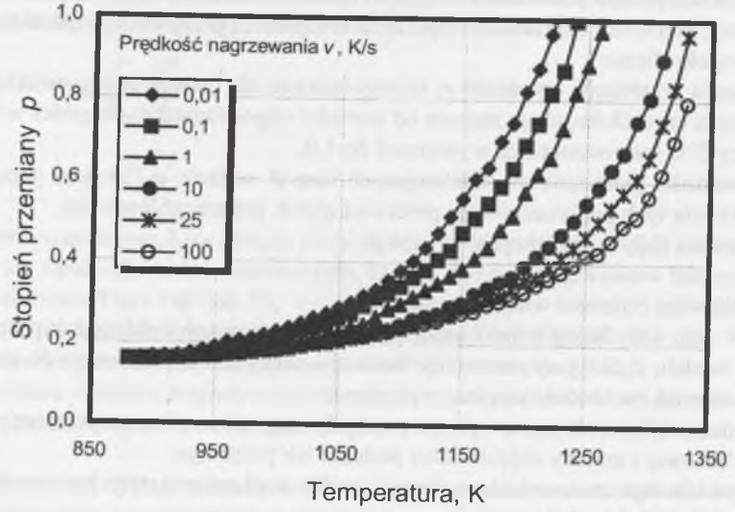
- badania dylatometryczne wpływu prędkości nagrzewania na temperaturę przemiany fazowej i zmiany objętościowe podczas ich przebiegu,
- wysokotemperaturowe badania rentgenowskie do określenia stałych sieciowych i objętości właściwych fazy α i β,
- badania rozdziału pierwiastków stopowych pomiędzy poszczególnymi fazami metodą mikroanalizy rentgenowskiej.

Stopień przemiany p wszystkich badanych stopów zależy od temperatury przemiany i prędkości nagrzewania (rys. 44–46). Kinetyka przemiany jest minimalna w stadium początkowym przemiany i zwiększa się z podwyższeniem temperatury. Dla większych prędkości nagrzewania przy wyższej temperaturze proces przemiany ulega istotnemu przyśpieszeniu. Taka kinetyka przemiany determinuje przesunięcie temperatury końca przemiany w stronę coraz wyższych wartości.



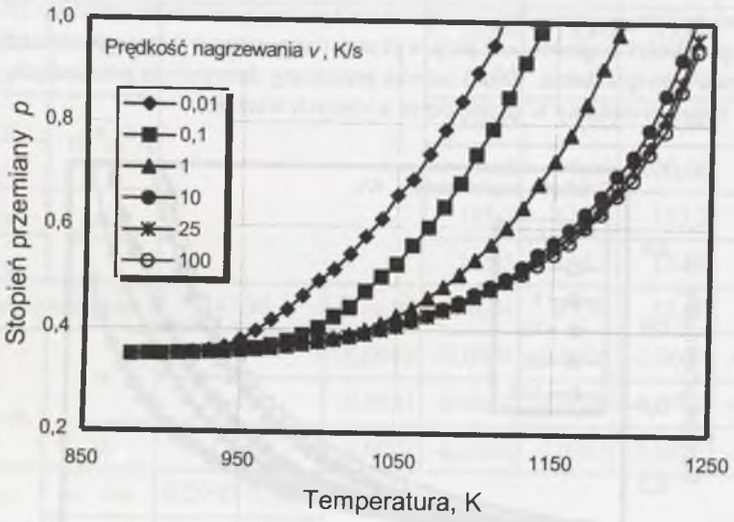
Rys. 44. Stopień przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ stopu Ti–6Al–4V w zależności od temperatury i prędkości nagrzewania

Fig. 44. Degree of $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ transition of the Ti–6Al–4V alloy depending on the temperature and rate of heating



Rys. 45. Stopień przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ stopu Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe w zależności od temperatury i prędkości nagrzewania

Fig. 45. Degree of $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition of the Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe alloy depending on the temperature and rate of heating



Rys. 46. Stopień przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe w zależności od temperatury i prędkości nagrzewania

Fig. 46. Degree of $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy depending on the temperature and heating rate

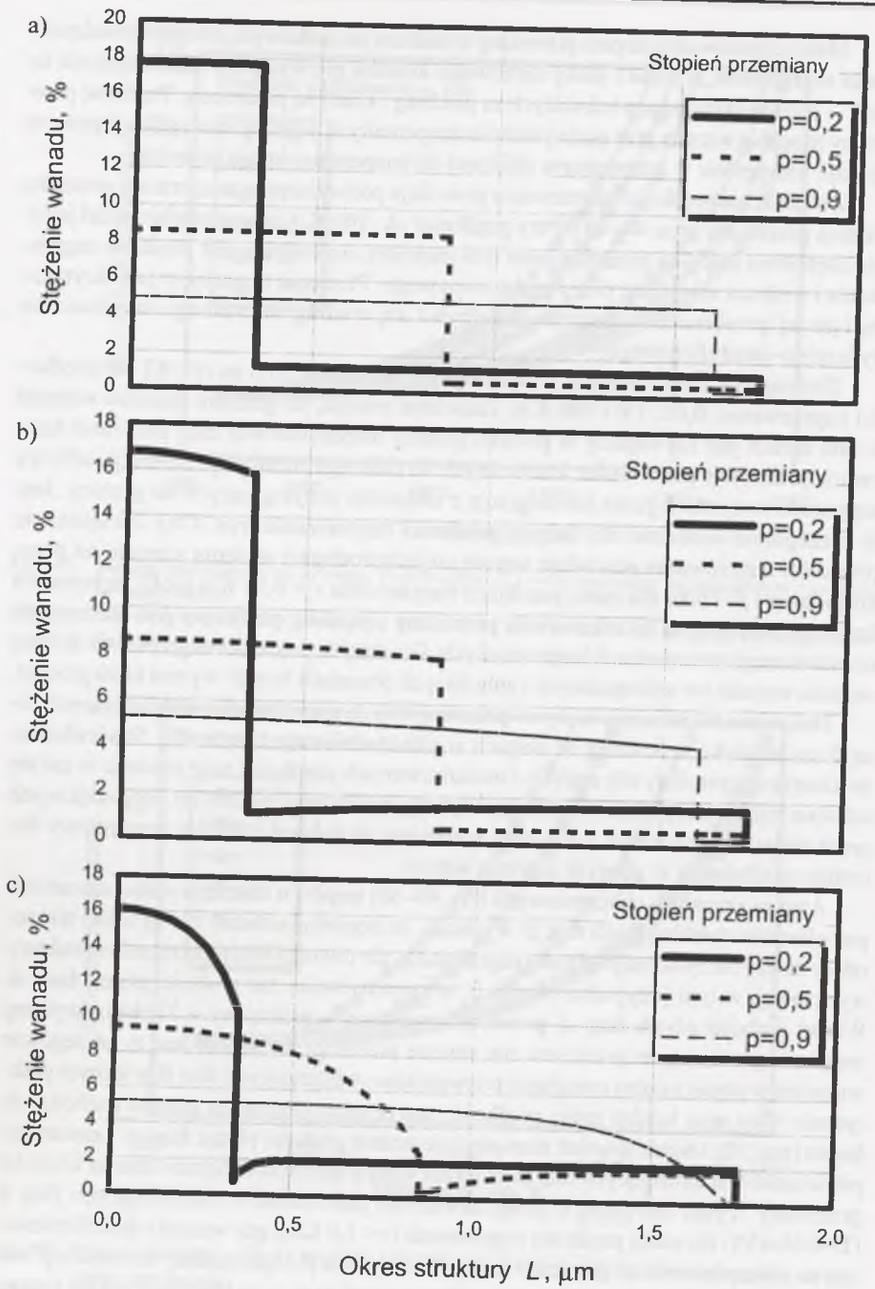
Małe zróżnicowanie stopnia przemiany w stadium początkowym, niezależnie od prędkości nagrzewania, wynika z małej ruchliwości atomów pierwiastków stabilizujących fazę β – pierwiastków odpowiedzialnych za przebieg i kinetykę przemiany. Prędkość przemiany znacznie wzrasta przy podwyższaniu temperatury w wyniku intensyfikacji procesu dyfuzji, szczególnie w temperaturze zbliżonej do temperatury końca przemiany.

Zwiększenie prędkości nagrzewania powoduje podwyższenie temperatury początku i końca przemiany (rys. 44–46). Przy prędkości ok. 100 K/s przemiana zachodzi jedynie częściowo i stopień przemiany jest tym mniejszy, im większa jest prędkość nagrzewania i większa zawartość pierwiastka stopowego. Prędkość tę przyjęto jako krytyczną i po jej przekroczeniu przemiana odbywa się według mieszanego mechanizmu dyfuzyjno–bezdyfuzyjnego.

Zmianę zawartości wanadu w fazach β i α przedstawiono na rys. 47 dla prędkości nagrzewania: 0,01, 1,0 i 100 K/s. Zauważyć można, że gradient stężenia wanadu w obu fazach jest największy w pobliżu granicy międzyfazowej α/β, ponieważ koncentracja atomów pierwiastka, koniecznych do dalszego rozwoju przemiany, odbywa się przede wszystkim przez ich migrację z obszarów przylegających do granicy. Jest to szczególnie widoczne dla dużych prędkości nagrzewania (rys. 47c). Zwiększenie prędkości nagrzewania powoduje wzrost niejednorodności stężenia wanadu na przekroju faz α i β. Tylko dla małej prędkości nagrzewania $v = 0{,}01$ K/s profil stężenia ma kształt prostokątny aż do zakończenia przemiany i przebieg przemiany jest zbliżony do rejestrowanego w warunkach izotermicznych. Dla dużych prędkości nagrzewania różnica stężenia wanadu we wzbogaconych i zubożonych obszarach fazy β wynosi kilka procent.

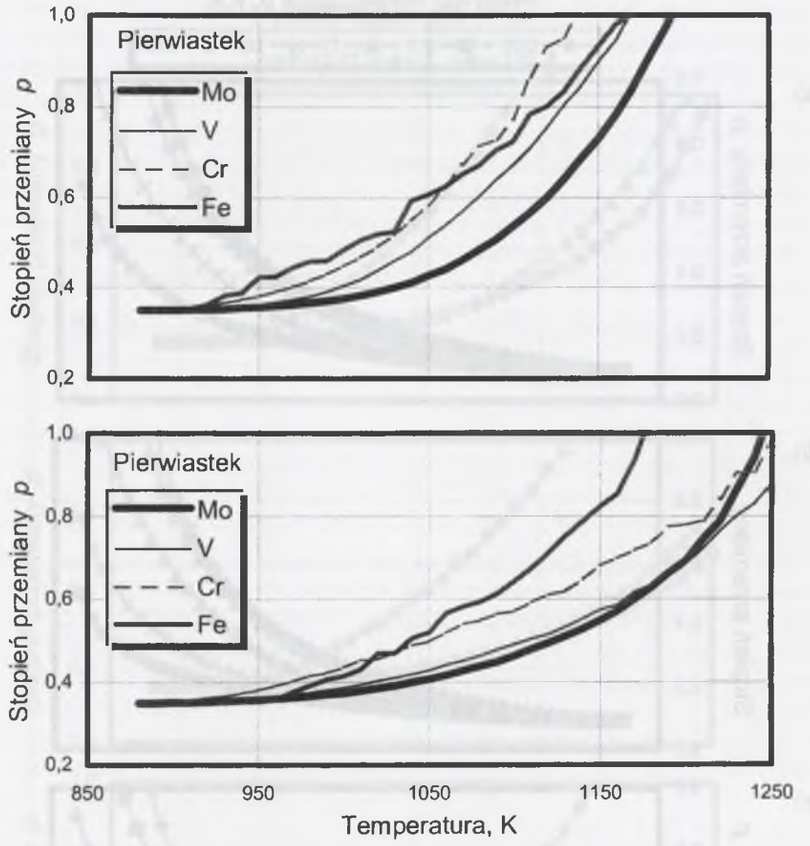
Dokonano także oceny wpływu poszczególnych pierwiastków stabilizujących fazę β na kinetykę przemiany w stopach wieloskładnikowych (rys. 48). Stwierdzono, że kinetyka przemiany dla małych i umiarkowanych prędkości nagrzewania w całym zakresie temperatury kontrolowana jest dyfuzją molibdenu. Natomiast przy większych prędkościach nagrzewania o kinetyce przemiany w dolnym zakresie temperatury decyduje molibden, a w górnym zakresie wanad.

Analiza krzywych obliczeniowych (rys. 49–50) stopów o znacząco różnej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β wykazała, że stopień przemiany dla tej samej temperatury zależy nie tylko od prędkości nagrzewania, ale również od dyspersji mikrostruktury wyjściowej, w tym przypadku okresu L, w rzeczywistości zaś grubości płytek fazy α. Wzrost grubości płytek fazy α powoduje przesunięcie przemiany w kierunku wyższej temperatury oraz to, że przemiana nie zawsze przebiega do końca. Jest to szczególnie widoczne w stopie o dużej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β, w którym praktycznie tylko przy bardzo małej prędkości nagrzewania przemiana zawsze zachodzi do końca (rys. 50). Można również zauważyć, że wzrost grubości płytek fazy α i zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β zwiększa wpływ prędkości nagrzewania na kinetykę przemiany. Tylko dla stopu o małej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β (Ti–6Al–4V) i dla małej prędkości nagrzewania ($v < 1{,}0$ K/s), gdy warunki dyfuzji pozwalają na zabezpieczenie na granicach międzyfazowych α/β odpowiedniej koncentracji wanadu, wpływ prędkości nagrzewania i grubości płytek fazy α na kinetykę i zakres temperatury przemiany jest niewielki (rys. 49). Oczywiście dla większej prędkości nagrzewania, kiedy warunki dyfuzji bardzo się różnią od równowagowych, również w tym stopie zaznacza się wyraźny wpływ prędkości nagrzewania oraz grubości płytek fazy α na kinetykę przemiany.



Rys. 47. Zmiany stężenia wanadu na przekroju płytek faz β i α stopu Ti–6Al–4V w zależności od stopnia przemiany i prędkości nagrzewania: a) 0,01, b) 1,0 i c) 100 K/s

Fig. 47. Changes of vanadium concentration on the section of β and α phases lamellas of the Ti–6Al–4V alloy depending on the transition degree and heating rate: a) 0,01, b) 1,0 i c) 100 K/s

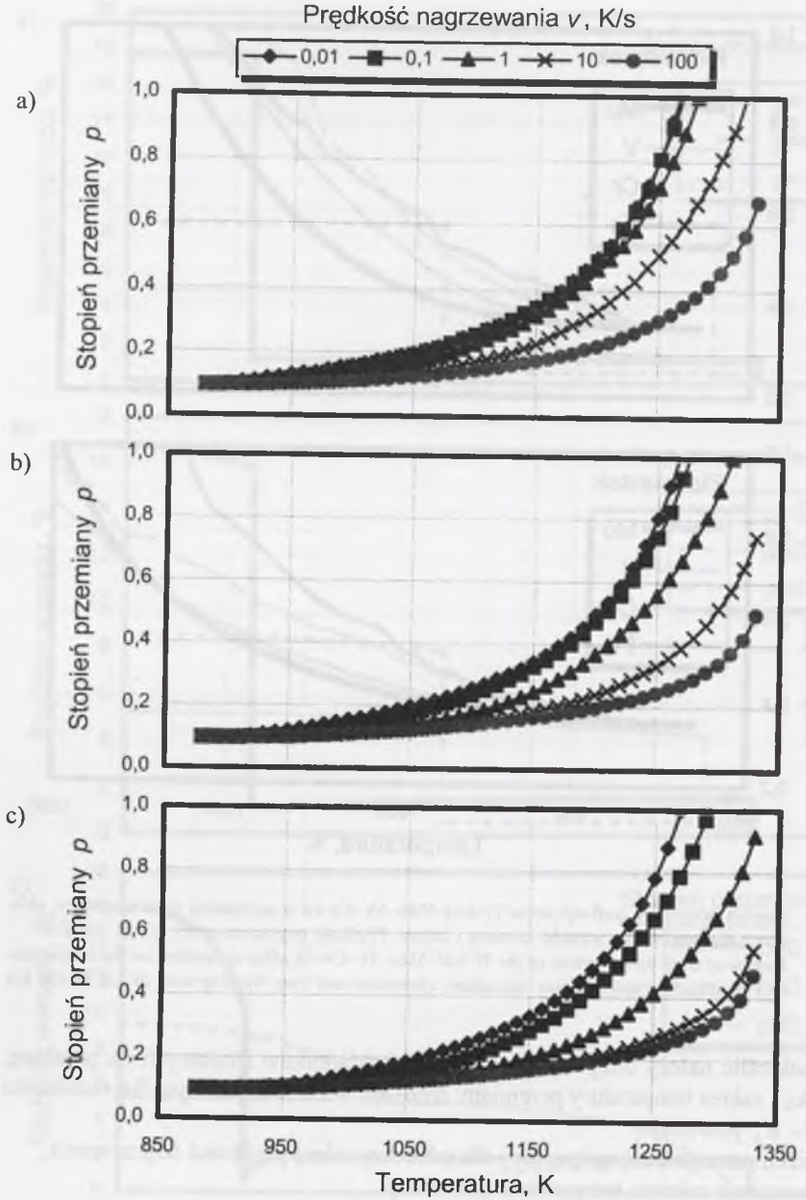


Rys. 48. Stopień przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe w zależności od temperatury, obliczany dla molibdenu, wanadu, chromu i żelaza. Prędkość nagrzewania: a) 1,0, b) 100 K/s

Fig. 48. Degree of $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy depending on the temperature, calculated for molybdenum, vanadium, chromium and iron. Heating rate: a) 1,0, b) 100 K/s

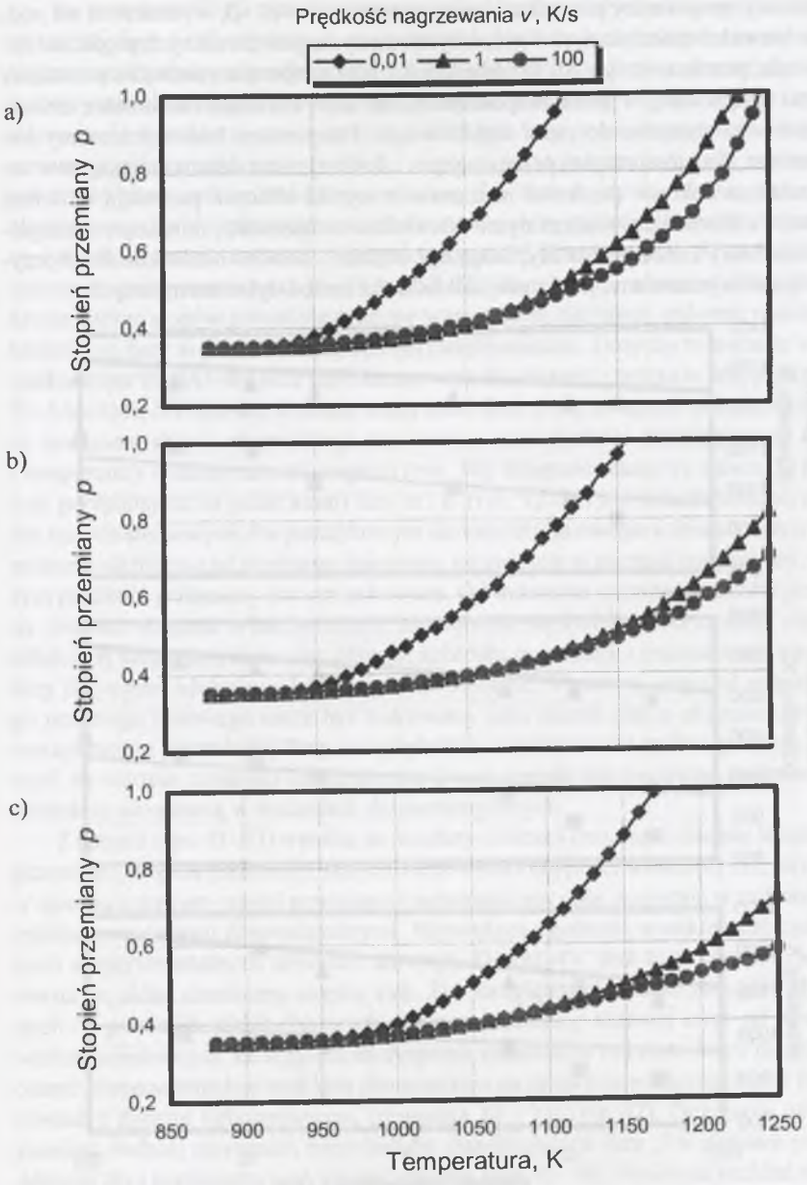
Podkreślić należy duży wpływ zawartości składników stopowych na przebieg, kinetykę i zakres temperatury przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$. Wzrost współczynnika stabilności fazy $\beta - K_\beta$ powoduje:

- obniżenie temperatury przemiany dla porównywalnej prędkości nagrzewania,
- rozszerzenie zakresu temperatury przemiany,
- zwiększenie wrażliwości stopów na zmianę prędkości nagrzewania i dyspersji mikrostruktury (grubości płytek).



Rys. 49. Stopień przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ stopu Ti–6Al–4V w zależności od temperatury, prędkości nagrzewania i grubości płytek fazy α (okresu – *L*): a) 1,0, b) 2,0 i c) 5,0 μm

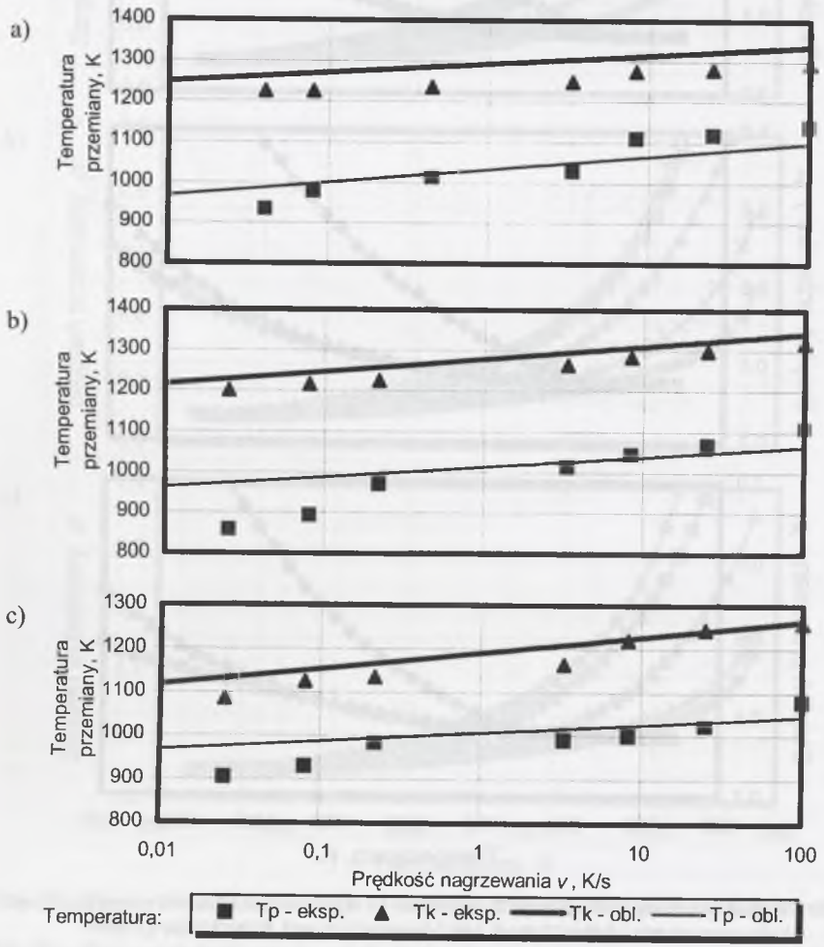
Fig. 49. Degree of $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition of the Ti–6Al–4V alloy depending on the temperature, heating rate and α phase lamellas thickness (of L period): a) 1,0, b) 2,0, c) 5,0 μm



Rys. 50. Stopień przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe w zależności od temperatury, prędkości nagrzewania i grubości płytek fazy α (okresu – *L*): a) 1,0, b) 2,0 i c) 5,0 μm

Fig. 50. Degree of $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy depending on the temperature, heating rate and α phase lamellas thickness (of L period): a) 1,0, b) 2,0 and c) 5,0 μm

Zmiany temperatury początku i końca przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$, wyznaczone na podstawie rozważań teoretycznych i badań dylatometrycznych dla różnych prędkości nagrzewania, przedstawia rys. 51. W obliczeniach jako temperaturę początku przemiany przyjęto temperaturę, w której współczynniki dyfuzji wykazują zauważalne zmiany wartości w porównaniu do stanu wyjściowego. Temperaturą końca przemiany jest temperatura, dla której stopień przemiany $p = 1{,}0$. Otrzymane dane wskazują, że w całym badanym zakresie prędkości nagrzewania wyniki obliczeń pozostają w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi. Niewielkie rozbieżności, dotyczące szczególnie temperatury końca przemiany, mogą być efektem zarówno niedoskonałości przyjętego modelu przemiany, jak i małej dokładności metod dylatometrycznych.

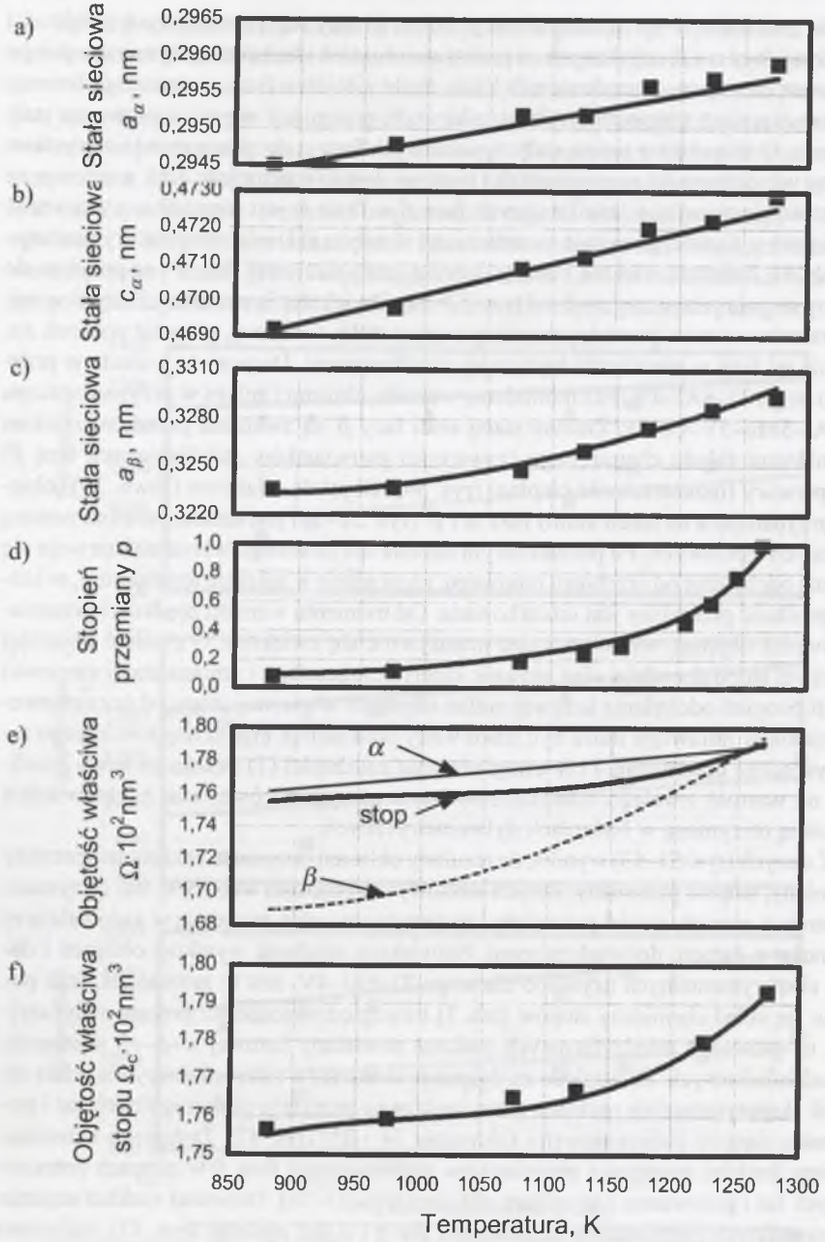


Rys. 51. Wpływ prędkości nagrzewania na zakres temperatury przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ badanych stopów: a) Ti–6Al–4V, b) Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fc, c) Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fc

Fig. 51. Influence of heating rate on the range of $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition temperature of the investigated alloys: a) Ti–6Al–4V, b) Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe, c) Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe

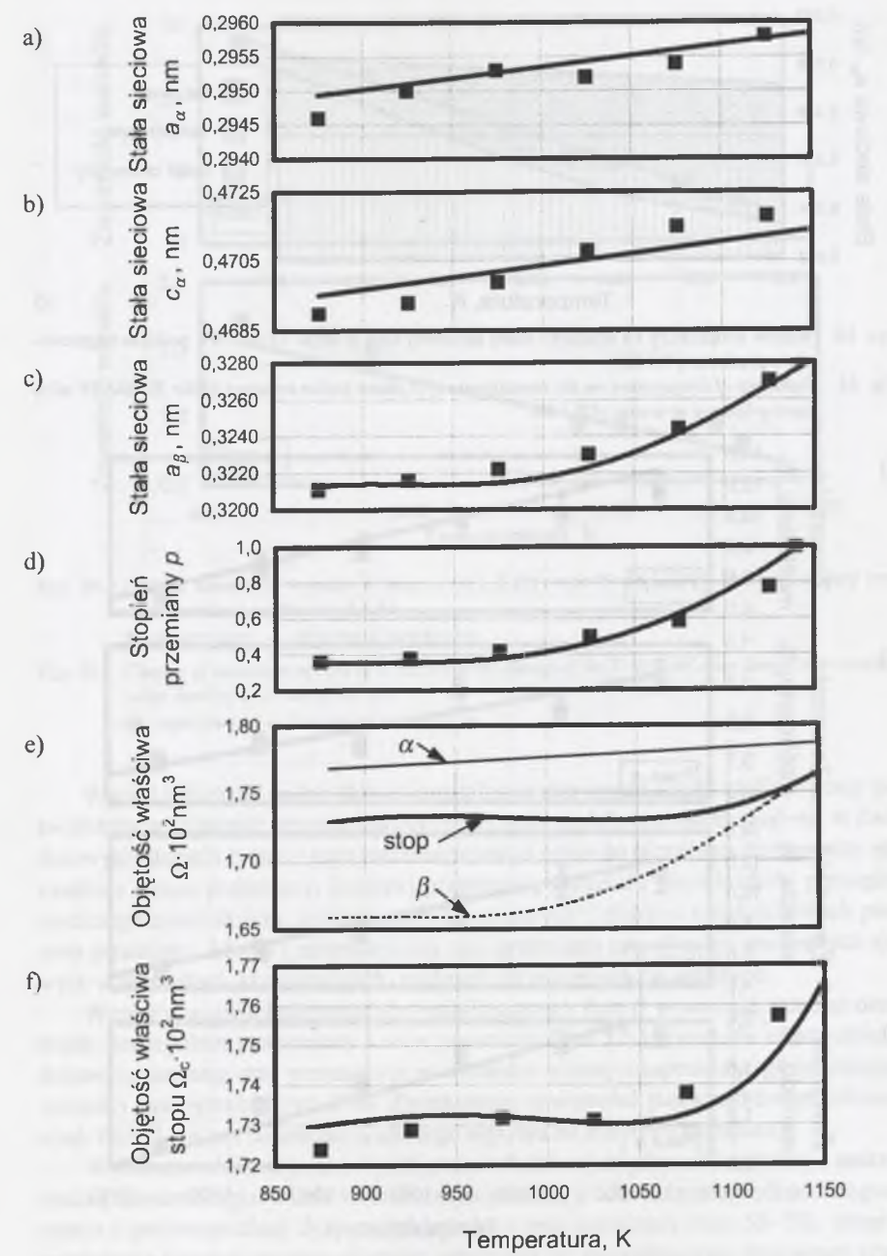
Na rysunkach 52–53 przedstawiono przykład zmiany stałych sieciowych i objętości właściwej fazy α i β, uzyskanych na podstawie obliczeń i badań eksperymentalnych po nagrzewaniu stopów z prędkością 0,1 K/s. Stałe sieciowe fazy α wzrastają liniowo z podwyższeniem temperatury. Zmiana kinetyki przemiany nie ma wpływu na stałe sieciowe. O charakterze zmian stałych sieciowych fazy α decydują przede wszystkim zmiany współczynnika rozszerzalności cieplnej. Jest to zrozumiałe, jeśli wiadomo, że zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β w fazie α jest niewielka, a zawartość aluminium w fazie α pozostaje niezmieniona w całym zakresie temperatury przemiany (tab. 4). Znacznie większe zmiany dotyczą stałej sieciowej fazy β i są podobne do zmiany stopnia przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ (rys. 52–53). Zwiększenie zawartości fazy β w mikrostrukturze stopów powoduje znaczny wzrost stałej sieciowej, głównie wskutek zubożenia tej fazy w pierwiastki będące jej stabilizatorami. Dotyczy to wanadu w przypadku stopu Ti–6Al–4V oraz molibdenu, wanadu, chromu i żelaza w przypadku stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe. Zmiany stałej sieci fazy β są związane przede wszystkim ze zmianami składu chemicznego (zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β) i temperatury (rozszerzalność cieplna) (rys. 54). Objętość właściwa (równ. 39) (objętość przypadająca na jeden atom) fazy α i β (rys. 52–53) jest determinowana zmianą ich stałych sieciowych. Po początkowym okresie ich liniowego wzrostu obserwuje się znaczne odchylenie od przebiegu liniowego, szczególnie w zakresie temperatury, w którym prędkość przemiany jest umiarkowana. Od momentu wzrostu prędkości przemiany również objętość właściwa stopu intensywnie się zwiększa. O zmianie objętości właściwej stopu decyduje więc głównie kinetyka przemiany i zmiana stałej sieciowej fazy β. Stopień odchylenia krzywej zmian objętości właściwej stopu od początkowego przebiegu liniowego może być traktowany jako skutek efektu objętościowego towarzyszącego przemianie. Przy uwzględnieniu zależności (7) można go łatwo przeliczyć na wartość trwałego odkształcenia i tym samym porównywać z odpowiednią wartością otrzymaną w badaniach dylatometrycznych.

Z danych (rys. 51–53) wynika, że rezultaty obliczeń dotyczące zakresu temperatury przemiany, stopnia przemiany, stałych sieciowych i objętości właściwej faz, otrzymane w oparciu o przyjęty model przemiany i matematyczny opis, pozostają w zadowalającej zgodności z danymi doświadczalnymi. Największą zgodność wyników obliczeń i danych eksperymentalnych uzyskano dla stopu Ti–6Al–4V. Jest to zrozumiałe, jeśli porówna się skład chemiczny stopów (tab. 3) i uwzględni złożoność procesów dyfuzyjnych na granicach międzyfazowych podczas przemiany fazowej $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ w stopach wieloskładnikowych. Ze względu na dyspersję składników mikrostruktury nie udało się ocenić eksperymentalnie rozkładu pierwiastków na przekroju poszczególnych faz i porównać z danymi obliczeniowymi (równania 34 i 35) (rys. 47). Dokonano natomiast pomiaru średniej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w ziarnach poszczególnych faz i porównano z wynikami obliczeń (rys. 55–56). Ponieważ rozkład stężenia poszczególnych pierwiastków na przekroju faz α i β jest zmienny (rys. 47), obliczano więc średnią wartość stężenia metodą całkowania. Również w przypadku dwóch stopów o skrajnie różnej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β otrzymano dużą zgodność obliczeń z danymi doświadczalnymi. Dotyczy to szczególnie stopu Ti–6Al–4V (rys. 56), który ze względu na obecność tylko jednego pierwiastka stabilizującego fazę β jest materiałem modelowym. Zgodność wyników w przypadku dwóch pierwiastków stopu o większej zawartości składników stopowych jest mniejsza (rys. 55).



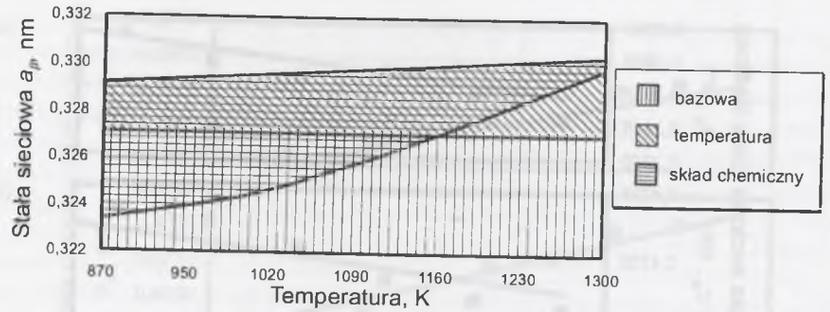
Rys. 52. Wpływ temperatury na stałe sieciowe (a–c), stopień przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ (d) oraz objętość właściwą faz α i β (c i f) stopu Ti–6Al–4V nagrzewanego z prędkością 0,1 K/s
■ eksperyment, — obliczenia teoretyczne

Fig. 52. Influence of temperature on lattice constants (a–c), the degree of $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ transition (d) and specific volume of α and β phases (e and f) of the Ti–6Al–4V alloy heated at a rate of 0,1 K/s
■ *experiment, — theoretical calculations*



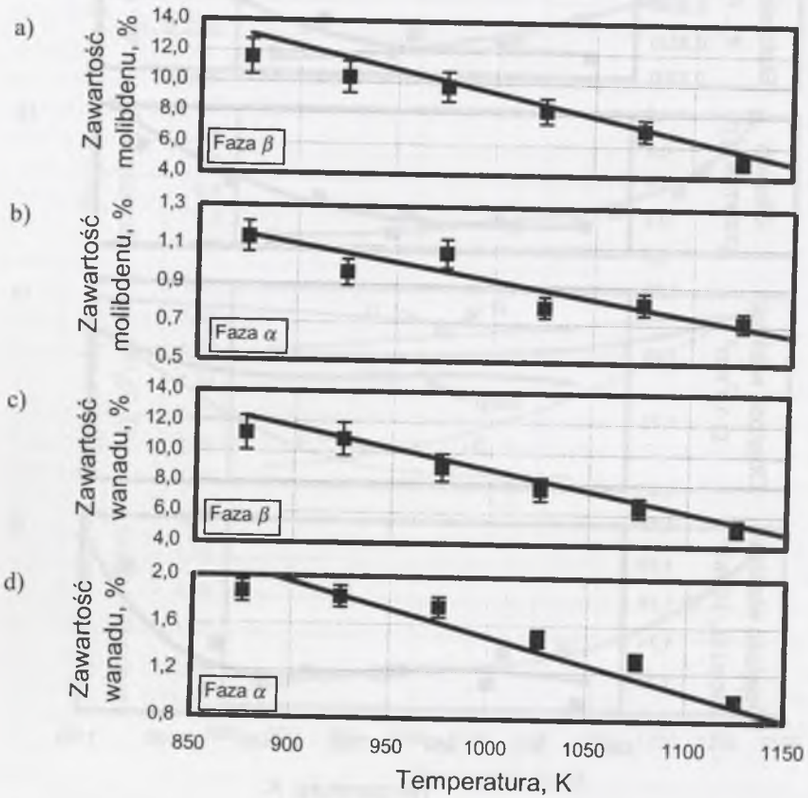
Rys. 53. Wpływ temperatury na stałe sieciowe (a–c), stopień przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ (d) oraz objętość właściwą faz α i β (c i f) stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe nagrzewanego z prędkością 0,1 K/s
■ eksperyment, — obliczenia teoretyczne

Fig. 53. Influence of temperature on lattice constants (a–c), the degree of $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ transition (d) and specific volume of α and β phases (e and f) of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy heated at a rate of 0,1 K/s
■ *experiment, — theoretical calculations*



Rys. 54. Wpływ temperatury na składowe stałej sieciowej fazy β stopu Ti–6Al–4V podczas nagrzewania z prędkością 0,1 K/s

Fig. 54. Influence of temperature on the constituents of β phase lattice constant of the Ti–6Al–4V alloy during heating at a rate of 0,1 K/s

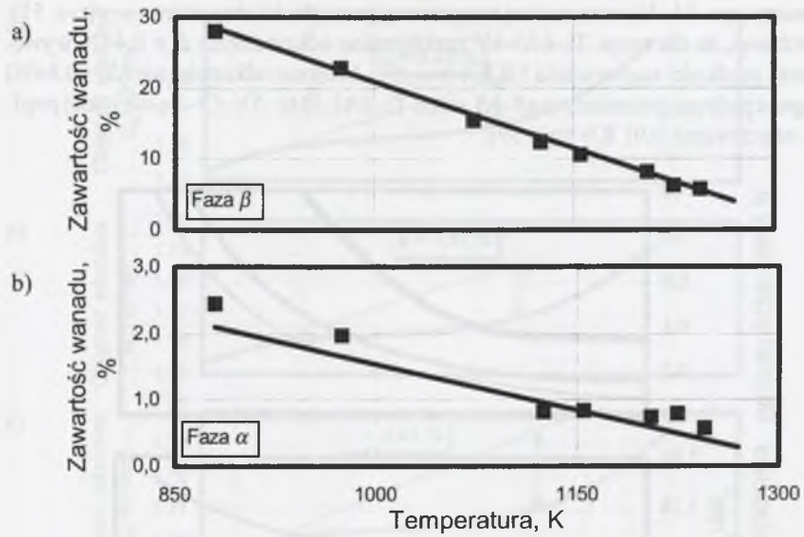


Rys. 55. Zmiana zawartości molibdenu (a–b) i wanadu (c–d) w fazie α i β stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe podczas przemiany przy nagrzewaniu z prędkością 0,1 K/s

■ eksperyment, — obliczenia teoretyczne

Fig. 55. Change of the content of molybdenum (a–b) and vanadium (c–d) in α and β phases of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy during the transition when heating at a rate of 0,1 K/s

■ *experiment, — theoretical calculations*



Rys. 56. Zmiana zawartości wanadu w fazie α (a) i β (b) stopu Ti–6Al–4V podczas przemiany przy nagrzewaniu z prędkością 0,1 K/s

■ eksperyment, — obliczenia teoretyczne

Fig. 56. Change of vanadium content in α (a) and β (b) phases of the Ti–6Al–4V alloy during the transition when heating at a rate of 0,1 K/s

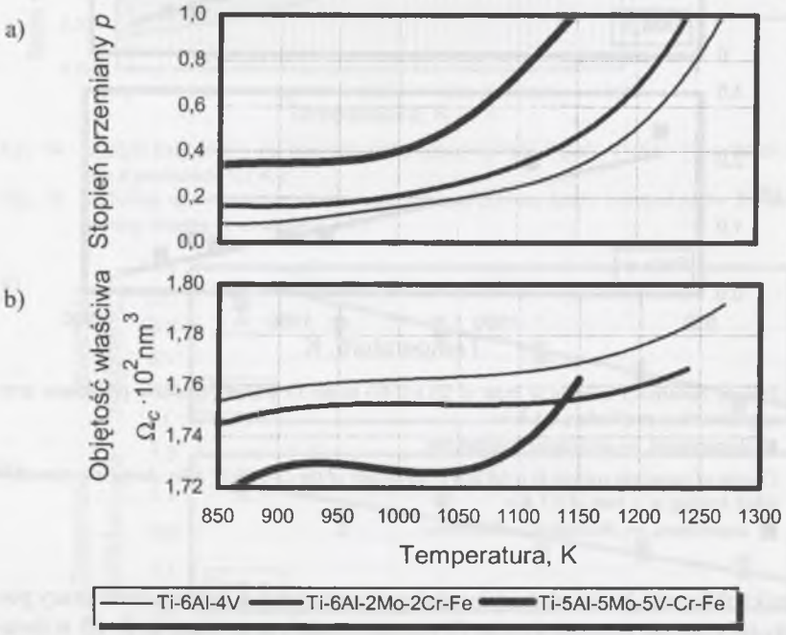
■ *experiment, — theoretical calculations*

Wyniki obliczeń i badań eksperymentalnych otrzymane w tym stadium pracy potwierdziły przydatność proponowanego fizycznego modelu przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ w dwufazowych stopach tytanu i jego matematycznego opisu do określania temperatury początku i końca przemiany, kinetyki przemiany, rozdziału pierwiastków pomiędzy poszczególnymi fazami, zmiany stałych sieciowych i efektów objętościowych podczas przemiany. Model i matematyczny opis przemiany umożliwiają analizę tych zjawisk w warunkach ekstremalnych, trudnych do osiągnięcia w praktyce.

Wzrost zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β powoduje znaczne obniżenie, szczególnie temperatury końca przemiany (rys. 57a), zwiększa efekty objętościowe przemiany oraz przesuwa je w kierunku niższej temperatury, gdzie osiągają wartości maksymalne (rys. 57b). Zwiększenie zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β nie ma natomiast większego wpływu na kinetykę przemiany.

Wykonano obliczenia zmiany objętości właściwej stopów o minimalnej i maksymalnej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β dla różnych prędkości nagrzewania i porównywalnej dyspersji składników mikrostruktury (rys. 58–59). Stopień odchylenia krzywej zmiany objętości właściwej od początkowego, liniowego przebiegu jest bardzo zróżnicowany, a występowanie maksimum tego odchylenia przesuwa się w kierunku wyższej temperatury ze wzrostem prędkości nagrzewania. Jest to oczywiste, jeśli uwzględni się wpływ prędkości nagrzewania na stopień i kinetykę

przemiany (rys. 44–46) oraz zmianę temperatury początku i końca przemiany (rys. 51). Stwierdzono, że dla stopu Ti–6Al–4V maksymalne odkształcenie $\Delta = 0{,}44\%$ występuje przy prędkości nagrzewania 1,0 K/s (rys. 58). Większe odkształcenie ($\Delta = 0{,}84\%$) występuje podczas przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe dla małej prędkości nagrzewania 0,01 K/s (rys. 59).



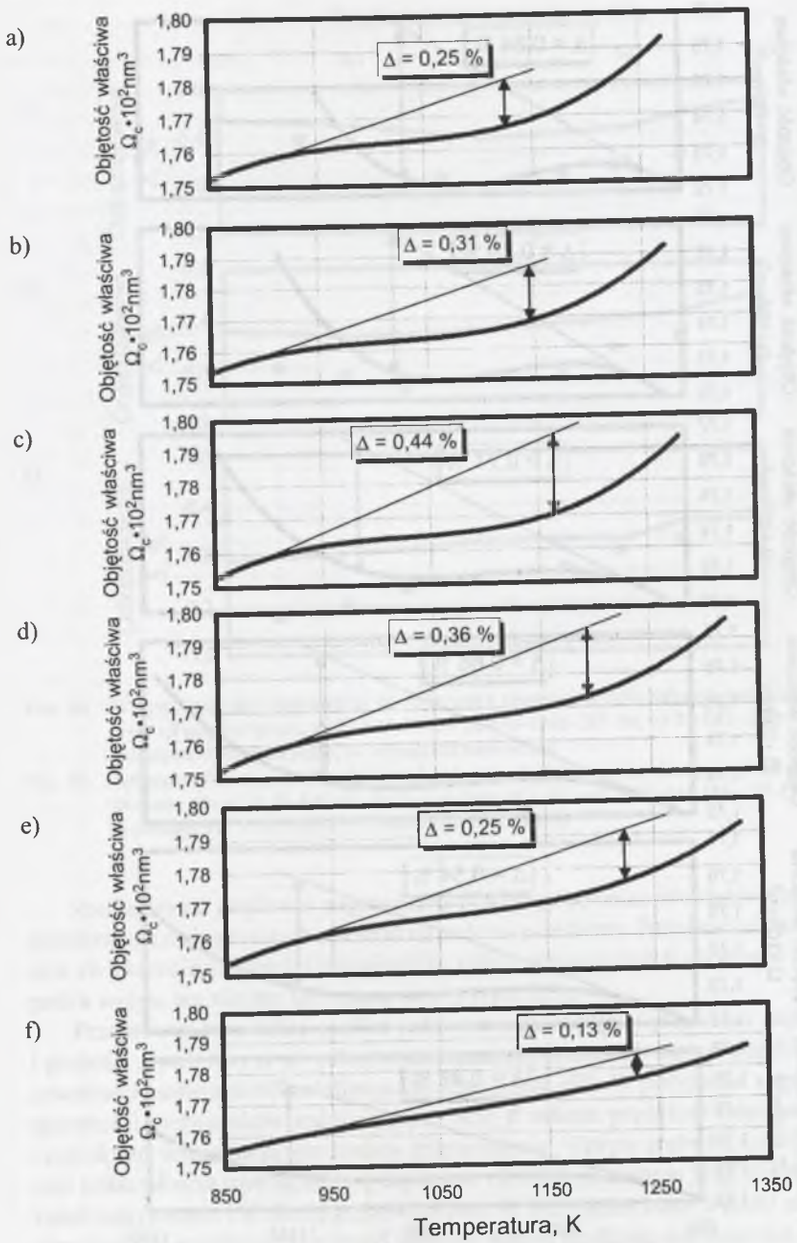
Rys. 57. Stopień przemiany (a) i objętość właściwa (b) badanych stopów Ti–6Al–4V, Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe i Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe podczas nagrzewania z prędkością 0,1 K/s

Fig. 57. Degree of transition (a) and specific volume (b) of the investigated Ti–6Al–4V, Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe and Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe during heating at a rate of 0,1 K/s

Analiza wyników obliczeń teoretycznych (rys. 60) wykazała mniejsze wartości w porównaniu do danych uzyskanych w badaniach dylatometrycznych. Otrzymane wyniki zgodne są natomiast co do kierunku zmian i zakresu prędkości nagrzewania, przy której efekty objętościowe osiągają wartości maksymalne.

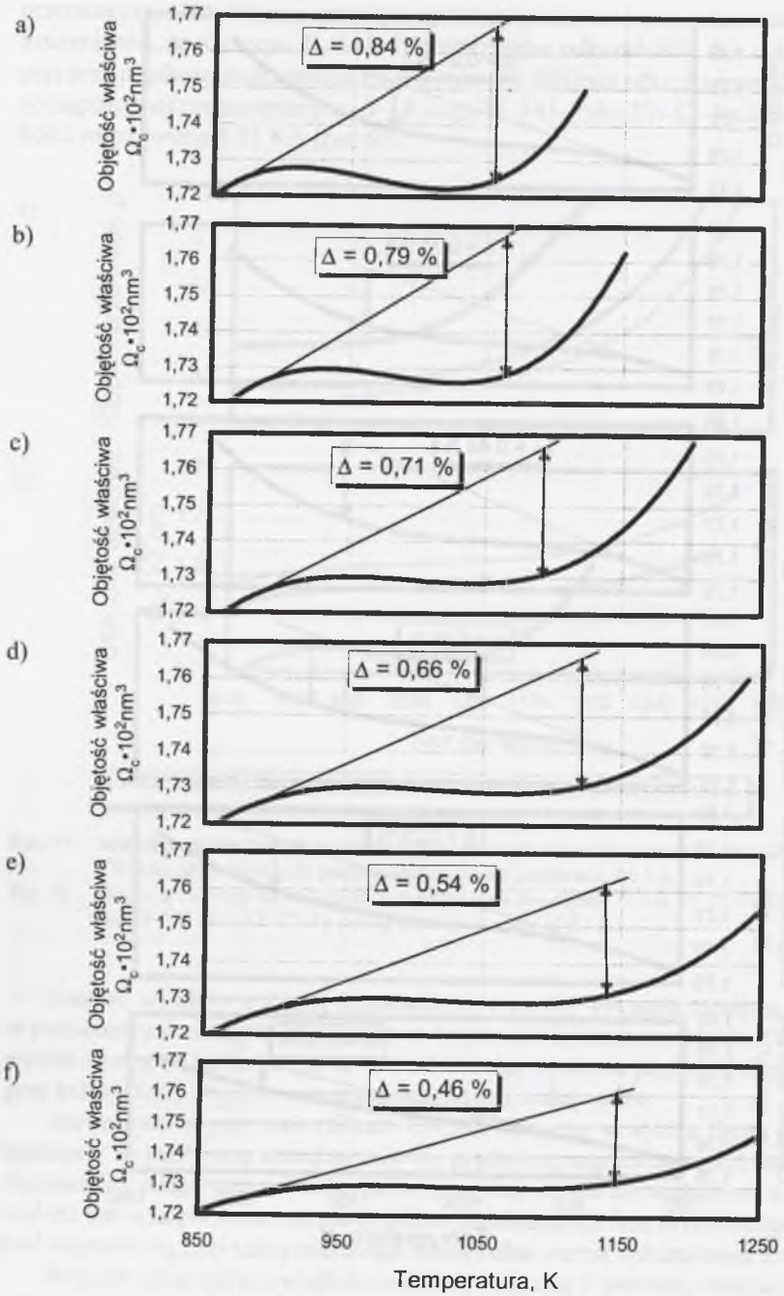
Stwierdzono na podstawie obliczeń (rys. 60, 61a) oraz w wyniku badań dylatometrycznych, że każdy stop charakteryzuje się prędkością nagrzewania, przy której efekt objętościowy osiąga wartości maksymalne (rys. 61a), jednak nie większe niż 0,84%. Im większa jest w stopie zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β, tym mniejsza prędkość nagrzewania, przy której stop osiąga maksymalną wartość odkształcenia trwałego Δ.

Większa zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β powoduje wzrost odkształceń podczas przemiany. Efekt ten dodatkowo nasila się dla małej prędkości nagrzewania (rys. 61a). Stanowi to kolejne potwierdzenie roli fazy β i pierwiastków stabilizujących fazę β w odkształceniach powstających podczas przemiany.



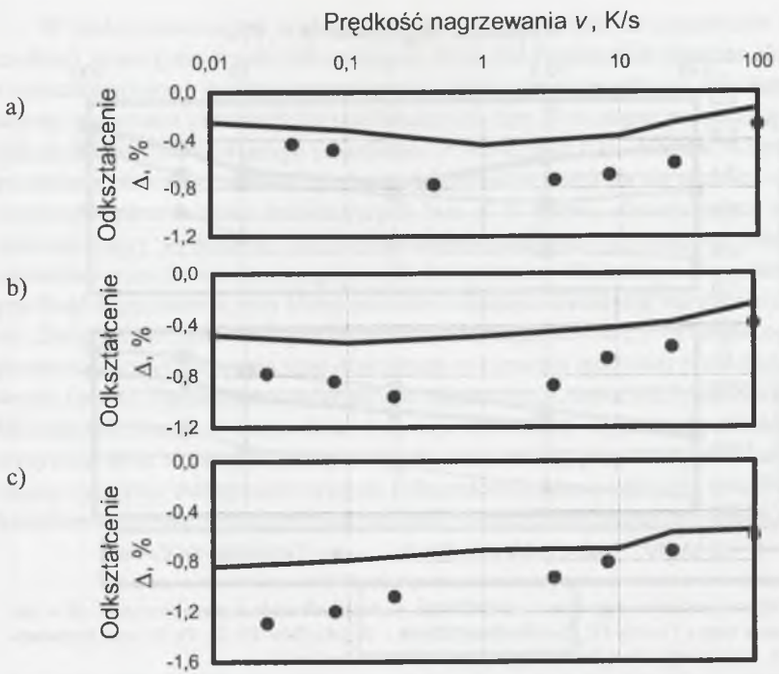
Rys. 58. Objętość właściwa stopu Ti–6Al–4V w zależności od temperatury i prędkości nagrzewania: a) 0,01, b) 0,1, c) 1,0, d) 10, e) 25, f) 100 K/s

Fig. 58. Specific volume of the Ti–6Al–4V alloy depending on the temperature and heating rate of: a) 0,01, b) 0,1, c) 1,0, d) 10, e) 25, f) 100 K/s



Rys. 59. Objętość właściwa stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe w zależności od temperatury i prędkości nagrzewania: a) 0,01, b) 0,1, c) 1,0, d) 10, e) 25, f) 100 K/s

Fig. 59. Specific volume of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy depending on the temperature and heating rate of: a) 0,01, b) 0,1, c) 1,0, d) 10, e) 25, f) 100 K/s

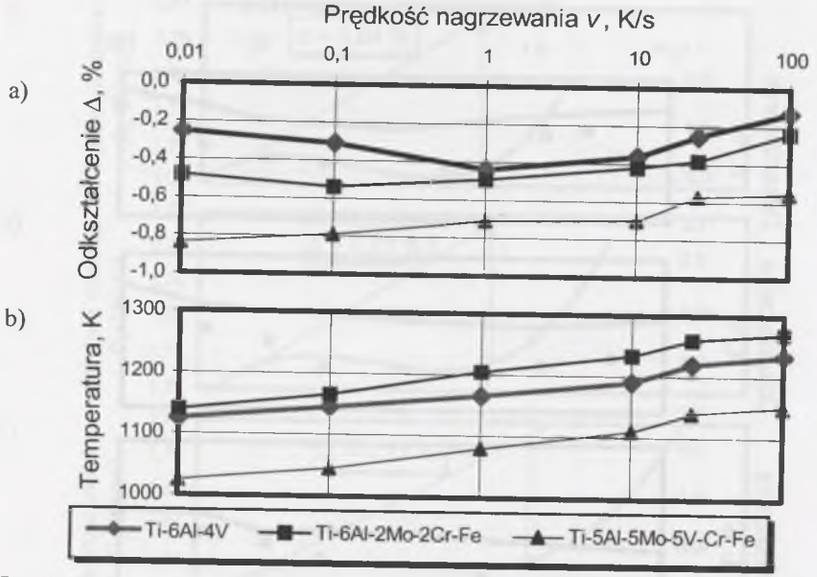


Rys. 60. Wpływ prędkości nagrzewania na obliczone i rzeczywiste odkształcenia podczas przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ stopów tytanu: a) Ti–6Al–4V, b) Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe, c) Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe; ● badania dylatometryczne, — obliczenia teoretyczne

Fig. 60. Influence of heating rate on the calculated and actual deformation during $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition of titanium alloys: a) Ti–6Al–4V, b) Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe and c) Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe; ● dilatometric examination, — theoretical calculations

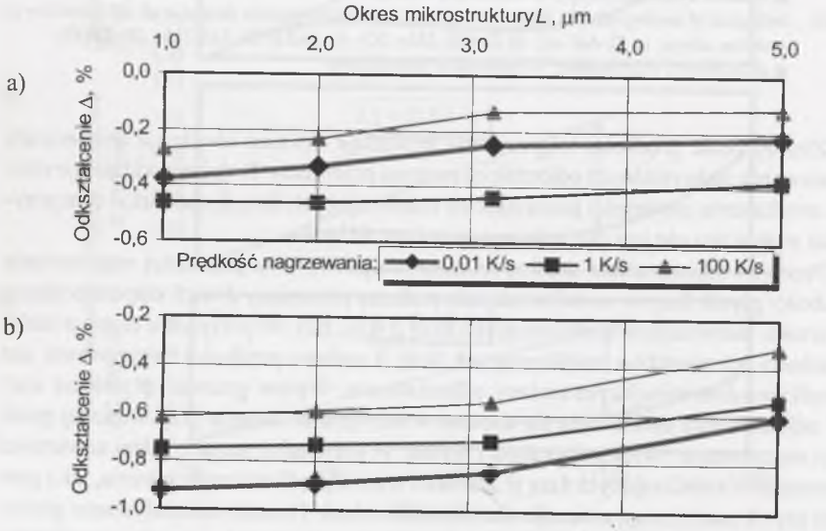
Zmniejszenie prędkości nagrzewania powoduje również obniżenie temperatury powstawania maksymalnych odkształceń podczas przemiany. Podobnie oddziałuje również zwiększenie zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β, chociaż w tym przypadku wpływ ten nie jest tak jednoznaczny (rys. 61b).

Przeprowadzono także analizę jednoczesnego wpływu prędkości nagrzewania i grubości płytek fazy α na odkształcenie podczas przemiany dwóch stopów o różnej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β (rys. 62). W przypadku stopu o małej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β zmiana prędkości nagrzewania jest czynnikiem determinującym zmiany odkształcenia. Wpływ grubości płytek na wartość odkształcenia uwidacznia się dopiero w niewielkim stopniu przy większej prędkości nagrzewania i większej grubości płytek. W przypadku stopu o dużej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β zarówno wzrost prędkości nagrzewania, jak i grubości płytek zmniejszają znacznie wartość odkształceń. Ponadto oddziaływanie grubości płytek nasila się ze wzrostem ich grubości i jest wtedy porównywalne z oddziaływaniem prędkości nagrzewania (rys. 62).



Rys. 61. Wpływ prędkości nagrzewania na obliczone wartości odkształceń przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ w stopach tytanu Ti–6Al–4V, Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe i Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe (a) oraz temperaturę, przy której odkształcenia osiągają wartości maksymalne (b)

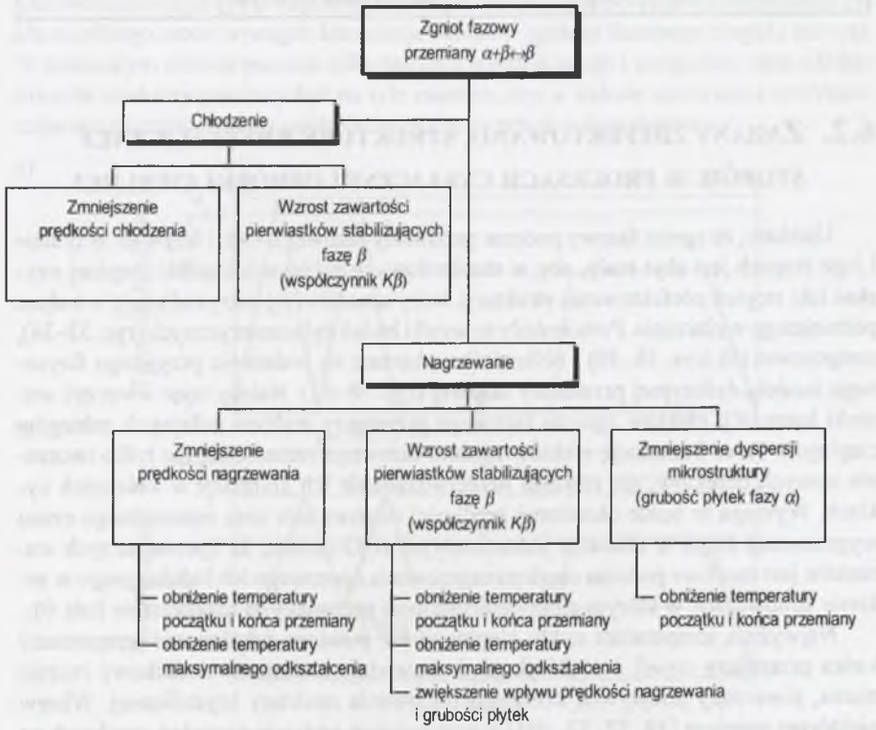
Fig. 61. Influence of heating rate on the calculated deformation values of $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition in titanium alloys Ti–6Al–4V, Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe and Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe (a) and on the temperature at which the deformations reach maximum values (b)



Rys. 62. Wpływ prędkości nagrzewania i grubości płytek fazy α (okresu – L) na obliczone wartości odkształceń podczas przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ stopu: a) Ti–6Al–4V, b) Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe

Fig. 62. Influence of heating rate and α phase lamellas thickness (of L period) on the calculated deformation values during $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition of the alloys: a) Ti–6Al–4V, b) Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe

W podsumowaniu tej części badań można stwierdzić, że przemianie fazowej $\alpha+\beta\leftrightarrow\beta$ towarzyszy trwałe odkształcenie, które jest bardzo małe podczas chłodzenia i znacznie większe podczas nagrzewania. Zmniejszenie prędkości chłodzenia oraz wzrost zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w stopie zwiększają wartość odkształcenia towarzyszącego przemianie $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ (rys. 63). Wartość odkształcenia przemiany odwrotnej $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ podczas nagrzewania zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w stopie, zmniejszeniem dyspersji mikrostruktury wyjściowej oraz zmniejszeniem prędkości nagrzewania. Wpływ tego czynnika nie jest jednoznaczny, gdyż – jak stwierdzono – dla każdego stopu istnieje taka prędkość nagrzewania, przy której wartości odkształceń osiągają wartości maksymalne. Zwiększenie zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w stopie powoduje przesunięcie występowania tego maksimum w kierunku mniejszej prędkości nagrzewania (tab. 9). Ponadto zmiany prędkości nagrzewania, zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w stopie oraz dyspersji składników wyjściowej mikrostruktury wpływają także na temperatury przemiany, temperaturę, przy której podczas nagrzewania występuje maksymalna wartość odkształcenia, oraz zwiększają wrażliwość odkształcenia na zmiany prędkości nagrzewania i dyspersji mikrostruktury (rys. 63, tab. 9).



Rys. 63. Charakterystyka czynników determinujących wzrost zgniotu fazowego przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$

Fig. 63. Characteristics of the factors determining the increase of $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ transition phase draft

Tabela 9

Zestawienie obliczonych parametrów przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$

Parametr przemiany	Stop		
	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-2Mo-2Cr-Fe	Ti-5Al-5Mo-5V-Cr-Fe
Współczynnik - K_β	0,35	0,48	1,05
Zakres odkształceń - Δ, %	-(0,13 ÷ 0,44)	-(0,24 ÷ 0,54)	-(0,56 ÷ 0,84)
Temperatura występowania maksymalnego odkształcenia, K	1163	1163	1023
Prędkość, przy której występuje maksymalne odkształcenie, K/s	1	0,1	0,01
Zakres temperatury przemiany, przy której występuje maksymalne odkształcenie, K	1023 ÷ 1273	983 ÷ 1243	963 ÷ 1113
Wpływ dyspersji mikrostruktury (grubości płytek fazy α)	brak	duży dla prędkości nagrzewania $v>0,1$ K/s i grubości płytek $b>3,0$ µm	duży

6.2. Zmiany zdefektowania struktury krystalicznej stopów w procesach cyklicznej obróbki cieplnej

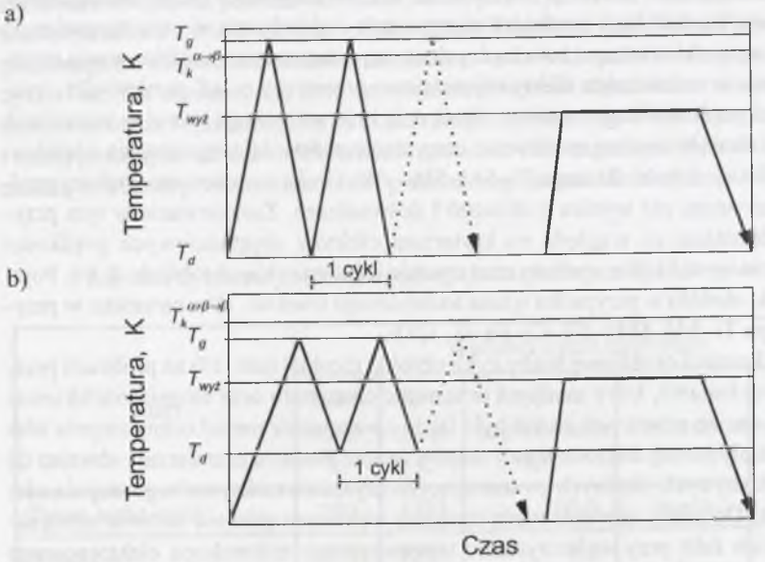
Ustalono, że zgniot fazowy podczas przemiany fazowej $\alpha\leftrightarrow\beta$ i $\alpha+\beta\leftrightarrow\beta$ w tytanie i jego stopach jest zbyt mały, aby w standardowych zabiegach obróbki cieplnej uzyskać taki stopień zdefektowania struktury, który umożliwi jej rekrystalizację w trakcie późniejszego wyżarzania. Potwierdziły to wyniki badań dylatometrycznych (rys. 32–34), rentgenowskich (rys. 36–39) i obliczenia wykonane na podstawie przyjętego fizycznego modelu dyfuzyjnej przemiany fazowej (rys. 58–62). Należy więc stworzyć warunki kumulacji efektów zgniotu fazowego przemiany podczas kolejnych zabiegów cieplnych. Przez kumulację efektów zgniotu fazowego rozumie się nie tylko tworzenie nowych defektów, ale również przeciwdziałanie ich anihilacji w kolejnych cyklach. Wymaga to ściśle określonej prędkości nagrzewania oraz minimalnego czasu wygrzewania stopu w obszarze jednofazowym β. Oceniono, że spełnienie tych warunków jest możliwe podczas ciągłego nagrzewania oporowego lub indukcyjnego w zakresie temperatury, w którym efekty objętościowe przemiany są maksymalne (tab. 9).

Najwyższa temperatura cyklu cieplnego nie powinna przekraczać temperatury końca przemiany $\alpha\leftrightarrow\beta$ i $\alpha+\beta\leftrightarrow\beta$, gdyż spowoduje nadmierny dodatkowy rozrost ziarna, niweczący pozytywne skutki zdefektowania struktury krystalicznej. Wbrew niektórym opiniom [19, 52, 53, 105] o pozytywnym wpływie naprężeń cieplnych na przyrost zdefektowania nie jest wskazane nadmierne zwiększanie prędkości chłodzenia – w szczególności hartowania. Podczas nagrzewania zahartowanych stopów dominują procesy rozpadu faz typu martenzytycznego, a więc znacznie mniejsze efekty objętościowe od charakteryzujących dyfuzyjne przemiany fazowe $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ i $\alpha\rightarrow\beta$. Dotyczy to przede wszystkim stopów dwufazowych. W przypadku stopów jednofazowych, w których podczas przemiany $\alpha\rightarrow\beta$ występują bardzo małe efekty objętościowe (rys. 32–34, 36, tab. 6), wpływ naprężeń cieplnych może w pewnych warunkach równoważyć lub przewyższać efekt oddziaływania przemiany na zwiększenie stopnia zdefektowania struktury. Dla zwiększenia gęstości defektów budowy sieci krystalicznej należy stosować takie prędkości nagrzewania i chłodzenia, które zapewnią w pełni dyfuzyjny charakter przemiany oraz umożliwią dodatkowo wykorzystanie efektu naprężeń cieplnych.

Na podstawie dotychczasowych badań przyjęto hipotezę, że rozdrabnianie ziarna tytanu i jego stopów bez udziału przeróbki plastycznej wymaga zastosowania dwuetapowej obróbki cieplnej (rys. 64):

- cyklicznej obróbki wstępnej, której głównym celem jest uzyskanie maksymalnego zdefektowania struktury,
- wyżarzania rekrystalizującego jako końcowego zabiegu obróbki cieplnej.

Jako obróbkę wstępną proponuje się cykliczną obróbkę cieplną, gdyż tylko podczas wielokrotnego cyklu nagrzewanie↔chłodzenie i w odpowiednich warunkach cyklu cieplnego może wystąpić kumulacja skutków zgniotu fazowego z cyklu na cykl. W końcowym efekcie poziom odkształcenia sumarycznego i związane z tym zdefektowanie struktury powinny być na tyle znaczne, aby w trakcie wyżarzania rekrystalizującego doprowadzić do rozdrobnienia ziarna tytanu i jego stopów.



Rys. 64. Schematy obróbki cieplnej stosowanej w celu rozdrobnienia ziarna tytanu technicznego (a) i stopów dwufazowych (b)

Fig. 64. Diagrams of heat treatment applied for the purpose of refining of technical titanium grain (a) and two-phase alloys (b)

Uwzględniając dotychczasowe wyniki badań można założyć, że w celu uzyskania maksymalnych efektów zgniotu fazowego i związanego z tym zdefektowania struktury, cykliczną obróbkę cieplną stopu ($\alpha+\beta$) należy prowadzić w zakresie temperatury obszaru dwufazowego ($\alpha+\beta$). Górna temperatura cyklu powinna być wyższa od temperatury występowania maksymalnego odkształcenia i niższa od temperatury końca przemiany (tab. 9). Jednocześnie należy stosować prędkość nagrzewania, dla której zgniot fazowy przemiany jest maksymalny. Z kolei prędkość chłodzenia powinna być na tyle duża, aby skrócić do minimum czas przebywania stopu w wysokiej temperaturze, umożliwić dodatkowo wykorzystanie efektów naprężeń cieplnych i jednocześnie zapobiec wystąpieniu charakterystycznej dla tych stopów przemiany martenzytycznej. Obserwowany pozytywny wpływ zmniejszenia prędkości chłodzenia na odkształcenia podczas przemiany $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ (rys. 32) nie jest w stanie zrekompensować negatywnych skutków ewentualnego wystąpienia przemiany martenzytycznej lub procesów zdrowienia i poligonizacji. Wykazano, że optymalną dla stopów Ti–6Al–4V i Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe prędkość chłodzenia zapewnia chłodzenie w powietrzu [109, 140]. W przypadku stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe o dużej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β przy tej prędkości chłodzenia powstaje metastabilna faza β_m (efekt przechłodzenia). Podczas późniejszego nagrzewania zamiast przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$, którą charakteryzuje stosunkowo znaczne odkształcenie, będą dominować procesy rozpadu fazy β_m z udziałem znacznie mniejszych odkształceń. Dlatego dla tego stopu zmniejszono prędkość chłodzenia i zastosowano chłodzenie w piecu o dolnej temperaturze cyklu – T_d.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań (tab. 4, 6 i 9, rys. 23, 25–27, 32, 36–39, 52–58, 60–63) ustalono warunki cykli cieplnych, zapewniające maksymalne zdefektowanie struktury stopów (tab. 10). W przypadku tytanu technicznego zastosowano bardzo duże prędkości nagrzewania i chłodzenia w celu sprawdzenia oddziaływania efektów naprężeń cieplnych na uzyskany stopień zdefektowania struktury. W tytanie technicznym efekty objętościowe przemiany $\alpha\rightarrow\beta$ są niewielkie, niezależnie od prędkości nagrzewania i chłodzenia i nie gwarantują nawet w warunkach cyklicznej obróbki cieplnej możliwości otrzymania zadowalającego stopnia zdefektowania struktury. Z kolei dla stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe zastosowano większą prędkość nagrzewania, niż wynika z obliczeń i doświadczeń. Zastosowanie w tym przypadku optymalnej ze względu na kryterium efektów objętościowych prędkości nagrzewania $v = 0{,}01$ K/s wydłuży czas trwania jednego cyklu obróbki do 8,5 h. Pojedynczy cykl obróbki w przypadku tytanu technicznego trwał ok. 10 s, natomiast w przypadku stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe ok. 1,0 h.

Po wykonaniu określonej liczby cykli obróbki cieplnej (tab. 10) na próbkach przeprowadzono badania, które miały na celu ocenę charakteru oraz stopnia zdefektowania. Praktycznym celem tych badań było także opracowanie metod oceny stopnia zdefektowania płytkowej mikrostruktury stopów tytanu. Badania te zmierzały również do ustalenia liczby cykli cieplnych gwarantujących uzyskanie maksymalnego stopnia zdefektowania. Do oceny zdefektowania struktury wykonano głównie badania substruktury cienkich folii przy wykorzystaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego i przeprowadzono:

- pomiary szerokości całkowej wybranych refleksów dyfrakcyjnych faz α i β za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego,

- oszacowanie gęstości dyslokacji,
- metodę anihilacji pozytonów z pomiarem czasu życia pozytonów τ,
- pomiary mikrotwardości.

Wszystkie wskaźniki charakteryzujące stopień zdefektowania struktury wykazują podobne zmiany w zależności od liczby cykli (rys. 65). Maksymalny stopień zdefektowania struktury tytanu technicznego występuje po dwóch cyklach i dalszy wzrost liczby cykli prowadzi do stabilizacji i zmniejszenia stopnia zdefektowania. Ze względu na podobny przebieg zmian wszystkich wskaźników, charakteryzujących stopień zdefektowania, w dalszych badaniach wykorzystywano głównie pomiar szerokości całkowej wybranych refleksów dyfrakcyjnych (pozwala określić stopień zdefektowania każdej z faz z osobna) oraz pomiar mikrotwardości. Metoda anihilacji pozytonów znajduje zastosowanie w przypadku stopów jednofazowych, natomiast metoda pomiaru gęstości dyslokacji jest obarczona dużym błędem, wynikającym z konieczności szacunkowego określania grubości folii.

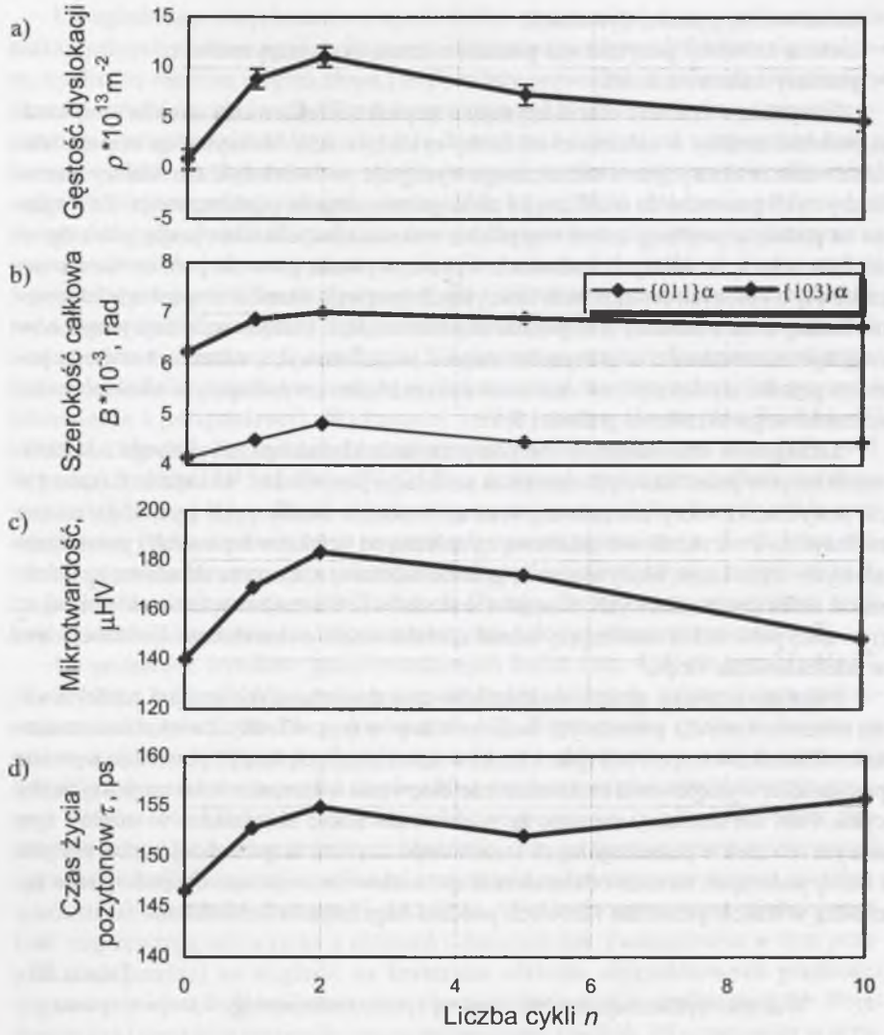
Szczególnie interesujących danych o zmianie charakteru uzyskanego zdefektowania stopów jednofazowych dostarcza anihilacja pozytonów. Wskaźnik τ (czas życia pozytonów), który zmienia się wraz ze wzrostem liczby cykli (rys. 65d), można rozłożyć na dwie składowe: składową τ_1, zależną od defektów liniowych i powierzchniowych: dyslokacje, błędy ułożenia, granice subziarn, ziarn, oraz składową τ_2, zależną od defektów punktowych (skupiska wakansów). Wartość natężenia składowej τ_2 (rys. 66c) potwierdza dominujący udział zdefektowania o charakterze dyslokacyjnym w zdefektowaniu stopu.

Podobny przebieg zmiany wskaźników charakteryzujących stopień zdefektowania obserwowano dla pozostałych badanych stopów (rys. 67–68). Zwiększenie zawartości składników stopowych (pierwiastków stabilizujących fazę β) powoduje wyraźne przesunięcie występowania maksimum zdefektowania w kierunku coraz większej liczby cykli. Fakt ten tłumaczy się tym, że większa zawartość składników w stopie i tym samym również w poszczególnych fazach stopu czyni te fazy bardziej wytrzymałymi i mniej podatnymi na małe odkształcenia spowodowane zmianami objętości, jakie zachodzą w trakcie przemian fazowych podczas nagrzewania i chłodzenia.

Tabela 10

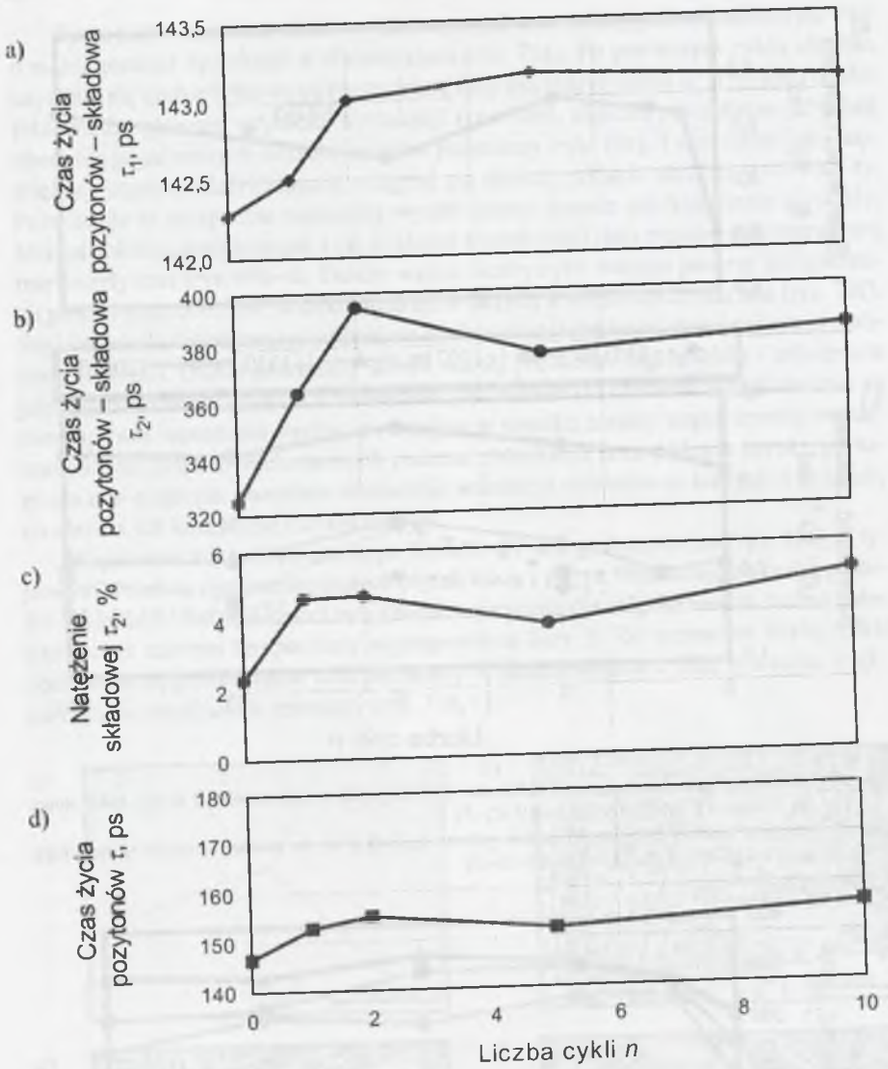
Warunki cyklicznej obróbki cieplnej tytanu technicznego i stopów tytanu

Stop	Warunki cyklu cieplnego				
	Dolna temp. K	Górna temp. K	Prędkość nagrzewania K/s	Chłodzenie	Liczba cykli
Tytan techniczny	293	1273	100,0	woda	0÷10
Ti-6Al-4V	873	1253	1,0	powietrze	0÷20
Ti-6Al-2Mo-2Cr-Fe	873	1223	0,1		
Ti-5Al-5Mo-5V-Cr-Fe	873	1123	< 0,1	w piecu	



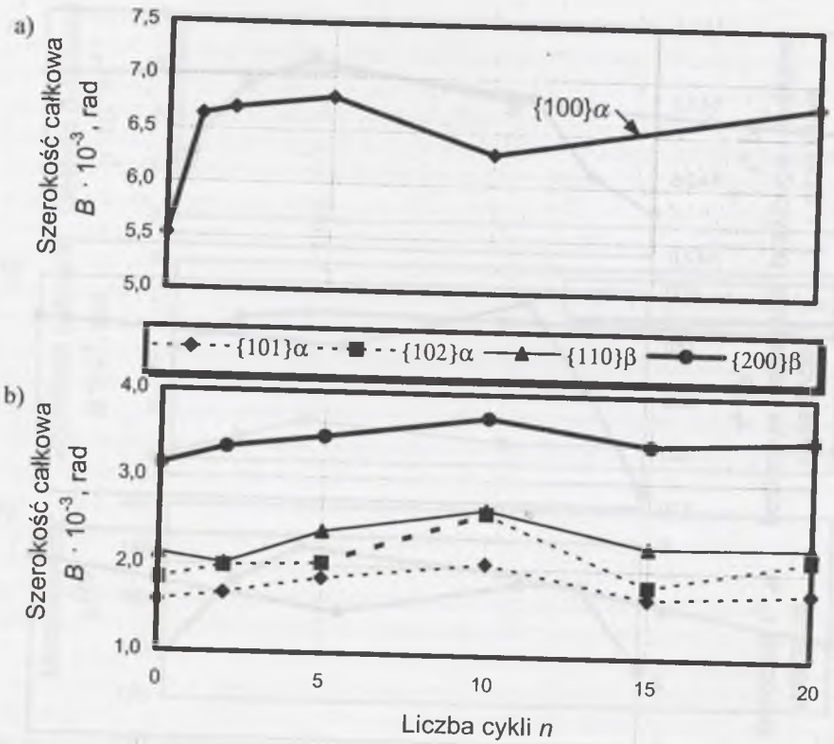
Rys. 65. Wskaźniki charakteryzujące stopień zdefektowania tytanu technicznego w zależności od liczby cykli: a) gęstość dyslokacji, b) szerokość całkowa refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od płaszczyzny $\{011\}_\alpha$ i $\{103\}_\alpha$, c) mikrotwardość, d) czas życia pozytonów

Fig. 65. Factors characterizing the degree of technical titanium defect depending on the number of cycles a) dislocation density, b) integral width of diffraction reflexes coming from $\{011\}_\alpha$ and $\{103\}_\alpha$ planes, c) microhardness, d) positrons lifetime



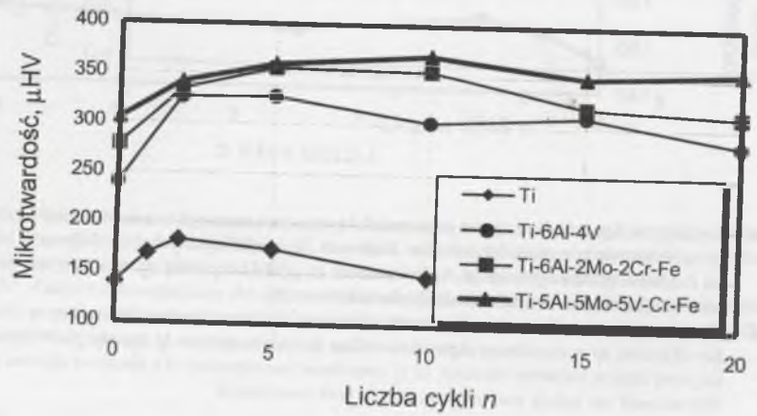
Rys. 66. Zmiany składowych czasu życia pozytonów τ tytanu technicznego w zależności od liczby cykli: a) składowa τ_1 zależna od defektów liniowych i powierzchniowych, b) składowa τ_2 zależna od defektów punktowych (skupiska wakansów), c) udział składowej τ_2, d) czas życia pozytonów uwzględniający wartości i udział obu składowych

Fig. 66. Changes of the t constituents of positrons lifetime of technical titanium depending on the number of cycles: a) τ_1 constituent dependant on line and plane defects, b) τ_2 constituent dependant on point defects (vacancy clusters), c) τ_2 constituent participation, d) positrons lifetime taking into account the values and participation of both constituents



Rys. 67. Szerokość całkowa wybranych refleksów dyfrakcyjnych w zależności od liczby cykli stopu: a) Ti–6Al–4V, b) Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe

Fig. 67. Integral width of selected diffraction reflexes depending on the number of cycles of the alloys: a) Ti–6Al–4V, b) Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe

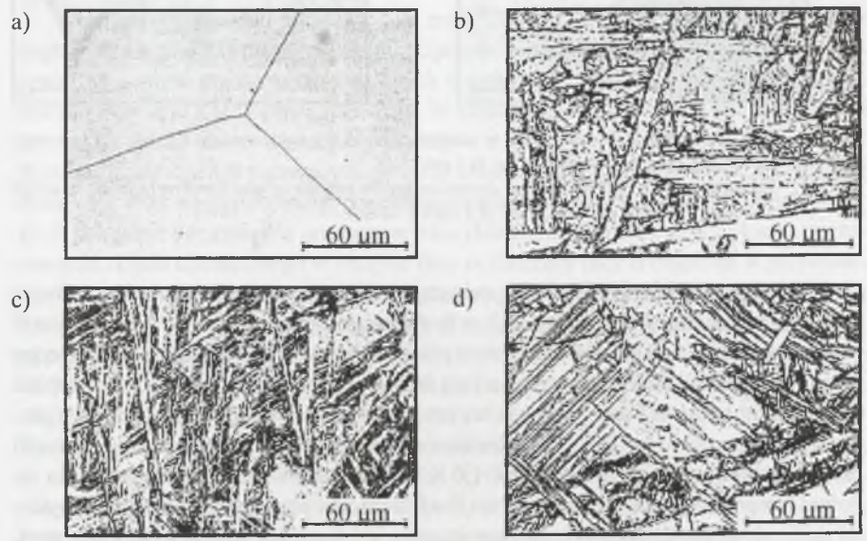


Rys. 68. Mikrotwardość badanych stopów w zależności od liczby cykli cieplnych

Fig. 68. Microhardness of the investigated alloys depending on the number of thermal cycles

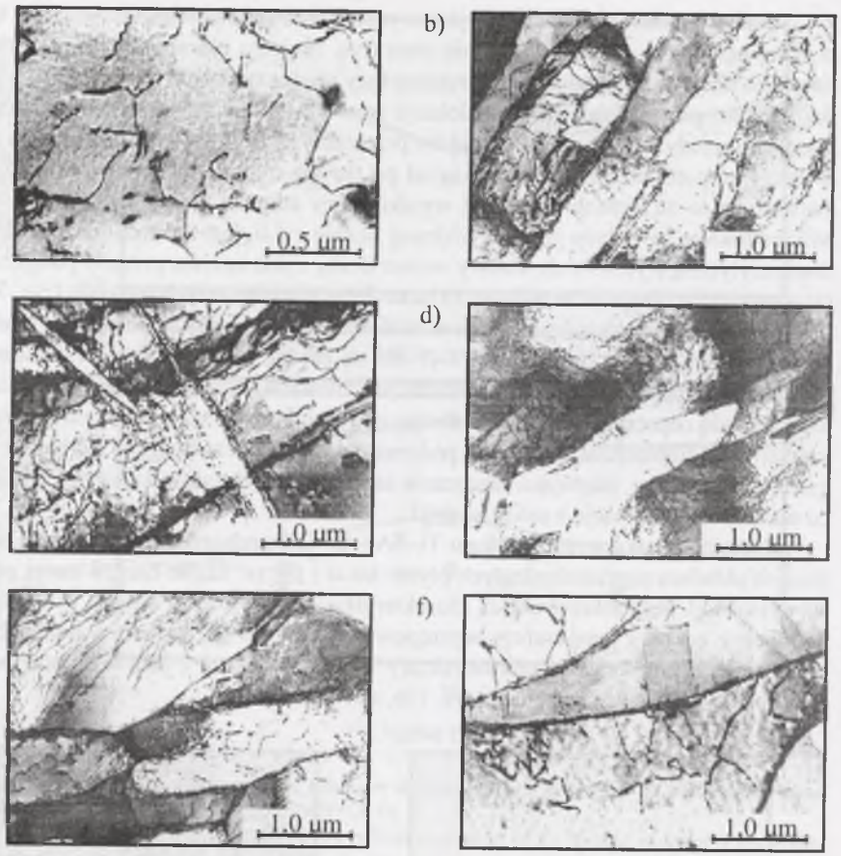
Tytan techniczny ma w stanie wyjściowym mikrostrukturę gruboziarnistą (rys. 69a) o małej gęstości dyslokacji w obrębie ziarn (rys. 70a). Po pierwszym cyklu obróbki uzyskuje się grubopłytkową mikrostrukturę fazy martenzytycznej α' (rys. 69b) o zdefektowaniu, głównie w postaci dyslokacji (rys. 70b), chociaż stwierdzono również obecność pojedynczych mikrobliźniaków przemiany (rys. 70c). Tytan techniczny największy stopień zdefektowania osiągnął po dwóch cyklach obróbki (rys. 70d, e). Potwierdza to otrzymane wcześniej wyniki oceny stopnia zdefektowania (rys. 65). Mikrostruktura, podobnie jak i po większej liczbie cykli, jest typową mikrostrukturą martenzytyczną (rys. 69b–d). Dalszy wzrost liczby cykli inicjuje procesy poligonizacji powodujące obecność w mikrostrukturze dużych wydłużonych subziarn (rys. 70f). Stąd wskaźniki charakteryzujące poziom zdefektowania struktury stopniowo się zmniejszają (rys. 65). Udział przemiany $\alpha \leftrightarrow \beta$ dla tej prędkości nagrzewania i chłodzenia jako potencjalnego źródła zdefektowania jest niewielki. Źródłem zdefektowania są niewątpliwie naprężenia cieplne, powstające w wyniku zmiany współczynników rozszerzalności cieplnej zachodzących podczas chłodzenia oraz podczas szybkiego nagrzewania ciągłego, hamujące skutecznie anihilację defektów w kolejnych cyklach, co ułatwia ich kumulację z cyklu na cykl.

Wyjściowa mikrostruktura stopu Ti–6Al–4V jest gruboziarnista (rys. 71a), z typowym układem naprzemianległych płytek faz α i β (rys. 72a) o bardzo małej gęstości dyslokacji. Jest mikrostrukturą charakterystyczną dla stopów bardzo wolno chłodzonych z zakresu temperatury występowania fazy β. Ze wzrostem liczby cykli obserwuje się powstawanie mikrostruktury Widmannstättena z fazą α o coraz większej liczbie możliwych orientacji (rys. 71b, c).



Rys. 69. Mikrostruktura tytanu technicznego w zależności od liczby cykli obróbki cieplnej: a) stan wyjściowy, b) 1 cykl, c) 2 cykle, d) 5 cykli

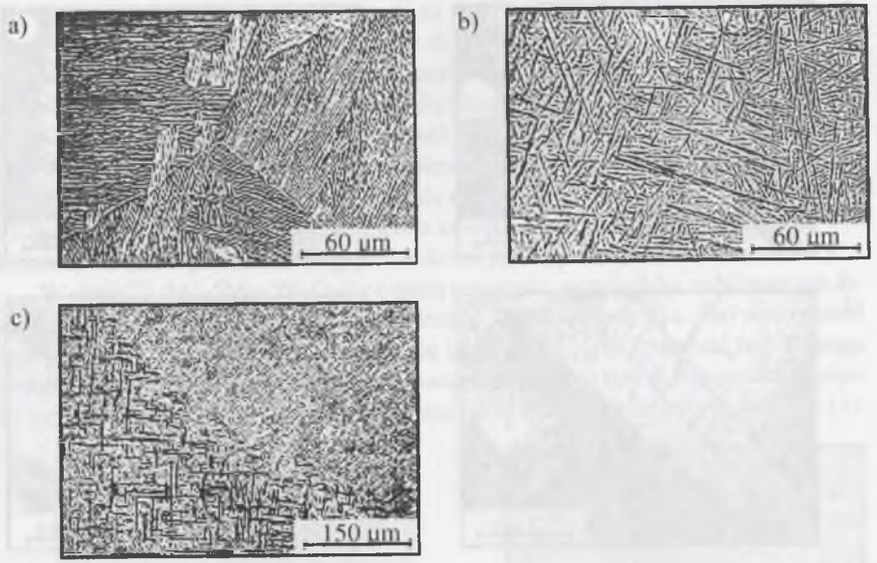
Fig. 69. Microhardness of technical titanium depending on the number of heat treatment cycles: a) initial state, b) 1 cycle, c) 2 cycles, d) 5 cycles



Rys. 70. Substruktura tytanu technicznego w zależności od liczby cykli obróbki cieplnej: a) stan wyjściowy, b), c) 1 cykl, d), c) 2 cykle, f) 5 cykli

Fig. 70. Substructure of technical titanium depending on the number of heat treatment cycles: a) initial state, b), c) 1 cycle, d), e) 2 cycles, f) 5 cycles

Podczas nagrzewania w zakresie pomiędzy dolną i górną temperaturą cyklu w stopie zachodzi przemiana fazowa $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ poprzez migrację granicy międzyfazowej α/β w kierunku fazy α. Towarzyszy temu dyfuzja wanadu, pierwiastka stabilizującego fazę β, z obszarów fazy α do tworzącej się fazy β oraz w znacznie mniejszym stopniu dyfuzja aluminium w kierunku przeciwnym (tab. 4). Wysoka temperatura cyklu (górna temperatura cyklu jest tylko o 20 K niższa od temperatury końca przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$) oraz duża prędkość nagrzewania (ok. 1,0 K/s) sprawiają, że podczas nagrzewania do górnej temperatury cyklu przemiana $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ zachodzi prawie w całości i towarzyszą jej duże niejednorodności składu chemicznego w obszarach stopu, w których przemiana się dokonała. Podczas chłodzenia zachodzi odwrotna przemiana $\beta\rightarrow\alpha+\beta$ oraz relaksacja naprężeń wewnętrznych, wywołanych różnicą objętości właściwych faz i współczynników ich rozszerzalności cieplnej.

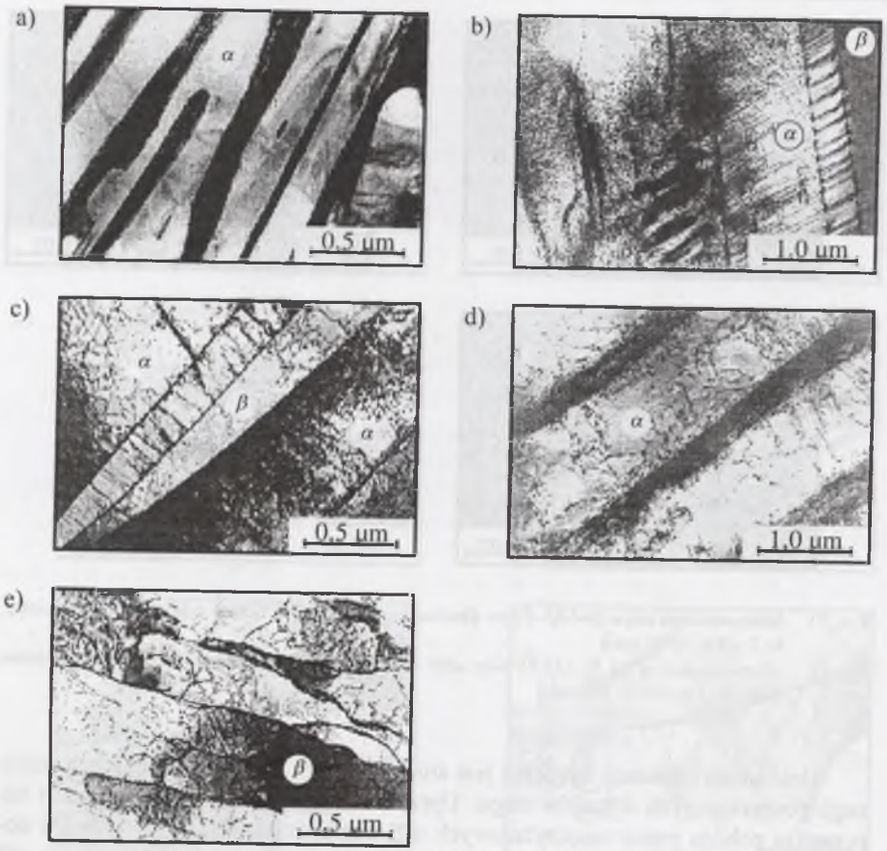


Rys. 71. Mikrostruktura stopu Ti–6Al–4V po obróbce cieplnej o różnej liczbie cykli: a) stan wyjściowy, b) 2 cykle, c) 10 cykli

Fig. 71. Microstructure of the Ti–6Al–4V alloy after heat treatment of different cycles number: a) initial state, b) 2 cycles, c) 10 cycles

Mechanizm relaksacji naprężeń jest zróżnicowany i zależny od składu chemicznego poszczególnych obszarów stopu. Uprzywilejowanym sposobem relaksacji naprężeń w pobliżu granic międzyfazowych α/β jest bliźniakowanie, natomiast w obszarach wewnątrz ziarn poślizg (rys. 72b). W efekcie na granicach międzyfazowych α/β tworzy się gruba warstwa przejściowa fazy α z licznymi bliźniakami odkształcenia. Relaksacja naprężeń w pozostałym obszarze ziarna fazy α zaznacza się dużą gęstością dyslokacji oraz występowaniem tzw. mikrobliźniaków przemiany. Zdefektowanie fazy β pozostaje bez zmian w początkowych cyklach obróbki. Jest to wynikiem zróżnicowania składu chemicznego w obrębie fazy α. Obszary fazy α bogatsze w pierwiastki stopowe, znajdujące się w pobliżu granicy międzyfazowej α/β, mają większą wytrzymałość w stosunku do pozostałych. Z tego wynika, że relaksacja naprężeń drogą poślizgu jest możliwa tylko w obszarach o mniejszej wytrzymałości. Ponadto w płytkach fazy β nie stwierdzono śladów relaksacji naprężeń. Potwierdza to większą wytrzymałość fazy β w porównaniu do pozostałych obszarów lub złożone oddziaływanie warstwy przejściowej na sposób relaksacji naprężeń.

Natomiast, gdy relaksacja naprężeń w płytkach fazy α, sąsiadujących z fazą β, odbywa się poprzez generowanie dyslokacji, pojawiają się one również w fazie β. Prawdopodobną przyczyną może być sugerowane przez niektórych autorów [72, 105, 233–239] zjawisko „przekazywania" defektów przez fazę α fazie β, tworzącej się w wyniku przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$. Ponieważ większość bliźniaków pozostaje w porównaniu



Rys. 72. Substruktura stopu Ti–6Al–4V po obróbce cieplnej o różnej liczbie cykli: a) stan wyjściowy, b) 2 cykle, c) 5 cykli, d) 10 cykli, e) 20 cykli

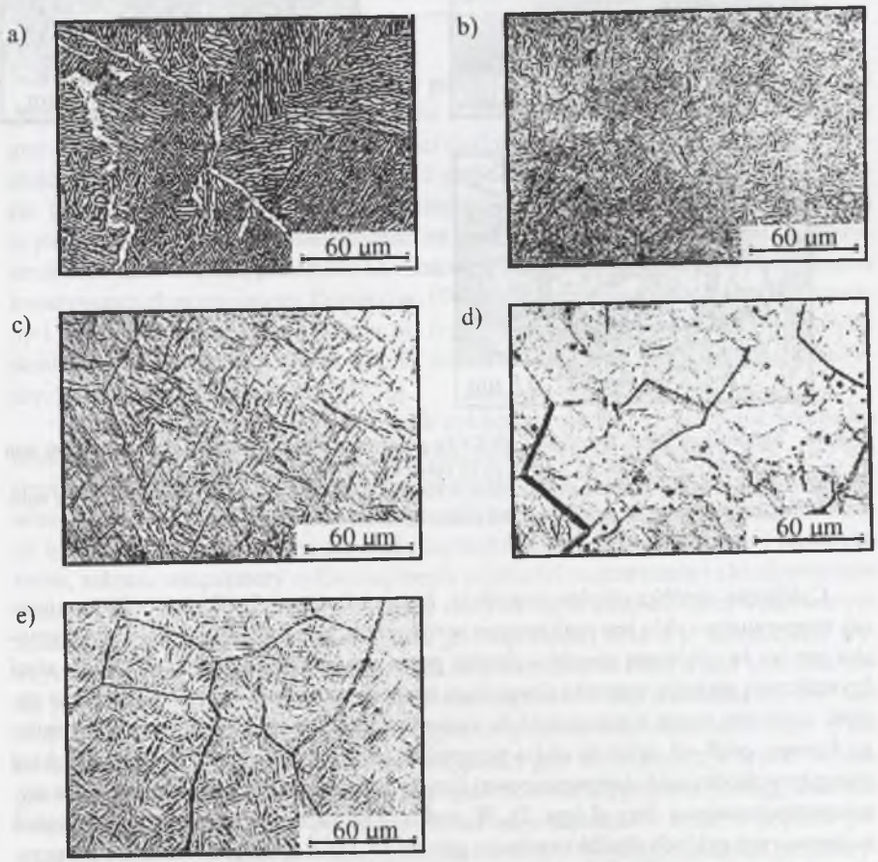
Fig. 72. Substructure of the Ti–6Al–4V alloy after heat treatment of different cycles number: a) initial state, b) 2 cycles, c) 5 cycles, d) 10 cycles, e) 20 cycles

do fazy β w ścisłych, określonych przez Burgersa [45, 240–245] relacjach krystalograficznych, to przy przemieszczaniu granicy międzyfazowej α/β w kierunku zbliżniaczonej fazy α są realizowane różne sposoby przebudowy sieci krystalicznej przy jednej orientacji fazy β. Bliźniaki występujące w fazie α stopniowo zanikają w końcowym stadium przemiany fazowej, pozostawiając pojedyncze dyslokacje.

Ze zwiększeniem liczby cykli, poprzez wielokrotne powtarzanie przemiany w tych samych objętościach, prawdopodobnie wskutek ujednorodnienia składu chemicznego fazy α zmniejsza się grubość warstwy przejściowej i widoczne są w niej tylko ślady po bliźniakach odkształcenia (rys. 72c). Pojawienie się licznych dyslokacji w warstwie przejściowej powoduje również ich obecność w sąsiedniej fazie β. Natomiast pozostałe obszary płytkowej fazy α są wolne od bliźniaków oraz charakteryzują się znacznym stopniem zdefektowania, głównie w postaci dyslokacji. Zdefektowanie fazy α po 5 cyklach obróbki osiąga maksimum (rys. 67a, 68).

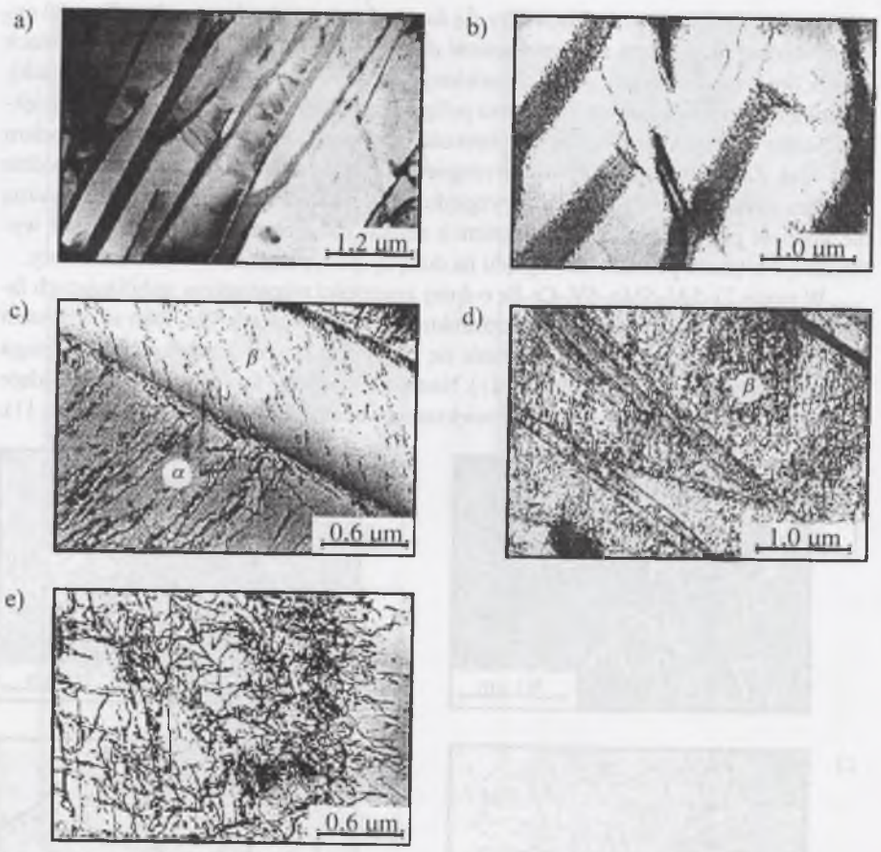
Gęstość dyslokacji w ziarnach fazy β i na granicach międzyfazowych α/β po 10 cyklach obróbki przewyższa znacznie gęstość dyslokacji w fazie α (rys. 72d). W ziarnach fazy α, oprócz zmniejszenia gęstości dyslokacji (w porównaniu do gęstości po 5 cyklach), obserwuje się początkowe stadia procesu poligonizacji, który dominuje w stopie po większej liczbie cykli, a jego efektem jest obecność w mikrostrukturze wydłużonych subziarn (rys. 72e). Ze względu na możliwość wystąpienia rekrystalizacji bardziej pożądana będzie struktura uzyskana po 10 cyklach ze względu na stopień zdefektowania fazy β. Pozorną niezgodność pomiędzy tym stwierdzeniem a zmianą mikrotwardości (rys. 68) łatwo wytłumaczyć błędami pomiaru ze względu na dużą dyspersję składników mikrostruktury.

W stopie Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe o dużej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β i dużej zawartości fazy β w mikrostrukturze wyjściowej (rys. 73a, 74a) ze wzrostem liczby cykli występuje ciągłe zmniejszanie się zawartości fazy α. Zawartość fazy β osiąga maksimum po 10 cyklach (rys. 73, tab. 11). Nastąpiło zubożenie fazy β w pierwiastki będące jej stabilizatorami, co potwierdza ciągłe zwiększanie wartości stałej sieciowej tej fazy (tab. 11).



Rys. 73. Mikrostruktura stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe po obróbce cieplnej o różnej liczbie cykli: a) stan wyjściowy, b) 2 cykle, c) 5 cykli, d) 10 cykli, e) 15 cykli

Fig. 73. Microstructure of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy after heat treatment of different cycles number: a) initial state, b) 2 cycles, c) 5 cycles, d) 10 cycles, e) 15 cycles



Rys. 74. Substruktura stopu Ti-5Al-5Mo-5V-Cr-Fe po obróbce cieplnej o różnej liczbie cykli: a) stan wyjściowy, b) 2 cykle, c) 5 cykli, d) 10 cykli, e) 15 cykli

Fig. 74. Substructure of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy after heat treatment of different cycles number: a) initial state, b) 2 cycles, c) 5 cycles, d) 10 cycles, e) 15 cycles

Cykliczna obróbka cieplna powoduje, że przemiana $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ przy tej samej górnej temperaturze cyklu jest realizowana w różnym stopniu. Wyjaśnieniem tego zjawiska jest to, że cykliczna obróbka cieplna przez zwiększanie gęstości defektów sieci krystalicznej zmienia warunki równowagi termodynamicznej faz α i β. Większa gęstość defektów może doprowadzić do zmiany warunków temperaturowych przemiany fazowej $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ tylko w takim przypadku, jeśli ich dodatkowa energia zwiększa energię swobodną niskotemperaturowej fazy α w znacznie większym stopniu niż wysokotemperaturowej fazy β (rys. 2). W praktyce oznacza to, że relaksacja naprężeń w pierwszych cyklach obróbki zachodzi głównie w fazie α, co potwierdzono eksperymentalnie. W przypadku jednakowej relaksacji naprężeń obu faz skład fazowy stopu powinien pozostać niezmieniony. Takie zjawisko obserwowano po dwóch cyklach obróbki cieplnej (tab. 11).

Tabela 11

Wpływ liczby cykli na skład fazowy i stałą sieciową fazy β stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe

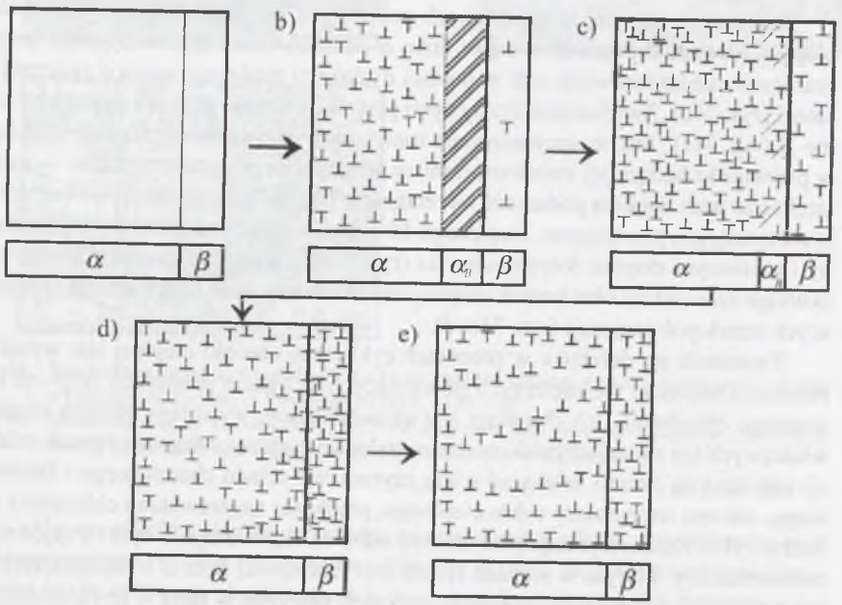
Liczba cykli	Zawartość fazy β, %	Stała sieciowa fazy β, nm
Stan wyjściowy	35,0	0,3217
2	78,0	0,3223
5	82,0	0,3225
10	88,0	0,3228
20	84,0	0,3229

Relaksacja naprężeń wewnętrznych powstałych po małej liczbie cykli obróbki cieplnej powoduje pojawienie się w fazie α zdefektowania dyslokacyjnego oraz na granicach międzyfazowych α/β w postaci dyslokacji niedopasowania o znacznej gęstości (rys. 74b). Zwiększenie liczby cykli powoduje wzrost gęstości dyslokacji w fazie β (rys. 74c). Jest to spowodowane mniejszą wytrzymałością fazy β, zubożonej w pierwiastki będące jej stabilizatorami ze względu na jej znaczny udział w mikrostrukturze oraz większą podatność na relaksację niewielkich naprężeń wewnętrznych towarzyszących przemianom. Dopiero po 10 cyklach stopień zdefektowania jest znaczny i w równym stopniu dotyczy obu faz (rys. 74d). Dalsze zwiększanie liczby cykli skutkuje niewielkim obniżeniem stopnia zdefektowania oraz pojawieniem się pierwszych oznak poligonizacji (rys. 74c, d).

Tworzenie się defektów w procesach cyklicznej obróbki cieplnej jest wynikiem relaksacji naprężeń wewnętrznych powstających w trakcie przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ i następnego chłodzenia. Ich charakter jest akomodacyjny, wywołany różnicą objętości właściwych faz i współczynników rozszerzalności cieplnej. Miejsce i sposób relaksacji naprężeń są różne i zależą od wielu czynników: składu chemicznego i fazowego stopu, zakresu temperatury cyklu cieplnego, prędkości nagrzewania i chłodzenia oraz liczby cykli. Relaksacja naprężeń zawsze odbywa się w miejscu uprzywilejowanym mikrostruktury, którym w stopach tytanu jest najczęściej faza α o najmniejszej wytrzymałości. Najczęstszym sposobem relaksacji naprężeń w fazie α jest bliźniakowanie prowadzące do pojawienia się w strukturze bliźniaków odkształcenia lub tzw. mikrobliźniaków przemiany. Relaksacja naprężeń poprzez bliźniakowanie fazy α nie zwiększa liczby defektów w fazie β. W przypadku gdy nie zaistnieją warunki wymagane dla bliźniakowania, to relaksacja naprężeń odbywa się poprzez poślizg, któremu towarzyszy większa gęstość dyslokacji. Relaksacja naprężeń w fazie α poprzez poślizg oddziałuje tym samym w sąsiednim ziarnie fazy β poprzez zjawisko „przekazywania" defektów. Dla każdego stopu występuje uprzywilejowany sposób relaksacji naprężeń w fazie α, co świadczy o jego silnym związku ze składem chemicznym stopu.

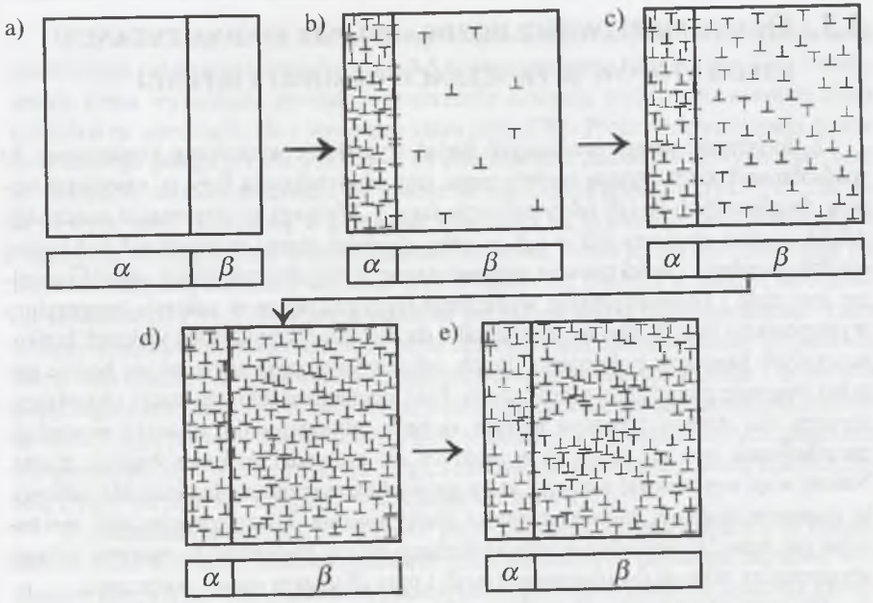
Relaksacja naprężeń w fazie β poprzez poślizg i powodująca wzrost gęstości dyslokacji jest możliwa w sytuacji, gdy relaksacja naprężeń w fazie α będzie utrudniona wskutek jej umocnienia pierwiastkami stopowymi, np. aluminium. Inną przyczyną jest zmniejszenie umocnienia fazy β poprzez zwiększenie jej udziału objętościowego w mikrostrukturze i tym samym zubożenie w pierwiastki stopowe.

Opracowano na podstawie otrzymanych wyników badań i przeprowadzonych rozważań schemat zmiany zdefektowania podczas cyklicznej obróbki cieplnej dla stopów różniących się znacznie zawartością pierwiastków stabilizujących fazę β oraz jej zawartością w mikrostrukturze wyjściowej (rys. 75, 76). W stopie o małej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β wszelkie zmiany zdefektowania odbywają się przy niezmienionym składzie fazowym. Natomiast zmiana składu fazowego w stopie o dużej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β, szczególnie w pierwszych cyklach jest znaczna i jest siłą napędową wszelkich zmian związanych ze zdefektowaniem struktury. Różne są także sposoby relaksacji naprężeń w fazie α dla poszczególnych stopów, szczególnie w kilku pierwszych cyklach.



Rys. 75. Schemat zmian charakteru i stopnia zdefektowania stopu o małej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β ze wzrostem liczby cykli

Fig. 75. Diagram of changes of the character and degree of defect of low content of β phase stabilizers with an increase of the cycles number



Rys. 76. Schemat zmian charakteru i stopnia zdefektowania stopu o dużej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β ze wzrostem liczby cykli

Fig. 76. Diagram of changes of the character and degree of defect of high content of β phase stabilizers with an increase of the cycles number

W stopie o małej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β i większej zawartości aluminium (tab. 3) naprężenia relaksują najpierw poprzez bliźniakowanie i następnie przez poślizg. Natomiast w stopie o większej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β i uboższym w aluminium poślizg od samego początku jest dominującym sposobem relaksacji naprężeń w obu fazach. Powoduje to, że w stopie o większej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β, zawierającym fazy α i β o dużej wytrzymałości, uzyskany stopień zdefektowania zarówno poszczególnych faz, a tym samym i całości struktury, dla porównywalnej liczby cykli jest znacznie większy (rys. 75, 76). Znacznie większy jest również efekt końcowy – jednorodność rozmieszczenia i stabilność termodynamiczna defektów struktury.

Zmiany zdefektowania struktury badanych stopów, uzyskane w wyniku zastosowania cyklicznej obróbki cieplnej o zmiennej liczbie cykli, dowodzą, że w stopach tytanu w odpowiednich warunkach obróbki cieplnej występuje zjawisko kumulacji skutków zgniotu fazowego powstającego w kolejnych cyklach cieplnych. Efekt ten występuje do pewnej liczby cykli i następnie zaczynają dominować procesy zdrowienia i poligonizacji.

6.3. Ocena możliwości rozdrabniania ziarna tytanu i jego stopów w procesach obróbki cieplnej

Z dotychczas przeprowadzonych badań wynika, że warunkiem koniecznym do rozdrobnienia ziarna tytanu technicznego jest rekrystalizacja fazy α, natomiast stopów dwufazowych ($\alpha+\beta$) rekrystalizacja fazy β. Wymaga to otrzymania znacznego zdefektowania struktury faz α i β w całej objętości ziarna w procesach cyklicznej obróbki cieplnej. Zdefektowanie nagromadzone w wyniku cyklicznej obróbki cieplnej jest małe i konwencjonalne wyżarzanie rekrystalizujące w zakresie temperatury występowania fazy β albo nie doprowadzi do procesu rekrystalizacji wskutek konkurencyjnych procesów poligonizacyjnych, lub rekrystalizacja rozwijać się będzie poprzez migrację granic ziarn pierwotnych. Taki mechanizm rekrystalizacji, charakterystyczny dla stopów tytanu o małym stopniu odkształcenia, chociaż powoduje zarodkowanie nowych ziarn, to w praktyce nie prowadzi do rozdrobnienia ziarna. Należy więc wprowadzić warunki, które spowodują znacznie wolniejsze, ale całkowite usunięcie skutków nagromadzonego zdefektowania. Uwzględniając taki mechanizm założono, że wyżarzanie rekrystalizujące należy prowadzić w znacznie niższej temperaturze zakresu dwufazowego ($\alpha+\beta$) i przy dłuższym czasie wyżarzania.

Dla wszystkich badanych stopów poddanych wstępnej cyklicznej obróbce cieplnej (rys. 64 i tab. 10) na podstawie wyników badań zdefektowania fazy α (tytan techniczy) i fazy β (stopy dwufazowe ($\alpha+\beta$)) ustalono liczbę cykli, która zapewniała największy stopień zdefektowania struktury. Otrzymano maksymalne zdefektowanie fazy α po 2 cyklach obróbki, natomiast fazy β po 10 cyklach obróbki (tab. 12). Ustalono także warunki wyżarzania rekrystalizującego (tab. 12). Temperaturę wyżarzania rekrystalizującego przyjęto jako dolną temperaturę zakresu rekrystalizacji danych stopów [39, 40]. Natomiast czas wyżarzania zmieniano w przedziale 0,5–25,0 h.

Tabela 12

Zestawienie optymalnej liczby cykli wstępnej obróbki cieplnej oraz warunków wyżarzania rekrystalizującego

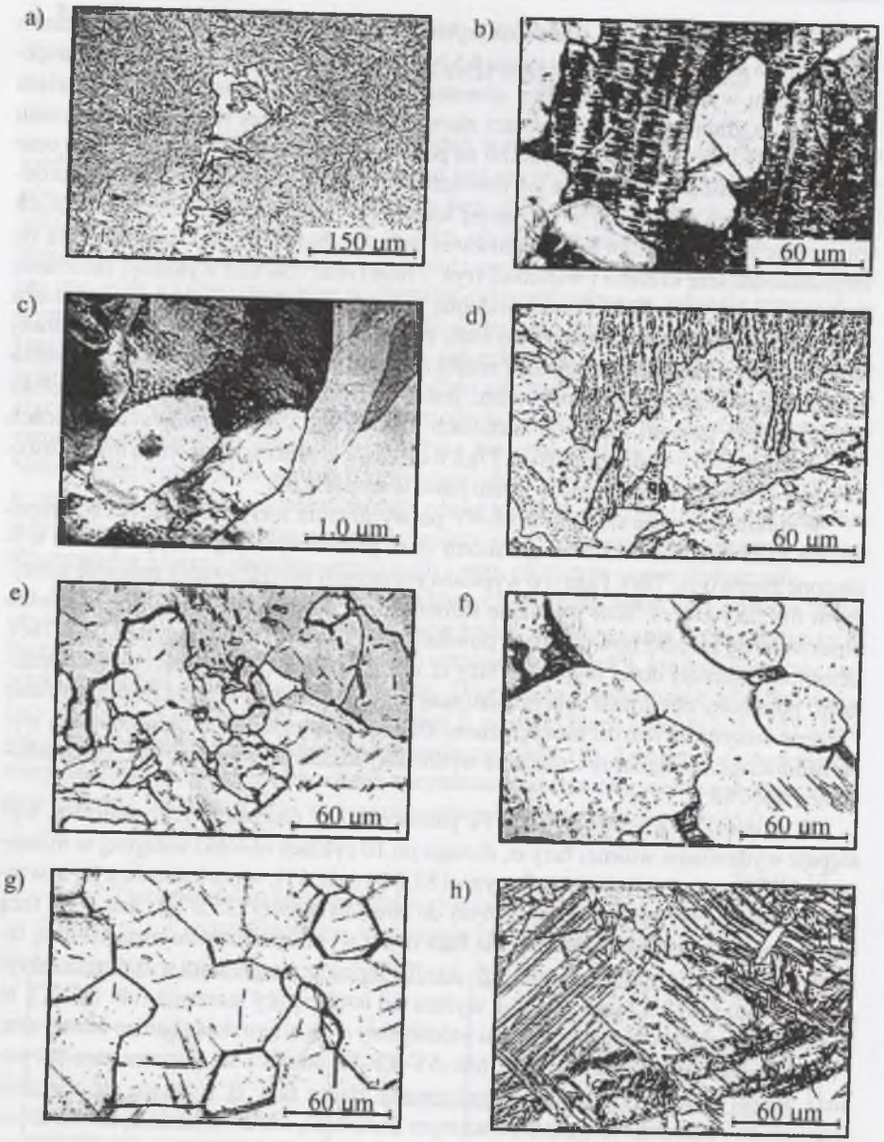
Stop	Liczba cykli	Temperatura wyżarzania K	Czas wyżarzania h
Tytan techniczny	2	1073	0,5 ÷ 25
Ti-6Al-4V	10	1123	
Ti-6Al-2Mo-2Cr-Fe		1143	
Ti-5Al-5Mo-5V-Cr-Fe		1073	

W tytanie technicznym ziarna zrekrystalizowane tworzą się na granicach ziarn pierwotnych już po wyżarzaniu w czasie 0,5 h w temperaturze 1073 K (rys. 77a). Zwiększenie czasu wyżarzania powoduje utworzenie nowych, zrekrystalizowanych ziarn nie tylko na granicach, ale i wewnątrz ziarn (rys. 77b). Proces rekrystalizacji tytanu technicznego polega przede wszystkim na powstawaniu zarodków nowych ziarn oraz ich wzroście, chociaż obserwuje się również koalescencję podziarn (rys. 77c). Zarodki nowych ziarn tworzą się w pierwszej kolejności na granicach ziarn pierwotnych i następnie wewnątrz ziarn w zdefektowanej osnowie. Nowe ziarna charakteryzują się niejednorodnością kształtu i wielkości (rys. 77d, e) oraz również wykazują skłonność do koalescencji (rys. 77f). Prawdopodobną przyczyną dużej niejednorodności ziarn zrekrystalizowanych jest stosunkowo małe zdefektowanie mikrostruktury wyjściowej stopu oraz znaczna niejednorodność zdefektowania na przekroju wyrobu i w obrębie poszczególnych ziarn. Jest to oczywiste, jeśli uwzględni się sposób uzyskania zdefektowania i jego poziom. Ziarno o kształtach regularnych i prostoliniowych granicach otrzymano po 5,0 h wyżarzania (rys. 77g), a całkowicie zrekrystalizowaną mikrostrukturę (rys. 77h) zapewnia dopiero wyżarzanie w czasie 8,0 h.

W mikrostrukturze stopu Ti–6Al–4V po wyżarzania rekrystalizującym w temperaturze 1123 K i czasie 1,0 h na granicach ziarn pierwotnych pojawiają się nowe wydłużone ziarna (rys. 78a). Faza α o wyjściowym stopniu zdefektowania znacznie mniejszym niż fazy β (rys. 72d) wykazuje skłonność do poligonizacji (rys. 78b) i rzadko obserwuje się zarodki nowych ziarn powstałe przez koalescencję podziarn (rys. 78c). Obecność znacznej ilości płytkowej fazy α, nie wykazującej skłonności do rekrystalizacji, pomiędzy obszarami rekrystalizującej fazy β znacznie utrudnia zarodkowanie i przede wszystkim rozrost nowych ziarn. Dlatego nowe ziarna po długotrwałym wyżarzaniu mają nieregularny i znacznie wydłużony kształt oraz granice słabo ukształtowane (rys. 78d, e, f).

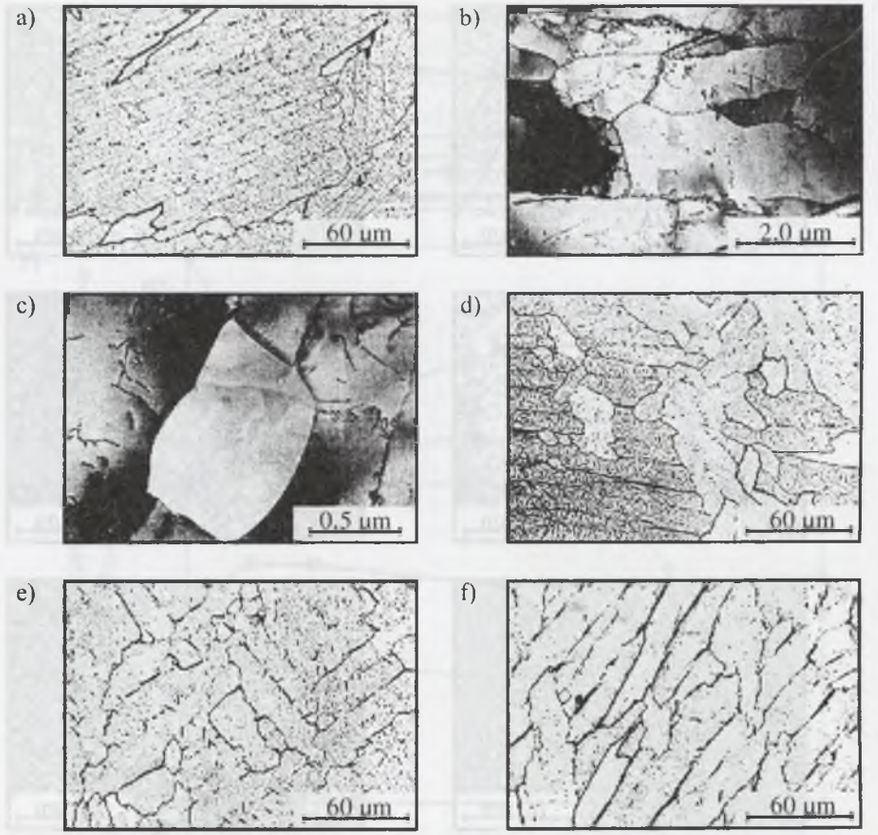
W stopie Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe jednocześnie z procesami rekrystalizacji występuje wydzielanie wtórnej fazy α, dlatego po 10 cyklach obróbki wstępnej w mikrostrukturze stopu zawartość fazy β wynosi 88,0 % (tab. 11), w porównaniu z jej zawartością w stanie wyjściowym, zbliżonym do równowagowej (35,0 %). Jest więc fazą termodynamicznie niestabilną. Wtórna faza α jest wynikiem rozpadu metastabilnej fazy β, powstałej w wyniku przemiany $\beta \rightarrow \alpha+\beta$. Ponieważ temperatura wyżarzania rekrystalizującego (1073 K) jest znacznie wyższa od temperatury starzenia (ok. 800 K), to procesy wydzielania i następnie rozrostu wtórnej fazy α są w tym stopie bardzo intensywne.

Rekrystalizacja stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe odbywa się poprzez zarodkowanie i wzrost nowych ziarn. Zrekrystalizowane ziarna fazy β, różniące się znacznie rozmiarami i charakteryzujące wydłużonym kształtem, obserwowano w zdefektowanej osnowie byłej fazy β po 2,0 h wyżarzania (rys. 79a). Jednocześnie rozpoczyna się proces wydzielania wtórnej fazy α zarówno na granicach, jak i wewnątrz ziarn fazy β. Dalsze zwiększenie czasu wyżarzania powoduje rozwój rekrystalizacji prowadzący do uzyskania ziarn o kształtach zbliżonych do równoosiowych oraz intensyfikuje wydzielanie wtórnej fazy α (rys. 79b, c i d). Ziarno fazy α o najmniejszej średniej średnicy otrzymano po wyżarzaniu w czasie 8,0 h. Zwiększanie czasu wyżarzania prowadzi przede wszystkim do rozrostu wydzieleń wtórnej fazy α w procesie koagulacji oraz wytworzenia ciągłej, grubej siatki wydzieleń fazy α na granicach ziarn fazy β (rys. 79e i f).



Rys. 77. Mikrostruktura tytanu technicznego po cyklicznej obróbce wstępnej oraz wyżarzaniu rekrystalizującym w temperaturze 1073 K w czasie: a) 0,5, b), c) 1,0, d) 2,0, e), f) 3,0, g) 5,0, h) 8,0 h

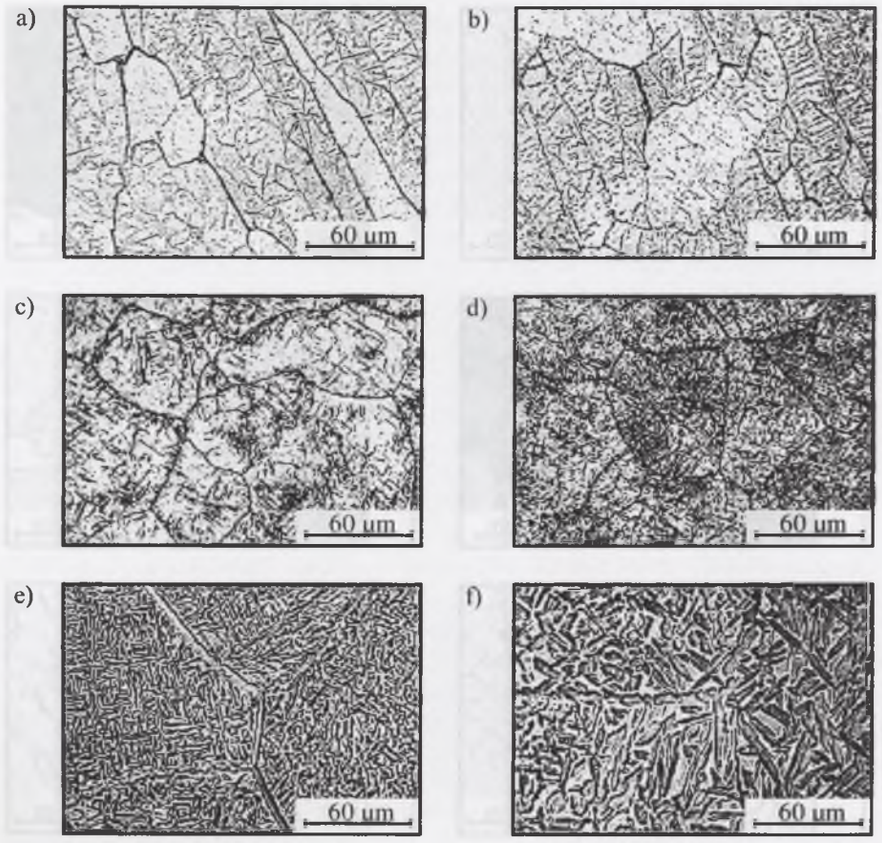
Fig. 77. Microstructure of technical titanium after cyclical pretreatment and recrystallizing annealing at a temperature of 1073 K and time of: a) 0,5, b), c) 1,0, d) 2,0, e), f) 3,0, g) 5,0, h) 8,0 h



Rys. 78. Mikrostruktura stopu Ti–6Al–4V po cyklicznej obróbce wstępnej i wyżarzaniu rekrystalizującym w temperaturze 1123 K w czasie: a–c) 1,0, d) 3,0, e) 5,0 i f) 10,0 h

Fig. 78. Microstructure of the Ti–6Al–4V alloy after cyclical pretreatment and recrystallizing annealing at a temperature of 1123 K and time of: a–c) 1,0, d) 3,0, e) 5,0 i f) 10,0 h

Otrzymane wyniki potwierdzają, że w przypadku wszystkich badanych stopów zastosowanie cyklicznej obróbki cieplnej o odpowiedniej liczbie cykli i wyżarzania rekrystalizującego powoduje znaczące rozdrobnienie ziarna w porównaniu do ziarna wyjściowego wszystkich badanych stopów. Średnia średnica ziarna tytanu technicznego zmniejsza się ponad 5 razy, natomiast pozostałych stopów od 5 do 8 razy. Uwagę zwraca znaczna niejednorodność rozmiarów ziarna (rys. 77–79, tab. 13). Mimo iż ze wzrostem zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w stopie niejednorodność ziarna mierzona w jednostkach bezwzględnych stopniowo maleje, to jednak w porównaniu do średniej średnicy ziarna wynosi ok. 30% dla tytanu technicznego oraz ok. 20% dla stopów dwufazowych ($\alpha+\beta$) (tab. 13). Przyczynę niejednorodności wielkości ziarna należy upatrywać w małym wyjściowym zdefektowaniu uzyskanym w cyklicznej obróbce cieplnej oraz jego niejednorodności w objętości ziarna.

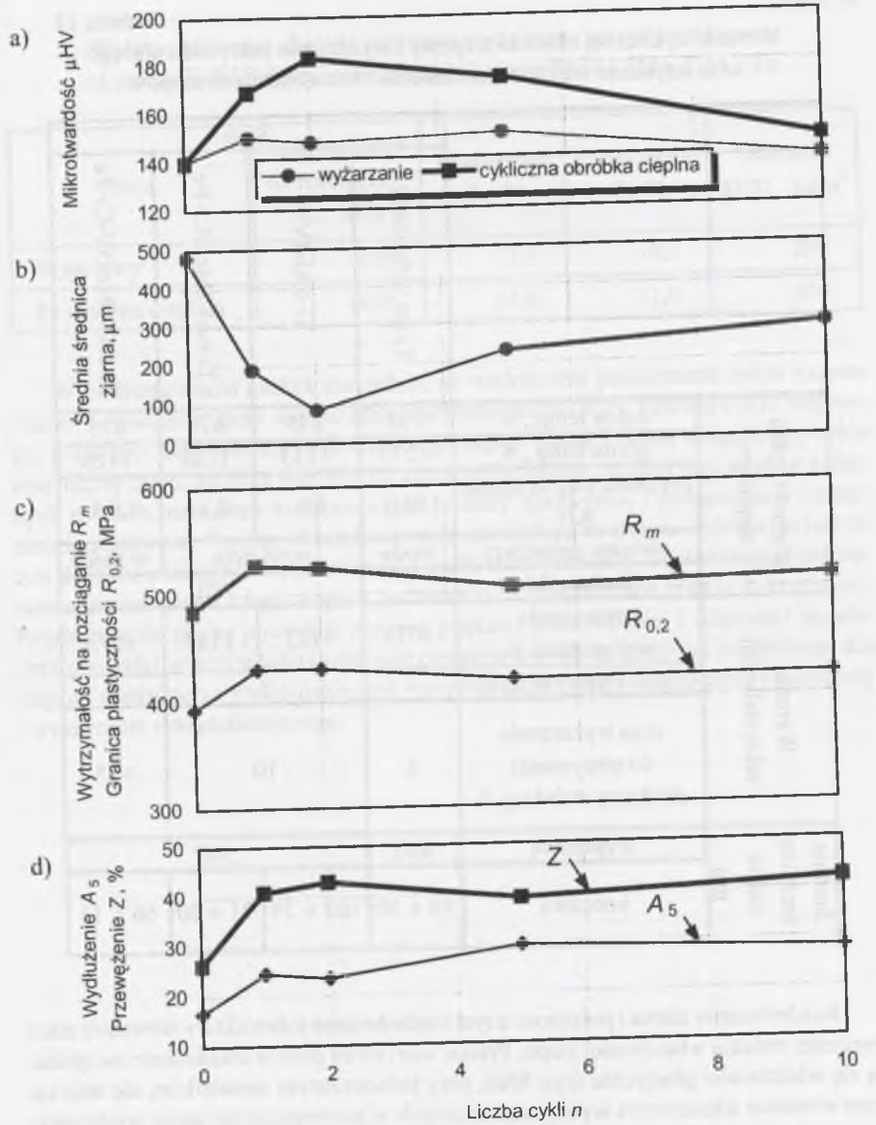


Rys. 79. Mikrostruktura stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe po cyklicznej obróbce wstępnej i wyżarzaniu rekrystalizującym w temperaturze 1073 K w czasie: a) 2,0, b) 3,0, c) 5,0, d) 8,0, e) 15,0 i f) 25,0 h

Fig. 79. Microstructure of the Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe alloy after cyclical pretreatment and recrystallizing annealing at a temperature of 1073 K and time of: a) 2,0, b) 3,0, c) 5,0, d) 8,0, e) 15,0 and f) 25,0 h

Efekt rozdrobnienia ziarna jest tym większy, im większa jest zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β w stopie. Ze wzrostem zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β zwiększa się czas wyżarzania niezbędny do otrzymania maksymalnego rozdrobnienia mikrostruktury oraz czas wyżarzania niezbędny do otrzymania stabilnej mikrostruktury, której zarówno skład fazowy, jak i morfologia składników strukturalnych nie podlegają istotnym zmianom.

W tytanie technicznym (rys. 80) rozmiary ziarna uzyskane po wyżarzaniu rekrystalizującym są tym mniejsze, im większe było zdefektowanie mikrostruktury wyjściowej. Ziarno rekrystalizowane nawet po 10 cyklach obróbki wstępnej jest prawie dwukrotnie mniejsze w porównaniu do stanu wyjściowego (rys. 80b). Mikrotwardość stopu po wyżarzaniu rekrystalizującym jest nieco większa od stanu wyjściowego (rys. 80a), co potwierdza w miarę pełny przebieg procesu rekrystalizacji.



Rys. 80. Zmiany mikrotwardości (a), średniej średnicy ziarna (b), właściwości wytrzymałościowych (c) i plastycznych (d) tytanu technicznego po cyklicznej obróbce wstępnej o różnej liczbie cykli oraz wyżarzaniu rekrystalizującym w temperaturze 1073 K przez 8,0 h

Fig. 80. Changes of microhardness (a), average grain diameter (b), strength properties (c) and plastic properties (d) of technical titanium after cyclical pretreatment of a different cycles number and recrystallizing annealing at a temperature of 1073 K for 8 h

Tabela 13

Warunki cyklicznej obróbki cieplnej i wyżarzania rekrystalizującego oraz uzyskane efekty rozdrobnienia ziarna badanych stopów

		Stop			
		Tytan techniczny	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-2Mo-2Cr-Fe	Ti-5Al-5Mo-5V-Cr-Fe
Warunki cyklu cieplnego	dolna temp., K	293	873	873	873
	górna temp., K	1273	1253	1223	1123
	prędkość nagrzewania, K/s	100,0	1,0	0,1	< 0,1
	ośrodek chłodzący	woda	powietrze		w piecu
	liczba cykli	2	10		
Warunki rekrystalizacji	temperatura wyżarzania, K	1073	1123	1143	1073
	czas wyżarzania, h	3	5		8
	czas wyżarzania do otrzymania struktury stabilnej, h	8	10		>25
Średnia średnica ziarna, μm	wyjściowa	480	500		
	końcowa	84 ± 30	102 ± 24	91 ± 20	66 ± 11

Rozdrobnienie ziarna i połączone z tym rozdrobnienie substruktury wewnątrz ziarn znacznie zmienia właściwości stopu. Przede wszystkim prawie dwukrotnie zwiększają się właściwości plastyczne (rys. 80d), przy jednoczesnym niewielkim, ale znaczącym wzroście właściwości wytrzymałościowych w porównaniu do stanu wyjściowego (rys. 80c). Maksymalne wartości tych stałych materiałowych uzyskano już po dwóch cyklach obróbki wstępnej, czyli dla najmniejszego ziarna stopu.

Podobne efekty wpływu rozdrobnienia ziarna na właściwości otrzymano dla stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe (tab. 14). Również w tym przypadku efekty rozdrobnienia ziarna oddziałują przede wszystkim na właściwości plastyczne (wydłużenie, przewężenie), a więc te najbardziej czułe na zmiany wielkości ziarna. Okazuje się również, że bardzo wrażliwa na zmiany wielkości ziarna jest udarność (tab. 14).

Tabela 14

Wpływ cyklicznej obróbki cieplnej i wyżarzania rekrystalizującego na zmianę właściwości mechanicznych stopu Ti-5Al-5Mo-5V-Cr-Fe

Stan	Wytrzymałość na rozciąganie R_m, MPa	Wydłużenie A_5, %	Przewężenie Z, %	Udarność KCU, kJ/m^2
Wyjściowy	970	7,5	14,1	290
Po obróbce cieplnej	1050	14,0	31,0	560

W podsumowaniu można stwierdzić, że wielokrotne powtarzanie cyklu nagrzewanie↔chłodzenie, przy odpowiednim doborze temperatury zakresu cyklu cieplnego, prędkości nagrzewania i chłodzenia pomiędzy górną i dolną temperaturą cyklu oraz liczby cykli, stwarza warunki do kumulacji efektów zgniotu fazowego w kolejnych cyklach, natomiast konkurencyjne procesy zdrowienia i poligonizacji zostają zminimalizowane. Poziom skumulowanych odkształceń w efekcie końcowym jest na tyle duży, że późniejsze wyżarzanie rekrystalizujące prowadzi do znacznego rozdrobnienia ziarna tytanu i jego stopów (w niektórych przypadkach prawie 8–krotnego). Rozdrobnienie ziarna powoduje znaczną poprawę plastyczności i udarności stopów oraz niewielki wzrost właściwości wytrzymałościowych do poziomu osiągalnego dla stopów o strukturze drobnoziarnistej, otrzymanej w procesie przeróbki plastycznej i wyżarzania rekrystalizującego.

7. WNIOSKI

Na podstawie rozważań teoretycznych, obliczeń analitycznych i wyników przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. W przemianie fazowej $\alpha \leftrightarrow \beta$ tytanu technicznego oraz przemianie $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ dwufazowych stopów tytanu Ti–6Al–4V, Ti–6Al–2Mo–2Cr–Fe i Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe występuje zgniot fazowy. Stopień zgniotu jest bardzo mały podczas chłodzenia i znacznie większy podczas nagrzewania. Zwiększenie współczynnika stabilności fazy β – K_β, zmniejszenie prędkości chłodzenia oraz zwiększenie dyspersji mikrostruktury wyjściowej powoduje wzrost zgniotu fazowego. Każdy stop charakteryzuje inna prędkość nagrzewania, dla której zgniot fazowy osiąga wartości maksymalne, a zwiększenie współczynnika stabilności fazy β powoduje przesunięcie tego maksimum w kierunku mniejszej prędkości nagrzewania.

2. Badania dylatometryczne przeprowadzone w warunkach wielokrotnego cyklu nagrzewanie↔chłodzenie ujawniły, że stopień zgniotu fazowego jest największy w pierwszym cyklu (0,29% dla tytanu technicznego i 0,42% dla stopu Ti–6Al–4V) i maleje z każdym kolejnym cyklem cieplnym.

3. Analityczne określenie odkształcenia sieci fazy α i β podczas przemiany $\alpha \leftrightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ w stopach tytanu wykazało ich anizotropowość i duże zróżnicowanie zarówno wartości, jak i znaku w zależności od systemu odkształcenia i zawartości fazy β w stopie. Rejestrowane dylatometrycznie odkształcenie zewnętrzne jest wypadkową udziału poszczególnych systemów odkształcenia w mikrostrukturze stopu po zakończeniu przemiany.

4. Przemiany fazowe $\alpha \rightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ podczas nagrzewania stopów tytanu mają charakter dyfuzyjny. Przyjęty fizyczny model dyfuzyjnej przemiany fazowej wykazał bardzo dobrą zgodność obliczeń teoretycznych z danymi eksperymentalnymi. Pozwolił na analizę oddziaływania składu chemicznego, mikrostruktury wyjściowej stopów i prędkości nagrzewania na kinetykę przemiany, skład fazowy, rozdział pierwiastków stopowych pomiędzy poszczególne fazy, a także wartości stałych sieciowych i objętości właściwych faz oraz wielkość zgniotu fazowego i naprężeń podczas przemiany.

5. Rozdrabnianie ziarna tytanu i jego stopów bez udziału odkształcenia zewnętrznego, ale z wykorzystaniem efektów przemian fazowych, wymaga zastosowania dwuetapowej obróbki cieplnej: obróbki wstępnej – cykliczne nagrzewanie↔chłodzenie w celu otrzymania maksymalnego zdefektowania struktury poprzez kumulację skutków zgniotu fazowego w kolejnych cyklach i wyżarzania rekrystalizującego.

6. Tworzenie defektów struktury krystalicznej w procesie cyklicznej obróbki cieplnej jest wynikiem relaksacji naprężeń wewnętrznych, powstających w trakcie przemiany $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ i późniejszego chłodzenia. Ma charakter akomodacyjny, wywołany różnicą objętości właściwej faz i współczynników ich rozszerzalności cieplnej. Lokalizacja i sposób relaksacji tych naprężeń zależą od składu chemicznego i fazowego stopu, temperatury zakresu cyklu cieplnego oraz prędkości nagrzewania i chłodzenia. Relaksacja naprężeń odbywa się w mikroobjętościach stanowiących fazy o najmniejszej wytrzymałości. W badanych stopach tytanu jest to najczęściej faza α, a uprzywilejowanym sposobem relaksacji naprężeń jest bliźniakowanie. Relaksacja naprężeń w fazie β odbywa się głównie poprzez poślizg – powodując wzrost gęstości dyslokacji i jest możliwa, gdy relaksacja naprężeń w fazie α będzie utrudniona wskutek umocnienia jej przez pierwiastki stopowe.

7. W stopach o małej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β ($K_\beta < 1{,}0$) wszelkie zmiany zdefektowania odbywają się przy niezmienionym składzie fazowym i są wynikiem relaksacji naprężeń początkowo w fazie α poprzez bliźniakowanie i następnie poprzez poślizg w obu fazach α i β. Natomiast w stopach o dużej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β ($K_\beta > 1{,}0$) zmiana składu fazowego, szczególnie w początkowych cyklach, jest znaczna i stanowi siłę napędową procesu zdefektowania struktury, a poślizg jest dominującym sposobem relaksacji naprężeń w obu fazach od samego początku.

8. Zjawisko kumulacji skutków zgniotu fazowego występuje do pewnej liczby cykli, następnie dominują procesy zdrowienia i poligonizacji. Procesy zdrowienia i poligonizacji występują tym wcześniej, im mniejsza jest zawartość pierwiastków stabilizujących fazę β w stopie.

9. Największe zdefektowanie struktury tytanu technicznego otrzymano po dwóch cyklach szybkiego nagrzewania ciągłego z prędkością ok. 100,0 K/s do temperatury o (20–50) K wyższej od temperatury końca przemiany $\alpha \rightarrow \beta$ i chłodzenia w wodzie. W tym przypadku zdefektowanie struktury jest skutkiem relaksacji naprężeń cieplnych związanych z szybkim nagrzewaniem i chłodzeniem.

10. Największe zdefektowanie struktury stopów ($\alpha+\beta$) uzyskano po 10 cyklach obróbki cieplnej o zróżnicowanej prędkości nagrzewania i chłodzenia w zależności od zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w zakresie temperatury,

którego górną wartość stanowi temperatura o (20–50) K niższa od temperatury końca przemiany $\alpha+\beta\rightarrow\beta$, a dolną wartość temperatury o (20–50) K niższa od temperatury końca przemiany $\beta\rightarrow\alpha+\beta$. Dla stopów o małej zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β ($K_\beta < 1{,}0$) największe zdefektowanie otrzymano przy prędkości nagrzewania w zakresie (0,1–1,0 K/s) i chłodzeniu w powietrzu. Natomiast dla stopów o większej zawartości pierwiastków stopowych otrzymanie największego zdefektowania wymagało zastosowania mniejszej prędkości nagrzewania (ok. 0,1 K/s) i mniejszej prędkości chłodzenia (w piecu o dolnej temperaturze cyklu). W tym przypadku źródłem zdefektowania struktury jest przede wszystkim zgniot fazowy, a w znacznie mniejszym stopniu relaksacja naprężeń cieplnych.

11. Warunkiem rozdrobnienia ziarna tytanu i jego stopów w procesie obróbki cieplnej jest duże zdefektowanie dyslokacyjne obszarów fazy α w tytanie technicznym lub obszarów fazy β w stopach dwufazowych w procesie cyklicznej obróbki cieplnej i wyżarzanie rekrystalizujące w zakresie temperatury występowania faz α lub ($\alpha+\beta$) w czasie znacznie dłuższym od standardowego wyżarzania międzyoperacyjnego podczas przeróbki plastycznej.

12. Zastosowanie cyklicznej obróbki wstępnej i wyżarzania rekrystalizującego powoduje ponad 5–krotne zmniejszenie średniej średnicy ziarna tytanu technicznego (z 480 do 84 μm) i ponad (5–8)–krotne zmniejszenie średniej średnicy ziarna stopów dwufazowych (z 500 do 102 μm dla stopu Ti–6Al–4V i z 500 do 66 μm dla stopu Ti–5Al–5Mo–5V–Cr–Fe). Efekt rozdrobnienia wzrasta ze zwiększaniem zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β i stopnia wyjściowego zdefektowania struktury po cyklicznej obróbce wstępnej.

13. Rozdrobnienie ziarna fazy α w tytanie technicznym oraz pierwotnej fazy β w stopach dwufazowych ($\alpha+\beta$) prowadzi do poprawy wskaźników plastyczności, udarności oraz wytrzymałości jedno- i dwufazowych stopów tytanu do poziomu osiągalnego dla stopów o mikrostrukturze drobnoziarnistej, otrzymanej w wyniku przeróbki plastycznej i wyżarzania rekrystalizującego.

14. Przeprowadzone badania potwierdziły tezę rozprawy, że przebieg przemiany fazowej w gruboziarnistych stopach tytanu w warunkach wielokrotnego cyklu nagrzewanie↔chłodzenie powinien prowadzić do kumulacji zdefektowania struktury, wywołanego zgniotem fazowym oraz naprężeniami cieplnymi i strukturalnymi, które musi osiągnąć taki poziom, aby w trakcie późniejszego wyżarzania rekrystalizującego doprowadzić do rozdrobnienia ziarna.

LITERATURA

1. Zwicker U.: Titan und Titanlegierungen, Springer-Verlag, Berlin 1974.
2. Glazunov S. G.: Konstrukcionnyje titanovyje splavy, Metallurgia, Moskwa 1974.
3. Glazunov S. G.: Primienienie titana v narodnom choziaystvie, CNII-cvetmet, Moskwa 1970.
4. Kapyrin G. I.: Titanovye splavy v maszinostroyenii, Maszinostroyenie, Leningrad 1977.
5. Kaczyński J.: Tytan, WNT, Warszawa 1961.
6. Bylica A., Sieniawski J.: Tytan i jego stopy, PWN, Warszawa 1985.
7. Boyer R. R.: Materials Science & Engineering A, vol. 213, nr 1-2, 1996, s. 103.
8. Szkliniarz W.: Sprawozdanie z pracy wykonanej dla firmy TITAMET, Katowice 1997, nie publikowane.
9. Jago G., Ferriere G., Bechet J., Bathias C.: Revue de Metallurgie, vol. 93, nr 9, 1996, s. 1093.
10. Popov A. A.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 37, nr 10, 1995, s. 21.
11. Nosowa G. I.: Fazovyje prevraszczenia v splavach titana, Metallurgia, Moskwa 1968.
12. Collings E. W.: The physical metallurgy of titanium alloys, ASM 1984.
13. Sieniawski J.: Przemiany fazowe i ocena możliwości kształtowania struktury w wieloskładnikowych stopach tytanu z zawartością Al, Mo, V i Cr, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, z. 10, 1985.
14. Korshunov A. A., Enikeev F. U., Mazurski M. I., Salishchev G. A., Dmitriev O. V., Muravlev A. V., Chistyakov P. V.: Journal of Materials Science, vol. 31, nr 17, 1996, s. 4635.
15. Robertson D. G., McShane H. B.: Materials Science & Technology, vol. 13, nr 7, 1997, s. 575.
16. Moiseev V. N., Zakharov Yu. I., Kirillov Yu. G., Dolzhanskii Yu. M., Danilina T. G.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 32, nr 3, 1990, s. 46.
17. Kaibyshev O. A., Lutfullin R. Ya., Salishchev G. A.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 66, nr 5, 1988, s. 966.
18. Gordienko A. I., Dymovskii A. S., Kozina I. Yu, Novik P. S.: Izvestiya AN BSSR: ser. fizyko-techn. nauk, nr 1, 1991, s. 45.
19. Sadovski V. D., Bogatsheva T. N., Smirnov L. W.: Fizika Metallov Metallovedenie, v. 10, nr 3, 1960, s. 397.
20. Helbert A. L., Feaugas X.: Scripta Materialia, vol. 36, nr 9, 1997, s. 1067.
21. McKelvie J., MacKenzie PM., McDonach A., Walker C. A.: Experimental Mechanics, vol. 33, nr 4, 1993, s. 320.
22. Makino T., Igarashi K., Furuhara T., Maki T.: Proceedings of an International Conference on Solid-Solid Phase Transformations., TMS - Miner. Metals & Mater. Soc. 1994, s. 207, Warrendale, PA, USA.

23. Mal'tsev M. V., Petrikova N. V.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 32, nr 3, 1990, s. 49.
24. Shah A. K., Kulkarni G. J., Gopinathan V., Krishnan R.: Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 32, nr 9, 1995, s. 1353.
25. Aleksandrova G. V., Ermolova M. I., Zhebyneva N. F.: Fizika Metallov i Metallovedenie, vol. 62, nr 4, 1986, s. 815.
26. Vulf B. K.: Termicheskaya obrabotka titanovych splavov, Metallurgia, Moskwa 1969.
27. Mukherjee K., Kato M.: Journal de Physique (Paris), Colloque, vol. 43, nr C-4, 1982, s. 297.
28. Lokszin F. L.: Osobiennosti fazovych prevraszchenii v titanovych splavach, Nauka, Moskwa 1972.
29. Hammond C.: Scripta Metallurgica, vol. 6, nr 7, 1972, s. 569.
30. Ivasishin O. M., Kosenko N. S., Shevchenko S. V.: Editions de Physique. Journal de Physique IV, vol. 5, nr C8, pt.2, 1995, s. 1017.
31. Grujicic M., Narayan C. P.: Materials Science & Engineering A, vol. A151, nr 2, 1992, s. 217.
32. L'vova E. A., Cheremnyk V. G.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 63, nr 3, 1987, s. 525.
33. Sukedai E., Hashimoto H., Hida M., Mabuchi H.: Materials Science & Technology, vol. 8, nr 1, 1992, s. 3.
34. Sukedai E., Liu W., Awaji M., Horiuchi T.: Ultramicroscopy, vol. 54, nr 2-4, June 1994, s. 192.
35. Bagariacki J. A.: Fizika Metallov Metallovedenie, 1962, nr 3, s. 415.
36. Dobromyslov A. V., Dolgikh G. V., Martem'yanov A. N.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 81, nr 2, 1996.
37. Kolachev B. A., Ilin A. A., Ryndenkov D. V.: Metally, nr 1, 1997, s. 136.
38. Froes F. H., Bomberger H. B.: Journal of Metals, vol. 37, nr 7, 1985, s. 28.
39. Aleksandrov V. K. i inni: Polufabrikaty iz titanovych splavov, Metallurgia, Moskwa 1979.
40. Borisova E. A. i inni: Metallografia titanovych splavov, Metallurgia, Moskwa 1980.
41. Popov A. A.,Drozdova N. A.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 84, nr 4, 1997.
42. Guskova E. I.: Titanovye splavy dla novoy techniki, Nauka, Moskwa 1968.
43. Ohmori Y., Natsui H., Nakai K.: Materials Transactions JIM, vol. 39, nr 1, 1998, s. 49.
44. Szkliniarz W.: Mat. VII Seminarium Naukowego „Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", Katowice 1999, s. 311.
45. Burgers W. G.: Physica 1, nr 7, 1934, s. 561.
46. Newkirk J. B., Geisler A. H.: Acta Metallurgica, nr 3, 1953, s. 370.
47. Suri S., Viswanathan G. B., Neeraj T., Hou D-H., Mills M. J.: Acta Materialia, vol. 47, nr 3, 1999, s. 1019.
48. Moustahfid H., Gey N., Humbert M., Philise M.J.: Metallurgical & Materials Transactions A, vol. 28A, nr 1, 1997, s. 51.
49. Favstov Yu. K.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 40, nr 5, 1998, s. 29.
50. Blank V. D., Kulnitskiy B. A.: Scripta Materialia, vol. 37, nr 3, 1997, s. 373.

51. Davis R., Flower H. M., West D. R. F.: Journal of Materials Science, vol. 14, nr 3, 1979, s. 712.
52. Mirzaev D. A., Schastlivtsev V. M., Elkina O. A., Ul'yanov V. G.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 81, nr 5, 1996.
53. Grosman F., Sieniawski J.: Archives of Metallurgy, vol. 38, nr 1, 1993, s. 61.
54. Gridnev V. N., Ivashishin O. M., Markovskii P. E.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 27, nr 1, 1985, s. 31.
55. Szkliniarz W.: Inżynieria Materiałowa, nr 6, 1990, s. 152.
56. Szkliniarz W.: Inżynieria Materiałowa, nr 4-5, 1992, s. 99.
57. Moustanfid H., Gray N., Humbert M.: Metallurgical Transactions A, nr 28, 1997, s. 51.
58. Gordienko A. I.: Izvestiya AN BSSR: ser. fizyko-techn. nauk, 1982, nr 4, s. 63.
59. Ivasishin O. M., Flower H. M.: Journal of Materials Science, vol. 21, nr 7, 1986, s. 2519.
60. Ivasishin O. M.: Proceedings of the Sixth World Conference on Titanium, Cannes, 1988, 3, s.1535.
61. Fujiwara H., Ameyama K.: Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 63, nr 2, 1999, s. 187.
62. Furuhara T., Dalley A. M., Aaronson H. I.: Scripta Metallurgica, vol. 22, nr 9, 1988, s. 1509.
63. Nemirovskii Yu. R.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 86, nr 1, 1998.
64. Litvinov V. S., Popov A. A., Elkina O. A., Litvinov A. V.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 83, nr 5, 1997.
65. Babareko A. A.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 60, nr 3, 1985, s. 571.
66. Trenogina T. L., Ulianov V. G., Vozilkin V. A., Saynina S. I., Lerinman P. M.: Fizika Metallov Metallovedenie, nr 3, 1984, s. 570.
67. Fan Z.: Materials Science & Technology, vol. 10, nr 12, 1994, s. 1021.
68. Fan Z.: Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 31, nr 11, 1994, s. 1519.
69. Hirth J. P., Nixon T., Pond R. C.: Boundaries and Interfaces in Materials: David A. Smith Symposium. Proceedings of the Memorial Symposium Held at the 1997 TMS Fall Meeting. TMS. 1998, s. 63, Warrendale, PA, USA.
70. Singh A. K., Ramachandra C., Tavafoghi M., Singh V.: Journal of Materials Science Letters, vol. 12, nr 10, 1993, s. 69.
71. Furuhara T., Nakamori H., Maki T.: Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 56, nr 9, 1992, s. 1020.
72. Bodyako M. N., Elagina L. A., Gordienko A. I., Ivashko V. V.: Technologia legkich splavov, nr 2, 1977, s. 30.
73. Dobatkin V. I. i inni: Slitki titanovych splavov, Metallurgia, Moskwa 1966.
74. Dobatkin V. I. i inni: Plavka i litie titanovych splavov, Metallurgia, Moskwa 1978.
75. Fan Z., Miodownik A. P., Chandrasekaran L., Ward-Close C. M.: Journal of Materials Science, vol. 30, nr 7, 1995, s. 1653.
76. Suryanarayana C., Froes F. H., Rowe R. G.: International Materials Reviews, vol. 36, nr 3, 1991, s. 85.
77. Seshadri R., Krishna Rao R. V., Krishnan R.V., Mallya R. M.: Journal of Materials Science, vol. 23, nr 5, 1988, s. 1637.

78. Szkliniarz W., Tryba T. i inni: Konf. Nauk. MR-I-22: Materiały na urządzenia energetyczne i technologiczne pracujące w podwyższonych temperaturach, Katowice-Kozubnik 1980, s. 259.
79. Paige J. I.: Report of Investigations - United States, Bureau of Mines, 1988, nr 9211, s. 10.
80. Sundaresan S., Janaki Ram G. D., Madhusudhan Reddy G.: Materials Science & Engineering, vol. A262, nr 1-2, 1999, s. 88.
81. Feng C. R., Michel D. J., Crowe C. R.: Scripta Metallurgica, vol. 23, nr 10, 1989, s. 1707.
82. Valencia J. J., McCullough C., Levi C. G., Mehrabian R.: Acta Metallurgica, 1989, vol. 37, nr 9, s. 2517.
83. Moiseev V. N., Sysoeva N. V., Polyakova I. G.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 40, nr 3, 1998, s. 18.
84. Kutsova V. Z., Belokurov D. E.: Metallofizika, vol. 17, nr 3, March 1995, s. 46.
85. Khorev A. I.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 21, nr 12, 1979, s. 29.
86. Babareko A. A., Egiz I. V., Khorev M. A.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 35, nr 2, 1993, s. 37.
87. Galeev R. M., Valiakhmetov O. R., Salishchev G. A.: Izvestiya AN SSSR: Metally, nr 4, 1990, s. 97.
88. Mecking H., Dunst D.: Materials Science & Engineering A, vol. A175, nr 1-2, 1994, s. 55.
89. Salishchev G. A., Lutfullin R. Ya., Mazurskii M. I.: Izvestiya AN SSSR: Metally, nr 3, 1990, s. 113.
90. Kaibyshev O. A., Lutfullin R. Ya., Salishchev G. A.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 59, nr 3, 1985, s. 578.
91. Sieniawski J., Kubiak K.: Proc. Conf. „ICAM'97", Strasbourg, 16-20.06.1997, s. 365.
92. Grosman F., Szkliniarz W., Hadasik E.: Inżynieria Materiałowa, nr 4-5, 1984, s. 119.
93. Billy J., Karel V.: Kovove Materialy-Metallic Materials, vol. 25, nr 2, 1987, s. 201.
94. Naka S., Kubin L. P., Perrier C.: Philosophical Magazine A, vol. 63, nr 5, 1991, s. 1035.
95. Popov N. N., Ivanov A. G., Morozov S. A.: Problemy Prochnosti, vol. 18, nr 8, 1986, s. 45.
96. Gierek A., Szkliniarz W. i inni: Mechanik nr 10, 1979.
97. Boyer R. R., Lutjering G.: Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing. Proceedings of an International Symposium held at 125th TMS Annual Meeting TMS, 1996, s. 349, Warrendale, PA, USA.
98. Szkliniarz W. i inni: Inżynieria Materiałowa, nr 1-2, 1981, s. 17.
99. Szkliniarz W.: Kształtowanie struktury i własności dwufazowych gruboziarnistych stopów tytanu w procesach obróbki cieplnej, praca doktorska, Katowice 1984.
100. Sieniawski J., Filip R., Kubiak K., Szkliniarz W.: Proc. The 9th World Conference on Titanium, Sant-Petersburg (Russia), 1999, s. 3.
101. Johnson C. H., Richter S. K., Hamilton C. H., Hoyt J. J.: Acta Materialia, vol. 47, nr 1, 1998, s. 23.

102. Semiatin S. L., Soper J. C., Sukonnik I. M.: Acta Materialia, vol. 44, nr 5, 1996, s. 1979.
103. Semiatin S. L., Soper J. C., Sukonnik I. M.: Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 30, nr 7, 1994, s. 951.
104. Gordienko A. I., Dymovskii A. S., Kozina I. Yu.: Izvestiya AN BSSR: ser. fizyko-techn. nauk, nr 4, 1988, s. 25.
105. Gridnev V. N., Ivasishin O. M., Oshkaderov S. P.: Fiziczeske osnovy skorostnovo termouprochnienia titanovych splavov, Naukova Dumka, Kiev, 1986.
106. Ivasishin O. M., Lutjering G.: Materials Science & Engineering A, vol. A168, nr 1, 1993, s. 23.
107. Il'in A. A., Kollerov M. Yu., Zasypkin V. V., Maistrov V. M.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 28, nr 1, 1986, s. 52.
108. Szkliniarz W., Smołka G.: Journal of Materials Processing Technology, v. 53, 1995, s. 413.
109. Szkliniarz W.: Oddziaływanie odkształceń sieciowych i zgniotu fazowego w procesach obróbki cieplnej, umocnienia i dekohezji metali i stopów o sieci heksagonalnej, Sprawozdanie z projektu badawczego KBN nr 3 P407 009 06, Katowice 1994 - 1996, nie publikowane.
110. Mazurskii M. I., Salishchev G. A.: Izvestiya AN SSSR: Metally, nr 6, 1990, s. 83.
111. Novikov I. I., Portnoi V. K., Anikanov N. L., Akmulin I. A., Lekh G. I.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 68, nr 1, 1989, s. 156.
112. Syutkin N. N., Vyatkin N. N.: Fizika Metallov Metallovedenie, nr 3, 1971, s. 515.
113. Spreadborough J., Christian J. W.: Proc. Phys. Soc, v. 74, 1959, s. 609.
114. Minc P. S.: Titan i jego splavy, Metallurgia, Moscov 1964.
115. English J. J., Powell G. W.: Transaction of the Metallurgical Society of AIME, v. 236, 1966, s. 1467.
116. Geng Hongbin, He Shiyu, Lei Tingquan: Chinese Journal of Nonferrous Metals, vol. 7, nr 3, 1997, s. 99.
117. Luquiau D., Feaugas X., Clavel M.: Materials Science & Engineering A, vol. A224, nr 1-2, 1997, s. 146.
118. Underwood E. E.: Quantitative Stereology, Addison Wesley, Massachusetts 1970.
119. Luquiau D., Feaugas X., Clavel M., Campagnac MH.: Revue de Metallurgie, vol. 93, nr 9, 1996, s. 1111.
120. Lyasotskaya V. S., Ravdonikas N. Yu., Lebedev I. A.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 27, nr 12, 1985, s. 41.
121. Lyasotskaya V. S., Lyasotskii I. V., Feoktistova E. K., Maleeva N. V.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 25, nr 11, 1983, s. 54.
122. Ibaraki Y., Sasaki T.: Titanium and Titanium Alloys. Scientific and Technological Aspects. Proceedings of the Third International Conference on Titanium. Plenum, vol. 3, 1982, s. 2061, New York, USA.
123. Bokshtein S. Z., Zyulina N. P., Mirskii L. M., Markovich O. V., Prokhodtseva L. V.: Izvestiya AN SSSR: Metally, nr 6, 1978, s. 200.
124. Roliński E.: Surface Engineering, vol. 2, nr 1, 1986, s. 35.
125. Lasockaya V. S., Ravdonikas N. J., Lebedev I. A.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, 1985, nr 12, s. 41.

126. Rudenko A. G., Maslakova T. M.: Izvestiya AN SSSR: Metally, nr 1, 1983, s. 93.
127. Mahajan S. W., Venkataraman G., Mallik A. K.: Metallography, vol. 6, nr 4, 1973, s. 337.
128. Geng Hongbin, He Shiyu, Lei Tingquan: Acta Metallurgica Sinica, vol. 32, nr 1, 1996, s. 51.
129. Petrzhik M. I., Fedotov S. G., Kovneristyi Yu. K., Zhebyneva N. F.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 34, nr 3, 1992, s. 25.
130. Bokshtein S. Z., Zakharov Yu. I., Zyulina N. P., Markovich O. V.: Fizika Metallov Metallovedenie, nr 9, 1991, s. 155.
131. Tikhonov L. V., Gontareva R. G., Bazelyuk G. Ya., Tarasenko L. V.: Problemy Prochnosti, vol. 22, nr 10, 1990, s. 47.
132. Gridnev V. N., Ivasishin O. M., Svechnikov V. L.: Izvestiya AN SSSR: Metally, nr 3, 1984, s. 136.
133. Skryabin D. A., Adamesku R. A.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 60, nr 5, 1985, s. 955.
134. Larikov L. N., Mazanko V. F., Stetsenko I. V., Fal'chenko V. M., Yurchenko YuF.: Izvestiya AN SSSR: Metally, nr 5, 1980, s. 218.
135. Ibaraki Y., Sasaki T.: Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 43, nr 9, 1979, s. 845.
136. Anufriev V. P., Bogatshev I. N., Veksler J. G.: Izvestiya WUZ Cvetnaja Metallurgia, nr 2, 1980, s. 114.
137. Parshin A. M., Shevelkov V. V.: Izvestiya WUZ Cvetnaja Metallurgia, nr 3, 1989, s. 104.
138. Lasockaya V. S., Kulikov F. R., Kirillov J. G., Lebedev I. A.: Svarnoye Proizvodstvo, nr 5, 1983, s. 15.
139. Lasockaya V. S., Lasocki I. V., Feoktistova E. K., Maleyeva I. V.: Metallovedenie Termicheskaya Obrabotka Metallov, nr 11, 1983, s. 54.
140. Szkliniarz W.: Inżynieria Materiałowa, nr 3-4, 1999, s. 118.
141. Szkliniarz W., Dytkowicz A.: Proc. of Int. Conference - 9th Symposium on Metallography, Stara Lesna (Słowacja) 1995, s. 543.
142. Szkliniarz W., Maciejny A., Grosman F.: Mat. XII Konferencji Metaloznawczej, Katowice-Kozubnik 1987.
143. Szkliniarz W., Maciejny A.: Mat. VII Konf. Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Kraków-Krynica 1989.
144. Baranov A. A.: MetallovedenieTermicheskaya Obrabotka Metallov, nr 12, 1984, s. 2.
145. Bokshtein S. Z., Mirskii L. M., Zyulina N. P., Markovich O. V., Liutcay A.V.: Izvestiya AN SSSR: Metally, nr 3, 1976, s. 118.
146. Zherebtsov S. V., Galeev R. M., Salishchev G. A., Myshlyaev M. M.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 87, nr 4, 1999, s. 66.
147. Brun M. J.: Metallovedenie Termicheskaya Obrabotka Metallov, nr 7, 1986, s. 52.
148. Szkliniarz W., Tryba T. i inni: Konf. Nauk. MR-I-22: Materiały na urządzenia energetyczne i technologiczne pracujące w podwyższonych temperaturach, Katowice-Kozubnik 1980, s. 275.
149. Szkliniarz W., Maciejny A., Grosman F.: Mat. XII Konf. Metaloznawczej, Katowice-Kozubnik 1987.

150. Plaza L. M., Irisarri A. M., Gil-Negrete A.: Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 24, nr 9, 1990, s. 1765.
151. Grewal G., Ankem S. : Metallurgical Transactions A, vol. 21A, nr 6, 1990, s. 1645.
152. Novikov I. I., Mordukhovich A. M., Betsofen S. Ya., Kuvshinov G. A.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 59, nr 4, 1985, s. 828.
153. Zhang Fan, Zhang Baochang, He Ming, Wang Zongzhen, Xue Zhixiang, Wang: Acta Metallurgica Sinica, vol. 23, nr 5, 1987, s. 362.
154. Scardi P., Leoni M., Tesi B., Gianoglio C., Bacci T.: Surface Engineering, vol. 14, nr 6, 1998, s. 513.
155. Szkliniarz W.: Konf. Naukowo-Techn.: Nowości i postęp techniczny w inżynierii materiałowej, Ostrawa 1994.
156. Szkliniarz W.: Mat. VI Seminarium Naukowego „Nowe technologie i materiały w metalurgii i inżynierii materiałowej", Katowice 1998, s. 180.
157. Szkliniarz W., Grosman F.: Plenum Press Sixth World Conference on Titanium, 1988, Cannes-France.
158. Baulin A. V., Smirnov A. M.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 35, nr 2, 1993, s. 33.
159. Majdic M., Ziegler G.: Zeitschrift fur Metallkunde, vol. 65, nr 3, 1974, s. 173.
160. Turchaninova G. V., Adamesku R. A., Shishmakov A. S., Litovskikh M. O.: Izvestiya AN SSSR: Metally, nr 2, 1987, s. 93.
161. Iswaran C. V., Dehoff R. T.: Metallurgical Transactions A, vol. 11A, nr 7, 1980, s. 1229.
162. Gridnev V. N., Volosevich P. Yu., Ivasishin O. M., Oshkaderov S. P., Spektor Ya. I.: Metallofizika, nr 72, 1978, s. 54.
163. Bodyako M. N., Gordienko A. I., Ivashko V. V.: Izvestiya AN BSSR: ser. fizyko-techn. nauk, nr 1, 1982, s. 27.
164. Bodyako M. N., Gordienko A. I., Ivashko V. V.: Izvestiya AN BSSR: ser. fizyko-techn. nauk, nr 2, 1981, s. 1.
165. Kobayashi T., Niinomi M., Inagaki I.: Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, vol. 75, nr 3, 1989, s. 537.
166. Il'in A. A., Mamonov A. M., Kollerov M. Yu.: Journal of Advanced Materials, vol. 3, nr 1, 1996, s. 5.
167. Murzinova M. A., Mazurski M. I., Salishchev G. A., Afonichev D. D.: International Journal of Hydrogen Energy, vol. 22, nr 2-3, 1997, s. 201.
168. Yoshimura H.: International Journal of Hydrogen Energy, vol. 22, nr 2-3, 1997, s. 145.
169. Mazurskii M. I., Murzinova M. A., Salishchev G. A., Afonichev D. D.: Metally, nr 6, 1995, s. 83.
170. Mal'kov A. V., Nizkin I. D., Shevchenko V. V.: Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov, vol. 27, nr 1, 1991, s. 109.
171. Yoshimura H., Kimura K., Hayashi M., Ishii M., Takamura J.: Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 54, nr 11, s. 1295.
172. Muneki S., Kawabe Y., Takahashi J.: Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 57, nr 3, 1993, s. 268.
173. Mironov S. Yu., Malysheva S. P., Galeev R. M., Salishchev G. A., Myshlyaev M. M.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 87, nr 3, 1999, s. 80.

174. Muneki S., Kawabe Y., Kainuma T., Takahashi J.: Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 55, nr 2, 1991, s. 158.
175. Inaba T., Ameyama K., Tokizane M.: Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 54, nr 8, 1990, s. 853.
176. Pertsovksii N. Z., Brun M. Ya., Semenova N. M.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 24, nr 12, 1982, s. 45.
177. Anisimova L. I., Popov A. A.: Metallovedenie Termicheskaya Obrabotka Metallov, nr 12, 1985, s. 45.
178. Borisova E. A., Kirichenko N. I., Ermolova M. I.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 28, nr 1, 1986, s. 50.
179. Mora L., Quesne C., Penelle R.: Journal of Materials Research, vol. 11, nr 1, 1996, s. 89.
180. Mora L., Quesne C., Haut C., Servant C., Penelle R.: Journal of Materials Research, vol. 11, nr 1, 1996, s. 81.
181. Duck Hee Lee, Soo Woo Nam, Seung Joo Choe: Scripta Materialia, vol. 40, nr 3, 1999, s. 265.
182. Huang X., Cuddy J., Goel N., Richards NL.: Journal of Materials Engineering & Performance, vol. 3, nr 4, 1994, s. 560.
183. Damkroger B. K., Edwards G. R., Rath B. B.: Metallurgical Transactions A, vol. 18A, nr 3, 1987, s. 483.
184. Sieniawski J.: Kryteria i sposoby oceny materiałów na elementy lotniczych silników turbinowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1995.
185. Szkliniarz W., Grosman F.: Prace II Konf. Stereologii, Rudy Raciborskie 1986.
186. Kaibyshev O. A., Galeev R. M., Salishchev G. A.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 57, nr 4, 1984, s. 788.
187. Yoder G. R., Eylon D.: Metallurgical Transactions A, vol. 10A, nr 11, 1979, s. 1808.
188. York J. M., McMullen W. D.: Metal Science, February 1983, s. 83.
189. Brun M. Ya., Shakhanova G. V., Soldatenko I. V.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 28, nr 7, 1986, s. 52.
190. Breslauer E., Rosen A.: Materials Science & Technology, vol. 7, nr 5, 1991, s. 441.
191. Ivasishin O. M., Markovsky P. E.: Materials Science & Engineering, A196, 1996, s. 65.
192. Sieniawski J.: Postępy Technologii Maszyn i Urządzeń, vol. 19/4, 1995, s .63.
193. Sieniawski J., Filip R., Ziaja W.: Proc. Conf. „ICAM'97", Strasbourg, 16-20.06.1997, s. 361.
194. Szkliniarz W., Chrapoński J.: Sixth International Conference on Stereology and Image Analysis in Materials Science, Kraków 2000, w druku.
195. Ninomi M., Kobayashi T., Inagaki I., Thompson A.W.: Metallurgical Transactions A, vol. 21A, 1990, s. 1736.
196. Pertsovskii N. Z., Brun M. Ya., Shakhanova G. V.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 30, nr 5, 1970, s. 1047.
197. Kubiak K., Ziaja W., Sieniawski J.: Inżynieria Materiałowa, nr 3, 1998.
198. Horiya T., Kishi T.: Metallurgical & Materials Transactions A, vol. 29A, nr 3, 1998, s. 781.

199. Roudier P., Francois D.: Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, vol. 19, nr 11, 1996, s. 1317.
200. Niinomi M., Kobayashi T.: Materials Science & Engineering A, vol. 213, nr 1-2, 1996, s. 16.
201. Akmoulin I. A., Niinomi M., Kobayashi T.: Metallurgical & Materials Transactions A, vol. 25A, nr 8, 1994, s. 1655.
202. Fan Z., Miodownik A. P.: Journal of Materials Science Letters, vol. 12, nr 21, 1993, s. 1665.
203. Niinomi M., Inagaki I., Kobayashi T.: Materials Science & Technology, vol. 4, nr 9, 1988, s. 803.
204. Pertsovskii N. Z., Brun M. Ya., Golubeva E. M., Mozolevskaya O. A.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 65, nr 4, 1988, s. 816.
205. Chan K. S., Koss D. A.: Materials Science & Engineering, vol. 43, nr 2, 1980, s. 177.
206. Ivanov A. S., Tomsinskii V. S., Patrushev E. P.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 20, nr 5, 1978, s. 67.
207. Solonina O. P.: Zaroprochnyje titanovyje splavy, Metallurgia, Moskwa 1976.
208. Dubey S., Soboyejo A. B. O., Soboyejo W. O.: Acta Materialia, vol. 45, nr 7, 1997, s. 2777.
209. Sheng-Hui Wang., Muller C.: Journal of Materials Science, vol. 33, nr 18, 1998, s. 4509.
210. Tokaji K., Bian J. C., Ogawa T., Nakajima M.: Materials Science & Engineering A, vol. 213, nr 1-2, 1996, s. 86.
211. Beranger A. S., Feaugas X., Clavel M.: Materials Science & Engineering A, vol. A172, nr 1-2, 1993, s. 31.
212. Chesnutt J. C., Thompson A. W., Williams J. C.: Strength of Materials. Fundamental Physical Aspects of the Strength of Crystalline Materials. ICSMA 10. Proceedings of the 10th International Conference. Japan Inst. Metals. 1994, s. 536, Sendai, Japan.
213. Niinomi M., Kobayashi T. Sasaki N.: Materials Science & Engineering, vol. 100, 1988, s. 45.
214. Yoder G. R., Cooley L. A., Crooker T. W.: Engineering Fracture Mechanics, vol. 11, nr 4, 1979, s. 805.
215. Filip R., Sieniawski J.: Inżynieria Materiałowa, 16/2, 1995, s. 42.
216. Margolin H., Mahayan Y.: Metallurgical Transactions A, vol. 9A, 1978, s. 781.
217. Ivasishin O. M., Markovskii P. E., Oshkaderov S. P.: Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, vol. 32, nr 1, 1990, s. 32.
218. Spurling R. A.: Metallurgical Transactions A, vol. 6A, nr 8, 1975, s. 1660.
219. Ham R. K.: Philosophical Magazine, no 6, 1961, s. 1183.
220. Kolachev B. A., Abrosimov N. A.: Zavodskaya Laboratoriya, vol. 52, nr 8, 1986, s. 41.
221. Szkliniarz W., Dytkowicz A.: Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej, Hutnictwo, z. 20, 1980.
222. Szumer A.: Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej, WNT, Warszawa 1994.
223. Postnikov V. S.: Relaksacionnyje javlenia v metallach i splavach, Metallurgizdat, Moskwa 1960.
224. Dryzek J.: Wstęp do spektroskopii anihilacji pozytonów w ciele stałym, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1997.

225. Schaefer H. E.: Physics State Solid A102, 1987, s. 47.
226. Szkliniarz W., Chrapoński J.: Inżynieria Materiałowa, nr 5, 1989, s. 120.
227. Zener C.: Journal of Aplied Physics, vol. 20, 1949, s. 950.
228. Aaron H. B., Fainstein D., Kotler G. R.: Journal of Applied Physics, 1970, vol. 41, nr 11, s. 4404.
229. Gordienko A. I., Ivashko V. V., Bushik S. V.: Izvestiya AN BSSR: ser. fizyko-techn. nauk, nr 1, 1988, s. 8.
230. Grewal G., Ankem S.: Metallurgical Transactions A, vol. 20A, nr 1, 1989, s. 39.
231. Gschneidner K. A., Vineyard G. H.: Journal of Applied Physics, vol. 33, nr 12, 1962, s. 3444.
232. Chojnacki J.: Metalografia strukturalna, Śląsk, Katowice 1966.
233. Woodfield A. P., White J. Loretto M. H.: Scripta Metallurgica, vol. 19, nr 1, 1985, s. 33.
234. Petrov Yu. N., Svechnikov V. L., Nadezhdin G. N.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 58, nr 1, 1984, s. 76.
235. Bochvar G. A., Semenova N. M., Utevskii L. M.: Fizika Metallov Metallovedenie, vol. 28, nr 6, 1969, s. 1041.
236. Meir M. L., Lesuer D. R., Mukherjee A. K.: Materials Science & Engineering, A136, 1991, s. 71.
237. Baudelet B.: Materials Science & Engineering, A137, 1991, s. 41.
238. Meir M. L., Lesuer D. R., Mukherjee A. K.: Materials Science & Engineering, A154, 1992, s. 165.
239. Szkliniarz W., Maciejny A.: Mat. VII Konf. Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Kraków-Krynica 1989.
240. Szkliniarz W.: Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej, Mechanika, z. 250/99, 1999, s. 137.
241. Szkliniarz W.: Proc. The 9th World Conference on Titanium, Sant-Petersburg (Russia), 1999, s. 3.
242. Langdon T. G.: Materials Science & Engineering, A174, 1994, s. 225.
243. Kim J. S., Chang Y. W., Lee C. S.: Metallurgical Transactions A, nr 29, 1998, s. 217.
244. Warren J., Hsiang L. M., Wadley H. N. G.: Acta Metallurgica, vol. 43, 1995, s. 2773.
245. Ha T. K., Lee C. S., Chang J. W.: Scripta Materialia, vol. 35, nr 1, 1996, s. 635.

Możliwości zastosowania obróbki cieplnej do rozdrabniania ziarn tytanu i jego stopów

Streszczenie

Przeprowadzone w pracy badania miały na celu analizę możliwości rozdrabniania ziarna tytanu i jego stopów wyłącznie zabiegami obróbki cieplnej.

Podczas przemiany fazowej $\alpha \leftrightarrow \beta$ w tytanie oraz przemiany $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ w dwufazowych stopach tytanu występuje zgniot fazowy. Zwiększenie współczynnika stabilności fazy $\beta - K_{\beta}$, zmniejszenie prędkości chłodzenia oraz zwiększenie dyspersji mikrostruktury wyjściowej powoduje wzrost zgniotu fazowego. Badania przeprowadzone w warunkach wielokrotnego cyklu nagrzewanie$\leftrightarrow$chłodzenie ujawniły, że stopień zgniotu fazowego jest największy w pierwszym cyklu i zmniejsza się z każdym kolejnym cyklem.

Matematyczny opis przyjętego fizycznego modelu dyfuzyjnej przemiany fazowej $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ umożliwił analizę oddziaływania składu chemicznego, mikrostruktury wyjściowej stopów i prędkości nagrzewania na skład fazowy, kinetykę przemiany, rozdział pierwiastków stopowych pomiędzy poszczególne fazy, wartości stałych sieciowych i objętości właściwych faz oraz zgniotu fazowego i naprężeń podczas przemiany. Pozwolił także określić warunki wstępne, w których zgniot fazowy i naprężenia osiągają wartości maksymalne.

Badania wpływu składu chemicznego i wyjściowej mikrostruktury stopów oraz parametrów cyklu cieplnego (górna i dolna temperatura cyklu, prędkość nagrzewania i chłodzenia, liczba cykli) pozwoliły na ustalenie dla danego stopu o określonej wyjściowej mikrostrukturze warunków cyklicznej obróbki cieplnej zapewniającej uzyskanie maksymalnie możliwego zdefektowania.

Tworzenie defektów struktury podczas cyklicznej obróbki cieplnej jest wynikiem relaksacji naprężeń wewnętrznych, powstających w trakcie przemian $\alpha \rightarrow \beta$ i $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ oraz następnego chłodzenia. Ma charakter akomodacyjny, wywołany różnicą objętości właściwej faz i współczynników ich rozszerzalności cieplnej. Lokalizacja i sposób relaksacji tych naprężeń zależą od składu chemicznego i fazowego stopu, temperatury zakresu cyklu cieplnego oraz prędkości nagrzewania i chłodzenia. Relaksacja naprężeń odbywa się w mikroobjętościach, stanowiących fazy o najmniejszej wytrzymałości.

Ustalono, że warunkiem rozdrobnienia ziarna tytanu i jego stopów w procesie obróbki cieplnej jest duże zdefektowanie dyslokacyjne obszarów fazy α w tytanie technicznym lub obszarów fazy β w stopach dwufazowych w procesie cyklicznej obróbki cieplnej i wyżarzanie rekrystalizujące w zakresie temperatury występowania faz α lub $(\alpha+\beta)$ w czasie znacznie dłuższym od standardowego wyżarzania międzyoperacyjnego podczas przeróbki plastycznej.

Zastosowanie cyklicznej obróbki wstępnej i wyżarzania rekrystalizującego powoduje ponad 5-krotne zmniejszenie średniej średnicy ziarna tytanu technicznego i ponad (5-8)-krotne zmniejszenie średniej średnicy ziarna stopów dwufazowych. Efekt rozdrobnienia wzrasta ze zwiększaniem zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β i stopnia wyjściowego zdefektowania struktury po cyklicznej obróbce wstępnej.

Przeprowadzone badania wykazały, że przebieg przemiany fazowej w gruboziarnistych stopach tytanu w warunkach wielokrotnego cyklu nagrzewanie↔chłodzenie prowadzi do kumulacji zdefektowania mikrostruktury, wywołanego zgniotem fazowym oraz naprężeniami cieplnymi i strukturalnymi, które osiąga taki poziom, że w trakcie późniejszego wyżarzania rekrystalizującego doprowadza do rozdrobnienia ziarna.

POSSIBILITIES OF HEAT TREATMENT APPLICATION FOR GRAINS REFINEMENT OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS

ABSTRACT

The research carried out in the research paper was aimed at analysing the possibilities of titanium grain size comminution as well as the comminution of its alloys performed exclusively by means of heat treatment.

During the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition in titanium and the $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ transition in two-phase titanium alloys occurs an internal work-hardening. The increase in the $\beta - K_\beta$ phase stability coefficient, the decrease in cooling speed and the increase in dispersion of the initial microstructure bring about the rise in phase draft. The research carried out in the conditions of multiple heating↔cooling cycle revealed that the degree of phase draft is biggest in the first cycle and decreases with each following cycle.

The mathematical description of the adopted $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ physical diffusive phase transition model, made it possible to analyse the influence of chemical constitution, the initial microstructure of alloys and the heating speed on phase composition, transition kinetics, separation of alloy chemical elements between individual phases, the values of lattice parameters and the volumes of proper phases and of the phase draft as well as the volumes of stresses under transition. Apart from that, the description also allowed to specify the preconditions in which the phase draft and the stresses reach the maximal values.

The research concerning the influence of chemical constitution, the initial alloys microstructure and the parameters of thermal cycle (the upper and lower cycle temperature, the heating and cooling speed, the number of cycles), allowed to specify the conditions of cyclic heat treatment for a given alloy with a specific initial microstructure, the treatment securing the obtainment of the maximal possible defect.

The formation of microstructure defects during the cyclic heat treatment is a result of internal stresses relaxation occurring during $\alpha \rightarrow \beta$ and $\alpha+\beta \leftrightarrow \beta$ transitions, as well as during the next cooling. This has an accomodational character caused by the difference in the specific volume of phases and the coefficients of their thermal expansion. The location and the manner of relaxation of these stresses depend on the chemical and phase alloy constitution, the temperature of thermal cycle range and the heating and cooling temperature. The stresses relaxation takes place in micro volumes which constitute phases of the smallest resistance.

It has been agreed that the condition of titanium grain comminution as well as the comminution of its alloys in the process of the heat treatment involves a big dislocation defect of α phase area in a technical titanium or the β phase areas in two–phase alloys in the process of cyclic heat treatment. To the condition belongs also the recry-

stallisation annealing within the range of temperature in which the α or $(\alpha+\beta)$ phases occur in the time considerably longer than the time in which standard interoperational annealing of plastic working takes place.

The application of the cyclic initial treatment and the recrystallisation annealing bring about over a five–time decrease in technical titanium grain diameter and over (5–8) time decrease in average two–phase grain alloys diameter. The effect of comminution increases simultaneously with the increase in the contents of chemical elements stabilising the β phase as well as the initial defect structure degree after the cyclic initial treatment.

The carried out research showed that the course of the transition phase in coarse-grained titanium alloys occuring in the conditions of multiple heating↔cooling cycle, leads to the cumulation of the microstructure defect evoked by the phase draft and the thermal and structural stresses. The microstructural defect reaches such a level that it leads, during the later recrystallisation annealing, to the grain comminution.

Möglichkeiten der Anwendung der thermischen Behandlung für die Kornzerkleinerung im Titan und Titanlegirungen

Kurzfassungen

Die in der Arbeit durchgeführten Untersuchungen hatten den Zweck, eine Analyse der Möglichkeiten ausschließlich unter Einsatz der Wärmebehandlung für die Kornzerkleinerung vom Titan und seiner Legierungen durchzuführen.

Während der Phasenumwandlung $\alpha\leftrightarrow\beta$ und $\alpha+\beta\leftrightarrow\beta$ in zweiphasigen Titanlegierungen folgt eine Phasenverfestigung. Die Vergrößerung des Stabilitätskoeffizienten der Phase β – K_β, Minderung der Kühlungsgeschwindigkeit und Vergrößerung der Ausgangsdispersionsmikrostruktur verursacht die Vergrößerung der Phasenkaltreckung. Die durchgeführten Untersuchungen bei mehrmaliger Erwärmung–Kühlungszyklen ergaben, daß der Phasenkaltreckungsgrad am größten im ersten Zyklus ist und wird in nächsten Zyklen immer kleiner.

Die mathematische Beschreibung des angenommenen physikalischen Modells der Diffusionphasenumwandlung $\alpha+\beta\rightarrow\beta$, ermöglichte die Analyse der Auswirkung der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstruktur der Legierungen und der Erwärmungsgeschwindigkeit auf die Phasenzusammensetzung, die Umwandlungskinetik, die Verteilung der Legierungselemente auf einzelnen Phasen, die Netzkonstante und spezifisches Volumen der Phasen sowie die Kaltreckung und die Spannungen bei der Umwandlung. Sie haben auch ermöglicht die Ausgangsbedingungen festzulegen, in den die Kaltreckung und Spannungen den maximalen Wert erreichen.

Die Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung, der Ausgangmikrostruktur der Legierungen, der Parameter des Wärmezyklus (obere und untere Zyklustemperatur, die Erwärmungs– und Kühlungsgeschwindigkeit, die Zyklenazahl) ermöglichten die Festlegung für die jeweilige Legierung mit der bestimmten Ausgangsmikrostruktur der zyklischen Wärmebehandlungsbedingungen, welche die Erhaltung der möglichst größten Kaltreckung sichert.

Die Bildung der Mikrostrukturdeffekten während der zyklischen Wärmebehandlung ist das Ergebnis der Relaxation innerer Spannungen, welche in dem Umwandlungsprozeß $\alpha\rightarrow\beta$ und $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ und der folgenden Kühlung entstehen. Sie hat einen akomodischen Charakter, erzeugt durch die Differenz des spezifischen Volumen der Phasen, und ihres Wärmeausdehnungskoefizienten. Die Lokalisierung und die Art der Spannungsrelaxation hängen von der chemischen– und phasigen Zusammensetzung der Legierung, des Wärmezyklus und der Ewärmungs- und Kühlungsgeschwindigkeit ab. Die Relaxation der Spannungen verläuft in den Mikrovolumen, welche eine Phase mit der kleinsten Festigkeit darstellen.

Es wurde festgelegt, daß die Zerkleinerung des Titankorns und seiner Legierungen in der Wärmebehandlung durch eine große Dyslokationsdefektierung der Phasengebiete α im technischen Titan– oder in Gebieten der Phase β in der zweiphasigen Legierungen in dem Zyklusprozeß der Wärmebehandlung und die rekristallisierende Ausglühung im Temperaturbereich der Phasen β oder $\alpha+\beta$ länger als die Zwischenoperation-Ausglühstandardzeit während der plastischen Bearbeitung bedingt ist.

Die Anwendung der zyklischen Vorbearbeitung und des rekristallisierenden Ausglühens verursacht die 5–malige Minderung des Korndurchmessers des technischen Titans und über 5 bis 8– malige Minderung des mittleren Korndurchmessers der zweiphasigen Legierungen.

Der Zerkleinerungseffekt steigt mit der Vergrößerung des Gehalts von Phase β stabilisierenden Elementen und dem Ausgangsgrad der Strukturdefekterierung nach der zyklischen Vorbehandlung.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß der Phasenwandlungsverlauf in den korngroben Titanlegierungen unter mehrmaligen Erwärmung– Kühlungszyklus zu der Kumulation der Mikrostrukturdefektierung führt, welche aufgrund der Phasenverfestigung und den Temperatur– und Strukturspannungen ein derartigen Pegel erreicht, das im Verlauf der späteren rekristalisierenden Ausglühung zu der Kornzerkleinerung füht.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P. 3353/00/57

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50