## MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY

# **M41**

Marek Konieczny

### KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH KOMPOZYTÓW WARSTWOWYCH O OSNOWIE METALOWEJ Z UDZIAŁEM FAZ MIĘDZYMETALICZNYCH

Kielce 2013

#### MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY NR M41

Redaktor Naukowy serii NAUKI TECHNICZNE – BUDOWA I EKSPLOATACJA MASZYN prof. dr hab. inż. Stanisław ADAMCZAK, dr h.c.

Recenzenci: prof. dr. hab. inż. Karol PRZYBYŁOWICZ prof. dr. hab. inż. Mieczysław WYSIECKI

Redakcja językowa Aneta DYNKOWSKA

Redakcja techniczna i projekt okładki

Tadeusz UBERMAN

© Copyright by Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2013

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część tej pracy nie może być powielana czy rozpowszechniana w jakiejkolwiek formie, w jakikolwiek sposób: elektroniczny bądź mechaniczny, włącznie z fotokopiowaniem, nagrywaniem na taśmy lub przy użyciu innych systemów, bez pisemnej zgody wydawcy.

PL ISSN 1897-2691

Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej 25-314 Kielce, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7 tel./fax 41 34 24 581 e-mail: wydawca@tu.kielce.pl www.tu.kielce.pl/organizacja/wydawnictwo

### Spis treści

1.	WPF	ROWADZENIE	5
2.	ANA	ALIZA STANU ZAGADNIENIA	7
	2.1.	Zarys historyczny zastosowań kompozytów warstwowych o osnowie metalowej	7
	2.2.	Analiza współczesnego stanu wiedzy z dziedziny wytwarzania oraz zastosowania materiałów warstwowych o osnowie metalowej	10
		2.2.1. Nowoczesne kompozyty typu metal-metal	11
		2.2.2. Kompozyty warstwowe typu metal-ceramika	12
		2.2.3. Kompozyty warstwowe typu metal-polimery	14
		2.2.4. Kompozyty warstwowe typu metal-fazy międzymetaliczne	15
		2.2.5. Metody wytwarzania kompozytów warstwowych	22
		2.2.6. Wybrane właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie metalowej	28
		2.2.7. Mechanizmy niszczenia kompozytów warstwowych	37
	2.3.	Analiza układów równowagi fazowej Ti-Cu, Ti-Cu-Fe, Ti-Al oraz Ni-Al	40
		2.3.1. Układ równowagi faz Ti-Cu	40
		2.3.2. Układ równowagi faz Ti-Cu-Fe	43
		2.3.3. Układ równowagi faz Ti-Al	46
		2.3.4. Układ równowagi faz Ni-Al	49
3.	WNI	IOSKI Z PRZEGLĄDU LITERATURY	51
4.	TEZ	A, CEL I PROGRAM PRACY	53
5.	BAD	DANIA WŁASNE	55
	5.1.	Dobór i charakterystyka materiału do badań	55
	5.2.	Metodyka badań własnych	56
		5.2.1. Zastosowane metody badawcze	56
		5.2.2. Proces wytwarzania kompozytów warstwowych	59
		5.2.2.1. Wytwarzanie kompozytów warstwowych z tytanu i miedzi	61
		5.2.2.2. Wytwarzanie kompozytów warstwowych z tytanu i aluminium	62

5.2.2.3. Wytwarzanie kompozytów warstwowych z niklu i aluminium	62
5.2.2.4. Wytwarzanie kompozytów warstwowych z żelaza, miedzi i tytanu	62
5.3. Analiza możliwości kształtowania struktury i właściwości mechanicznych kompozytów warstwowych	62
5.3.1. Kształtowanie struktury kompozytów o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi	63
5.3.2. Właściwości kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi	74
5.3.3. Kształtowanie struktury kompozytów o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-tytanowymi	90
5.3.4. Właściwości kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-tytanowymi	95
5.3.5. Omówienie wyników badań kompozytów o osnowie tytanu10	05
5.3.6. Kształtowanie struktury kompozytów o osnowie niklu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-niklowymi	08
5.3.7. Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie niklu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-niklowymi	18
5.3.8. Omówienie wyników badań kompozytów o osnowie niklu1	34
5.3.9. Kształtowanie struktury kompozytów o osnowie żelaza z fazami międzymetalicznymi	37
5.3.10. Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie żelaza z fazami międzymetalicznymi	42
5.3.11. Omówienie wyników badań kompozytów o osnowie żelaza14	47
5.4. Potencjalne możliwości aplikacji kompozytów warstwowych o osnowie tytanu, niklu lub żelaza z fazami międzymetalicznymi	47
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	49
LITERATURA	53
Streszczenie	79
Summary18	80

# WPROWADZENIE

Kompozyty są stosowane przez ludzkość od zarania dziejów. Jako materiały, których właściwości można projektować, są nadal przedmiotem wzmożonego zainteresowania inżynierów zajmujących się budową i eksploatacją maszyn. Ich zalety powodują, że są bardzo dynamicznie rozwijającą się grupą materiałów inżynierskich [7, 128, 356]. Wytwarzanie kompozytów polega na łączeniu różnych komponentów w celu uzyskania lepszych właściwości sumarycznych od właściwości poszczególnych składników. Kompozyty warstwowe mogą zawierać różne kombinacje materiałów podstawowych, tj. metali, ceramiki lub polimerów. Przy ich projektowaniu i otrzymywaniu oczekuje się przede wszystkim zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie, modułu sprężystości, wytrzymałości zmęczeniowej, odporności na zużycie tribologiczne, udarności czy odporności balistycznej [17, 93].

Kompozyty warstwowe o osnowie metalowej to rodzaj kompozytów, powstający z połączenia dwóch lub więcej odrębnych materiałów, z których jeden jest zawsze metalem, a pozostałe mogą być: innym metalem [18-92], fazą międzymetaliczną [94, 124, 139-232], ceramiką [95-111] lub tworzywem sztucznym [117-123]. Istnieje wiele sposobów otrzymywania warstwowych kompozytów o osnowie metalowej [259-285]. Jedną z tych metod – często stosowaną przez badaczy na całym świecie oraz zastosowaną także przez autora niniejszej pracy – jest synteza faz międzymetalicznych, która polega na formowaniu kompozytów typu metal-fazy międzymetaliczne w wyniku kontrolowanych reakcji między ułożonymi naprzemiennie różnymi metalami [139-202]. Po latach prac badawczych zarówno w sferze teorii, jak i praktyki, udokumentowano wiele unikatowych zalet tej metody, a uzyskane dzięki niej materiały okazały się bardzo atrakcyjne i znalazły praktyczne zastosowanie [94]. Obecnie w wielu renomowanych ośrodkach naukowych prowadzone są intensywne badania związane z modelowaniem, projektowaniem oraz wytwarzaniem tego rodzaju kompozytów [286-358].

Niniejsza praca prezentuje rezultaty badań warstwowych materiałów konstrukcyjnych typu metal-fazy międzymetaliczne z tytanem, niklem oraz żelazem jako materiałami osnowy, które mogą być wytwarzane z zastosowaniem stosunkowo prostej technologii. Podstawą do opracowania niniejszej monografii były prace badawcze i publikacje [168-170, 180, 181, 212, 213] wykonywane w ciągu ostatnich 8 lat na Wydziale Mechatroniki i Budowy Maszyn Politechniki Świętokrzyskiej. Monografia składa się z sześciu rozdziałów, z których dwa pierwsze dotyczą historycznego rozwoju i zastosowań kompozytów warstwowych, ich właściwości mechanicznych, metod wytwarzania oraz analizy układów równowagi stopów obejmujących tematykę pracy (Ti-Cu, Ti-Cu-Fe, Ti-Al oraz Ni-Al). Kolejne rozdziały obejmują badania własne, opis możliwości aplikacji badanych kompozytów oraz podsumowanie. Na podstawie analizy danych literaturowych i badań własnych sformułowano cel pracy i zakres badań. Postanowiono przeanalizować przemiany strukturalne, zachodzące w podwyższonej temperaturze na styku reagujących metali, zidentyfikować fazy międzymetaliczne, występujące w kompozytach, określić wpływ parametrów procesów syntezy oraz sposobu chłodzenia gotowych kompozytów na uzyskana strukture. Założono, że kompozyty o osnowie tytanu powinny charakteryzować się małą gęstością, kompozyty o osnowie niklu powinny być wytrzymałe w temperaturze otoczenia oraz żarowytrzymałe, a kompozyty o osnowie żelaza powinny być relatywnie tanie. Wszystkie te materiały powinny charakteryzować się zarazem dobrymi właściwościami mechanicznymi, a szczególnie duża wytrzymałościa i udarnościa. Dokonano także analizy wpływu struktury kompozytów na sposób propagacji pęknięć. Badania strukturalne przeprowadzono przy zastosowaniu mikroskopii optycznej oraz skaningowej, mikroanalizy i dyfrakcji rentgenowskiej. Badania właściwości mechanicznych obejmowały tylko próby, którym według danych literaturowych [4, 18-23, 32-36, 143-162, 179-213] najczęściej poddawane sa kompozyty warstwowe, tj. próby rozciągania (w tym w podwyższonej temperaturze), zginania, udarności oraz pomiary twardości. Uzyskane wyniki poddano dyskusji i skonfrontowano z rezultatami uzyskanymi przez innych badaczy.

# **2** ANALIZA STANU ZAGADNIENIA

#### 2.1. Zarys historyczny zastosowań kompozytów warstwowych o osnowie metalowej

Idea łączenia różnych materiałów, czyli tzw. laminowanie, w celu wykorzystania zalet ich komponentów składowych, znana jest ludziom od tysięcy lat. Różne były motywy laminowania materiałów. Na przykład, podczas nawęglania niskoweglowych stali, tylko cienkie warstwy sa wzbogacane w wegiel. Dlatego laminowanie naweglonych blach było jedynym sposobem uzyskiwania materiałów zawierających zwiększoną zawartość węgla w swojej objętości. Innym powodem mogło być to, że w najdawniejszych czasach twarde stale były rzadko spotykane i drogie. Laminowanie ich z tańszymi i łatwiej dostępnymi materiałami wydawało się zatem rozsądnym rozwiązaniem. Kolejnym powodem były zapewne względy dekoracyjne, gdyż laminowane materiały po ich wypolerowaniu i wytrawieniu charakteryzują się pięknymi makrostrukturami. Jednak z czysto mechanicznego punktu widzenia, głównym powodem wytwarzania materiałów warstwowych było zoptymalizowanie kombinacji ich wytrzymałości, twardości oraz udarności. Prawdopodobnie najstarszy znany przykład materiału warstwowego o osnowie metalowej został znaleziony w 1837 roku podczas prac archeologicznych w Wielkiej Piramidzie w Gizie. Znalezisko zostało przewiezione do British Muzeum w Londynie i tam zdeponowane. Dopiero w 1989 roku El Gayer oraz Jones [1] poddali je badaniom. Ich wyniki okazały się sensacyjne, gdyż stwierdzono, że materiał ten jest najstarszym znanym na świecie obrobionym przez człowieka warstwowym kawałkiem żelaza. Materiał ten datowano na czasy IV Dynastii, tj. około 2750 roku p.n.e. Badania metalograficzne ujawniły również, iż materiał ten był wytworzony poprzez skuwanie ze sobą wielu warstw stali zawierających różne ilości węgla. Najstarszy opis zastosowania warstwowego materiału kompozytowego o osnowie metalowej można znaleźć w Iliadzie Homera z VIII wieku p.n.e [2]. Została tam opisana tarcza Achillesa, która była wykonana z pięciu warstw: dwóch z brązu, dwóch z cyny oraz jednej ze złota w następującej sekwencji: brąz-cyna-złoto-cyna-brąz. Jej doskonałe właściwości ujawniły się podczas walki Achillesa z Eneaszem. Badania archeologiczne we wschodniej części Morza Śródziemnego ujawniły, że kompozyty warstwowe wytwarzane metodą zgrzewania materiałów na osnowie żelaza (stali wysoko- i niskowęglowej) były stosowane w pierwszym tysiącleciu p.n.e. w starożytnej Grecji [3]. Przykładem może być lemiesz, składający się z warstw stali oraz żelaza, znaleziony w miejscowości Al Mina, w Turcji, w ruinach greckiej kolonii z IV wieku p.n.e. [4]. Także w Chinach oraz w Indiach od II wieku n.e. w powszechnym użyciu były sztylety oraz miecze wykonywane poprzez skuwanie ze sobą stali o różnych zawartościach węgla. Ta broń sieczna była produkowana prawdopodobnie bardziej dla jej wysokich walorów estetycznych (pięknych wzorów, które ujawniały się na ich powierzchniach po wytrawieniu) niż do stosowania w walce [5, 6]. Od V wieku n.e. w północnej Europie produkowano broń, której ostrza składały się z warstw stali i żelaza. Przykłady takich wyrobów były znajdowane w grobach wikingów [7]. Synonimem najwyższego mistrzostwa w wyrabianiu stalowych materiałów warstwowych jest japońska szkoła wytwarzania mieczy. Japońscy kowale, na czele z legendarną rodziną Amakuni, osiągnęli szczególną umiejętność formowania w stanie stałym wysokowęglowych stali. Kucie miecza polegało na utworzeniu warstw o różnych właściwościach. Na ostrze stosowano stal twardą i wytrzymałą, natomiast rdzeń był plastyczny [4, 7]. Według Smitha [8] w niektórych mieczach liczba warstw dochodziła nawet do kilkuset. Broń była obrabiana cieplnie, a jej wynikiem było odpowiednie wygięcie miecza oraz otrzymanie zahartowanego ostrza ze strukturą martenzytyczną i plastycznym rdzeniem. W ten sposób powstawała najdoskonalsza biała broń na świecie (rys. 1).



Rys. 1. Klinga japońskiego miecza katana z XIII wieku [9]

Sto siedemnaście takich średniowiecznych mieczy mających nadane im indywidualne imiona są uważane za skarb narodowy Japonii [7]. Ich wartość szacuje się na około 250 000 dolarów za każdy [10]. Także w Polsce mamy liczne przykłady dawnych wyrobów z materiałów warstwowych. Piaskowski [11] opisywał miecze, które były datowane na okres między VIII a XII wiekiem. Ich pochodzenie nie było do końca wyjaśnione, lecz uważał on, że przynajmniej część z nich mogła być wytworzona przez dawnych polskich kowali. Podczas badań zidentyfikował w nich od 3 do 17 warstw o różnych zawartościach węgla. Między XV a XIX wiekiem były używane w Europie oraz w Persji materiały warstwowe, które miały zastępować lub w pewnym sensie odtwarzać stosowaną w przeszłości stal damasceńską [12]. Zazwyczaj składały się one z siedmiu warstw: czterech z żelaza lub niskowęglowej stali oraz trzech ze stali wysokowęglowej. Używano ich do produkcji halabard, mieczy oraz po zrolowaniu i zakuciu do wytwarzania niegwintowanych luf do strzelb myśliwskich, tzw. dziwerówek (od nazwy dziwer – damast skuwany) [7]. Podobna stal była wytwarzana w XIX wieku w Rosji, w Złotouście pod nazwą stali bułat [13]. Na rysunku 2 pokazano końcówkę lufy strzelby myśliwskiej wykonanej z dziweru, z charakterystyczną wzorzystą powierzchnią.



Rys. 2. Dziwerowa lufa strzelby myśliwskiej [14]

W tabelach 1 i 2 przedstawiono przykłady różnych kompozytów warstwowych stosowanych w dawnych czasach oraz prawdopodobne motywy ich wytwarzania i wynikające z tego korzyści.

Materiał warstwowy	Ograniczenia w dostępie do materiałów	Wytwarzanie jednolitych materiałów	Podwyższenie wytrzymałości	Podwyższenie udarności	Zwiększenie atrakcyjności
Płytka z Piramidy	+				
Tarcza Achillesa				+	
Lemiesz z Al Miny	+	+			
Miecze wikingów	+		+	+	
Miecze samurajów			+	+	+
Halabardy	+		+	+	
Lufy do broni palnej			+	+	+
Sztylety			+		+

Tabela 1. Prawdopodobne motywy wytwarzania kompozytów warstwowych [7]

Materiałwarstwowy	Datowanie	Skład warstw			
Material Walstwowy	Datowanie	Warstwa 1	Warstwa 2		
Stalowa płytka z Wielkiej Piramidy w Gizie (Egipt)	2750 r. p.n.e.	stal o zawartości ~0,2% C	kute żelazo		
Tarcza Achillesa (Grecja)	700-800 r. p.n.e.	Pięć w brąz-cyna-zło	varstw: oto-cyna-brąz		
Lemiesz z Al Miny (Turcja)	400 r. p.n.e.	stal o zawartości ~0,4% C	stal o zawartości ~0,1% C		
Miecze wikingów (Finlandia)	V w. n.e.	stal o zawartości ~0,6% C	żelazo		
Miecze samurajów (Japonia)	od XI w.	stal o zawartości 0,6-1% C	stal o zawartości 0-0,2% C		
Halabardy (Europa)	od XIV w.	stal o zawartości >0,6% C	stal o zawartości. <0,25% C		
Lufy do broni palnej (Francja)	XIX w.	stal o zawartości ~0,4% C	stal o zawartości 0-0,2% C		
Sztylety (Persja)	XIX w.	stal o zawartości ~0,8% C	stal o zawartości. ~0,1% C		

Tabela 2. Przykłady dawnych kompozytów warstwowych o osnowie metalowej [7]

#### 2.2. Analiza współczesnego stanu wiedzy z dziedziny wytwarzania oraz zastosowania materiałów warstwowych o osnowie metalowej

Współczesna nauka i technika rozwijają się w zawrotnym tempie. Ten dynamiczny rozwój nie ominał także warstwowych materiałów o osnowie metalowej. O ile w dawnych wiekach produkowano przede wszystkim kompozyty typu metal-metal, to obecnie rozwijają się one niezależnie w wielu różnych kierunkach, obejmując kompozyty typu: metal-metal, metal-ceramika, metal-polimery oraz metal-fazy międzymetaliczne. Głównym powodem ich stosowania jest to, że potrafią zaspokoić wygórowane wymagania nowoczesnej techniki. Wykazują one bowiem doskonałe właściwości mechaniczne oraz obniżają koszty produkcji materiałów poprzez łączenie materiałów drogich z dużo tańszymi i łatwo dostępnymi. Gwałtownemu rozwojowi nowoczesnych materiałów (stopów, szkieł metalicznych, ceramiki, nanomateriałów oraz tworzyw sztucznych) towarzyszy odwieczna u człowieka chęć łaczenia ich ze sobą. Współczesne materiały warstwowe mogą być wytwarzane wieloma różnymi metodami, które zostaną szczegółowo omówione w jednym z następnych rozdziałów. Zastosowane metody wytwarzania mają zasadniczy wpływ na możliwość uzyskiwania różnych grubości warstw, które w nowoczesnych kompozytach warstwowych mogą zawierać się w przedziale od kilku nanometrów do kilku milimetrów.

#### 2.2.1. Nowoczesne kompozyty typu metal-metal

W produkcji oraz praktycznym zastosowaniu kompozytów typu metal-metal przez wiele lat dominował Związek Radziecki, a po jego upadku byłe republiki ZSRR [7]. Stosowano je tam do wytwarzania odpowiedzialnych konstrukcji narażonych na gwałtowne pękanie, tj. zbiorników ciśnieniowych [15], rur o dużych przekrojach [4] oraz luf armatnich [15]. Przy produkcji rur oraz zbiorników ciśnieniowych stosowano ciasno zwijane stalowe taśmy, które następnie były zgrzewane. W ten sposób formowano koncentryczne wielowarstwowe materiały, które były bardzo odporne na pękanie. Lufy armatnie zawierały kilka oddzielnych cylindrów ściśle dopasowanych do siebie. W obu tych aplikacjach wewnetrzne granice miedzy warstwami uniemożliwiały propagacje peknieć. Dużymi osiągnięciami w dziedzinie produkcji materiałów warstwowych może pochwalić sie Narodowy Uniwersytet Nauki i Technologii (MISiS) w Moskwie. Opracowano tam unikatowe technologie wytwarzania rur i prętów warstwowych ze stali o zawartości węgla dochodzącej nawet do 2%, które stosowane są przy produkcji wysoko obciążonych łączników do traktorów oraz pociągów [16]. Oprócz kompozytów typu stal-stal opracowywano w Rosji (w Moskiewskim Instytucje Wysokich Temperatur oraz w Instytucje Technologicznym w Nowosybirsku) taśmy wielowarstwowe składające się z ponad 80 kombinacji różnych metali oraz stopów, głównie będących zestawieniami typu Al-stal, Cu-stal oraz Al-Cu [7]. Według Potapowa [17] składały się one nawet z 50 warstw i miały być stosowane, gdy od wyrobu wymagano dobrej odporności na korozję oraz zużycie ścierne. W ostatnich dziesięcioleciach także w innych krajach prowadzono badania nad warstwowymi kompozytami typu metal-metal. Materiały warstwowe składające się z naprzemiennie ułożonych warstw stali o różnych zawartościach wegla były od lat 80. ubiegłego wieku przedmiotem intensywnych studiów zespołu z Lawrence Livermore National Laboratory, ze Stanów Zjednoczonych, w skład którego wchodzili m.in. Wadsworth, Lesuer oraz Sherby [4, 5, 7, 16, 18-24]. Obecnie prace nad laminatami typu stal-stal są kontynuowane i prowadzone równolegle przez wielu badaczy na całym świecie m.in. w Hiszpanii (zespół pod kierownictwem Ruano) [25-28], w Japonii [29] oraz na Ukrainie [30]. Wiele prac poświęconych jest także kompozytom warstwowym, w których jednym ze składników jest stal, a drugim brąz [31-36] lub stopy aluminium [37, 38]. Kombinacje innych metali i stopów cieszą się także dużym zainteresowaniem. Pod względem zastosowania głównego metalu można je podzielić na cztery grupy. Pierwszą stanowią kompozyty, w których osnową jest aluminium, np. kompozyty Al-Zn [39], kompozyty typu stop aluminium-stop aluminium [40, 41] oraz typu stop aluminium-stop magnezu [42]. Drugą grupę stanowią materiały warstwowe, w których osnową jest miedź, np. kompozyty Cu-Ni [43, 44], Cu-Co [45, 46], Cu-Ag [47], Cu-Au [48, 49], Cu-Mg [50] oraz Cu-Fe [51]. W trzeciej grupie znajdują się materiały warstwowe z niklem, np. Ni-Cu [43, 44], Ni-Au [47], Ni-Ag [52, 53],

Ni-Nb [54], Ni-Sn [55-57] oraz Ni-Cr [58]. Czwartą grupę warstwowych kompozytów typu metal-metal stanowia materiały zawierające różne rzadko spotykane metale, np. Ta-Au [59], Zr-Fe [60], Cr-V [61] oraz szkła metaliczne [62]. Obserwowany w ostatnich dziesięcioleciach szybki rozwój nanotechnologii miał oczywiście także swoje odzwierciedlenie w rozwoju materiałów warstwowych. W szybkim tempie wzrosła ilość publikacji poświęconych warstwowym nanokompozytom typu metal-metal [63-92]. Charakteryzuja sie one specyficznymi właściwościami (m.in. ekstremalnie wysoka wytrzymałościa [72, 74, 84, 85], wysoka twardością [82, 83], odpornością na działanie promieniowania [85] oraz odpornością na utlenianie w wysokiej temperaturze [68]), które są nieosiągalne podczas laminowania tych samych materiałów, gdy ich warstwy są grubsze. Także w przypadku nanokompozytów można zauważyć, że niektóre zestawienia metali ciesza się szczególnie dużym zainteresowaniem badaczy. Można tu wyróżnić materiały zawierające tytan: Ti-Ni [66-68] oraz Ti-Al [69], nikiel: Ni-Al [70] oraz bardzo dużą grupę laminatów na osnowie miedzi: Cu-Nb [71-74], Cu-Mo [75], Cu-W [76], Cu-Ni [74, 77-79], Cu-Aq [80, 81], Cu-V [82] oraz Cu-Zr [83].

#### 2.2.2. Kompozyty warstwowe typu metal-ceramika

Materiały ceramiczne są złożonymi związkami o wiązaniach jonowych lub atomowych, zawierającymi pierwiastki metaliczne i niemetaliczne, cechujące się wysoką temperaturą topnienia i małym przewodnictwem cieplnym oraz elektrycznym. Stanowią one bardzo obszerną i ważną grupę materiałów, charakteryzującą się wieloma zaletami m.in. niską gęstością, odpornością na działanie wysokiej temperatury, dużą odpornością na korozję oraz na ogół wysoką twardością. Ich główną wadą jest kruchość. Natura poradziła sobie z tym problemem, stosując naturalne kompozyty warstwowe. Przykładem mogą być muszle małży Abalone (Haliotis rufescens), które składają się z warstw kruchego CaCO<sub>3</sub> oraz organicznych substancji łączących [93]. Mają one hierarchicznie zorganizowaną strukturę, która składa się z warstw monokryształów CaCO<sub>3</sub> (o grubościach 4-5 nm), warstw o grubościach 0,5-10 µm oraz warstw zewnętrznych o grubościach 0,2-0,5 mm. Dzięki takiemu uporządkowaniu charakteryzują się one niezwykle wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi w porównaniu z materiałami składowymi. Ich wytrzymałość na rozciaganie wynosi od 100 do 300 MPa (tylko 30 MPa dla CaCO<sub>3</sub>), a odporność na pękanie wynosi od 3 do 7 MPa·m<sup>1/2</sup> (mniej niż 1 MPa·m<sup>1/2</sup> dla Ca-CO<sub>3</sub>) [94]. Obserwacje dokonywane w przyrodzie skłoniły badaczy do wytwarzania syntetycznych materiałów warstwowych zawierających ceramikę. Jedną z możliwych kombinacji jest zestawienie ze sobą warstw ceramicznych oraz metali, co pozwala na wykorzystanie zalet obu tych materiałów, a zarazem redukuje ich wady [95-104]. Propagacja pęknięć, które pojawiają się w warstwach ceramicznych w takich kompozytach, wymaga transmisji pęknięcia z jednej kruchej warstwy do kolejnej przez warstwę plastycznego metalu. Na granicy ceramika-metal pęknięcia mogą być jednak zahamowane, odchylone itd. Prowadzi to do podniesienia odporności na pękanie, czego doskonałym przykładem są kompozyty Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni, których udarność jest około 480 razy większa od udarności czystego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [105]. W przypadku kompozytów warstwowych typu metal-ceramika, dodatkowym czynnikiem podnoszącym wytrzymałość oraz odporność na pękanie mogą być występujące w nich wewnętrzne naprężenia ściskające, które są spowodowane dużą różnicą współczynników rozszerzalności cieplnej ceramiki i metalu. W tabeli 3 przedstawiono wartości współczynników rozszerzalności cieplnej ( $\alpha$ ) kilku wybranych materiałów.

Materiał	α, 10 <sup>-6</sup> /°C					
Metale						
Aluminium	22,2					
Magnez	25,0					
Miedź	16,5					
Molibden	5,2					
Niob	7,0					
Nikiel	13,0					
Srebro	19,7					
Tantal	6,5					
Tytan	8,6					
Wolfram	4,3					
Złoto	14,3					
Żelazo	11,0					
Sto	ру					
Brąz	18,0					
Inconel	12,6					
Stal węglowa	13,0					
Stal austenityczna	17,3					
Żeliwo szare	10,8					
Cerar	nika					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,9					
AIN	5,7					
SiC	5,3					
TiC	8,3					
TiN	9,3					
WC	3,9					

**Tabela 3.** Wartości współczynników rozszerzalności cieplnej dla wybranych metali, stopów oraz ceramiki [106]

Najczęściej stosowane są kompozyty z warstwami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, TiC, AlN oraz TiN. Warstwy tlenku glinu najczęściej łączone są z aluminium [98-101, 107, 108], niklem [105, 109, 110] oraz niobem [111]. Jako przykład można podać kompozyty warstwowe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb, które są stosowane w wysokiej temperaturze (np. jako wymienniki ciepła w urządzeniach próżniowych). To zestawienie jest bardzo korzystne, gdyż spośród wszystkich metali wysokotopliwych niob ma najbardziej zbliżony współczynnik rozszerzalności cieplnej do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [111]. Warstwy węglikowe są łączone ze stopami tytanu (np. TiC-Ti6Al4V) oraz z aluminium [112]. Intensywne badania prowadzone są także nad kompozytami zawierającymi warstwy ceramiki azotkowej, np.: AlN-Mo [111], AlN-Al, [113] oraz TiN-Al [114]. Nanokompozyty zawierające warstwy SiC oraz aluminium były wytwarzane przez zespół pod kierownictwem Chawli [102, 104]. Charakteryzowały się one ekstremalnie wysoką wytrzymałością, a zarazem dużo większą zdolnością do odkształcania plastycznego w porównaniu do konwencjonalnych kompozytów warstwowych.

#### 2.2.3. Kompozyty warstwowe typu metal-polimery

Tworzywa sztuczne (polimerowe) są dynamicznie rozwijającą się grupą materiałów, których historia rozpoczęła się około 150 lat temu. O ich popularności oraz znaczeniu dla współczesnego świata może świadczyć fakt, że ich światowa produkcja stale rośnie. W 2011 roku wynosiła ona około 256 mln ton [115]. Zaletami tworzyw polimerowych są: mała gęstość, odporność na korozję oraz łatwość przetwórstwa, wadami: mała odporność na wysoka temperature i stosunkowo niskie właściwości mechaniczne w porównaniu do metali lub ceramiki. Istnieja jednak wyjątki takie jak Kevlar, którego włókna wykazują dużo większą wytrzymałość na rozciąganie (do 3500 MPa) nawet w stosunku do wysokogatunkowych stali. Podobnie bardzo wysoką wytrzymałością charakteryzują się niektóre kompozyty zawierające polimery [116]. Wśród nich można wyróżnić grupę kompozytów warstwowych typu metal-polimery, które wykonywane są z wykorzystaniem różnych metali i stopów (najczęściej aluminium oraz stali) oraz żywic epoksydowych wzmacnianych różnego rodzaju włóknami [117-120]. Najbardziej znanym przykładem tego typu materiału jest ARALL (aramid reinforced aluminium laminate), który został opracowany przez zespół badaczy z uniwersytetu w Delft (Holandia) pod kierownictwem Vogelesanga na początku lat 80. dwudziestego wieku [121]. Składa się on z warstw duralu cynkowego (7075-T6) oraz włókien aramidowych (Kevlar-143) spajanych żywicą epoksydową (BSL 312-UL). Warstwy metalowe zapewniają wysoką wytrzymałość, a tworzywo sztuczne zwiększa odporność na pękanie oraz zmęczenie. ARALL jest obecnie stosowany w konstrukcjach lotniczych. Następnym równie znanym przedstawicielem tego typu materiałów jest GLARE (glass laminate aluminium reinforced epoxy), który został opatentowany w 1987 roku przez firmę Akzo Nobel N.V. z Holandii. W jego opracowaniu uczestniczył także zespół Vogelesanga [122]. GLARE składa się z warstw duralu cynkowego oraz włókien szklanych spajanych żywicami epoksydowymi. Ma on komercyjne zastosowanie przy produkcji samolotów Airbus A380. Wykorzystuje się go także do produkcji odpornych na eksplozję oraz działanie ognia kontenerów ECOS3 stosowanych do przewozu bagażów w samolotach pasażerskich [123].

#### 2.2.4. Kompozyty warstwowe typu metal-fazy międzymetaliczne

Fazy międzymetaliczne stanowią odrębną grupę materiałów o właściwościach pośrednich pomiędzy metalami a ceramikami. Występują w nich wiązania mieszane: metaliczne i kowalencyjne lub jonowe. Zazwyczaj charakteryzują się one dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi w wysokiej temperaturze, odpornością na utlenianie oraz korozję, wysoką temperaturą topnienia, sztyw-nością, dobrą odpornością na pełzanie oraz relatywnie niskimi gęstościami. Jednak większość faz międzymetalicznych wykazuje niską plastyczność i kruchość w temperaturze otoczenia. Spowodowane jest to małą ilością systemów poślizgu w ich sieciach krystalicznych, a co za tym idzie, ograniczoną mobilnością dyslokacji oraz bardzo niską energią powierzchniową skutkującą brakiem jakiejkolwiek deformacji plastycznej w miejscach pęknięć [124]. W tabeli 4 przedstawiono właściwości kilku wybranych faz międzymetalicznych.

Właściwość	Al₃Ti	Ti₂Cu	TiCu	Ni₃Al	NiAl	$Ni_2AI_3$
Temperatura topnienia, °C	1350	1005	982	1397	1638	1133
Gęstość, g/cm³	3,4	5,7	6,5	7,4	5,9	4,7
Współczynnik rozszerzalności cieplnej 20-1000°C, 10 <sup>6</sup> /°C	14	12	13	16	15	13
Moduł Younga, GPa	185	210	195	200	190	180
Granica plastyczności w temperaturze 20°C, MPa	270-290	380-400	260-380	200-600	175-300	155-250
Wydłużenie w temperaturze 20°C, %	0,1-0,5	0,1-2	0,1-3	1-54	0,1-6	0,1-1
Twardość, HV	480-540	660-690	770-810	560-580	850-870	730-780
Temperatura stosowania, °C	<1000	<790	<950	<1150	<1250	<1100

Tabela 4. Właściwości fiz	yczne i mechaniczne w	ybranych faz międz	ymetalicznych [125-127]
---------------------------	-----------------------	--------------------	-------------------------

Rysunek 3 przedstawia zależność twardości wybranych metali oraz faz międzymetalicznych uformowanych na ich osnowie w funkcji temperatury topnienia.



**Rys. 3.** Twardość w temperaturze otoczenia metali i faz międzymetalicznych w funkcji temperatury ich topnienia

Jak wiadomo cechami charakterystycznymi faz międzymetalicznych są: wysoka twardość i temperatura topnienia, odrębność struktury sieciowej w porównaniu z czystymi składnikami oraz określone pozycje atomów składników w wezłach sieci. Jeżeli jest znana struktura sieciowa fazy międzymetalicznej i określone obsadzenie węzłów sieci przez atomy składników stopu, to ze stosunku liczb rodzajów atomów w komórce strukturalnej można wyprowadzić wzór danej fazy, podobny do wzorów związków chemicznych. Według Przybyłowicza [128] wśród czynników decydujących o klasyfikacji faz międzymetalicznych wymienić należy: stosunek wielkości promieni atomowych, steżenie elektronowe oraz pozycję składników w układzie okresowym. Przypisywana fazom międzymetalicznym określona formuła chemiczna typu A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> w większości przypadków nie odpowiada wartościowościom. Przyczyna tego zjawiska leży w specjalnych właściwościach wiązania metalicznego, które jest następstwem odrębnej struktury elektronowej stanu metalicznego. Z tego też względu klasyfikacja faz międzymetalicznych nie może być przeprowadzona na podstawie przyjętych w chemii wzorów oddających skład cząsteczek chemicznych. Klasyfikacja tych faz stała się możliwa dopiero po poznaniu ich struktury sieciowej, co wielokrotnie prowadziło do korygowania uprzednio nadanych im wzorów chemicznych.

Skład ilościowy fazy międzymetalicznej może zmieniać się w różny sposób. Niektóre fazy międzymetaliczne istnieją tylko przy stałym stechiometrycznym stosunku składników (tzw. daltonidy), inne istnieją w szerszym zakresie stężeń

składników (tzw. bertolidy). Te ostatnie mogą powstawać na skutek wchodzenia atomów A w wezły zarezerwowane dla atomów B lub – jeśli różnica wielkości atomów jest znaczna – atomy mniejsze mogą wchodzić w wolne luki międzywęzłowe. Szerszy zakres stężeń danej fazy międzymetalicznej oznacza w układzie dwuskładnikowym, że w danej strukturze jest nadmiar jednego lub drugiego składnika. Mamy wówczas do czynienia z wtórnymi roztworami stałymi o sieci przestrzennej charakterystycznej dla danej fazy miedzymetalicznej. Nadmiar jednego ze składników powoduje nieuporządkowany rozkład obu rodzajów atomów. Jest więc on nieuporządkowanym roztworem stałym jednego ze składników w danej fazie międzymetalicznej. Na podstawie znajomości struktury sieciowej można również wyprowadzić wzór dla fazy tworzącej wtórny roztwór stały. Wśród faz międzymetalicznych wyróżniają się struktury szczególnie charakterystyczne dla wiazania metalicznego. Należa do nich: fazy elektronowe, odznaczajace sie składem ilościowym zależnym od reguły stężeń elektronowych, fazy Lavesa, którym przypisuje się ogólny wzór AB<sub>2</sub>, fazy sigma, fazy Zintla oraz fazy typu W $\beta$ . W tabeli 5 zestawiono wybrane przykłady różnych typów faz międzymetalicznych.

Fazy elektronowe Hume-Rothery'ego							
	3/2	CuZn, Cu₃Al, Cu₅Sn, FeAl, NiAl					
Stężenie elektronowe e/a	21/13	Ag₅Zn <sub>8</sub> , Cu₅Cd <sub>8</sub> , Au₅Zn <sub>8</sub> , Fe₅Zn <sub>21</sub>					
	7/4	Cu₃Sn, AgZn₃, Ag₃Sn, Ag₅Al₃, AuZn₃					
Fazy Lavesa							
	MgCu <sub>2</sub>	AgBe <sub>2</sub> , CaAl <sub>2</sub> , NaAu <sub>2</sub> , TiBe <sub>2</sub> , ZrFe <sub>2</sub>					
Typ fazy	MgZn <sub>2</sub>	CaCd <sub>2</sub> , CaMg <sub>2</sub> , CrBe <sub>2</sub> , TiFe <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub>					
	MgNi <sub>2</sub>	TiCo <sub>2</sub> , ZrFe <sub>2</sub> , UPt <sub>2</sub>					
Fazy Zintla							
	CsCl	LiAg, LiPb, CaTl, MgTl, MgCe, TiFe					
Typ fazy	NaTI	Naln, NaSn, LiZn, LiCd, LiAl					
	AB <sub>3</sub>	NaPb3, CaPb3, CaTl3, CaSn3, CeSn3					
Fazy typu Wβ							
Typ fazy	Cr₃Si	V₃Ca, Nb₃Sn					

Tabela 5. Wybrane fazy międzymetaliczne różnych typów [128]

W wyniku systematycznych badań nad energią tworzenia stopów, Biltz [129] doszedł do wniosku, że istnieje związek między entalpią tworzenia fazy międzymetalicznej a stopniem szlachetności metali tworzących tę fazę, czyli ich położeniem w szeregu napięciowym. Z zestawienia odnośnych wartości wynikało, że powinowactwo danego metalu do drugiego metalu, tworzącego z nim fazę międzymetaliczną, jest tym większe, im mniej szlachetny jest ten drugi metal, czyli im niższy jest jego potencjał normalny. Weibke i Kubaschewski [130] zinterpretowali zależność między entalpią tworzenia faz międzymetalicznych a właściwościami metali składowych na gruncie teorii wiązań. Fakt, że reguła Biltza

w jednych przypadkach sprawdza się, a w innych zawodzi, wiaże się – według Weibkego i Kubaschewskiego – z tym, że z poszczególnych rodzajów wiązań występujących w fazach międzymetalicznych przeważa w danym wypadku ten lub inny rodzaj wiązania. Faza międzymetaliczna, np. z przewagą wiązania jonowego nie może być pod względem energetycznym porównywalna z fazą międzymetaliczną o przewadze wiązania metalicznego. Weibke i Kubaschewski zawezili stosowalność reguły Biltza do faz miedzymetalicznych o podobnej strukturze atomowej. Zagadnienie zależności miedzy entalpia tworzenia faz miedzymetalicznych, a właściwościami pierwiastków składowych sprecyzował dokładniej w sensie ilościowym Kubaschewski [131]. Stwierdził on, że stabilność faz międzymetalicznych jest uwarunkowana zwiększeniem liczby koordynacyjnej oraz że skłonność do tworzenia faz międzymetalicznych wykazują te układy, dla których stosunek ciepła sublimacji składników  $L_A-L_B > 1$  (gdzie A – metal z grupy IA-VIIA, a B – metal z grupy IB lub IIB układu okresowego), przy czym stabilność fazy wzrasta ze wzrostem tego stosunku. Ponieważ ciepło sublimacji reprezentuje energię wiązań, Kubaschewski zaproponował metodę obliczania entalpii tworzenia tych faz w oparciu o wzrost liczby koordynacyjnej atomów A, spowodowany utworzeniem fazy oraz o ciepło sublimacji składnika A. Wobec tego, iż w wypadku faz Lavesa (AB<sub>2</sub>) względny wzrost liczby koordynacyjnej wynosi 4/12 = 1/3, wzór Kubaschewskiego na entalpię tworzenia tych faz ma postać:

$$\Delta H(AB_2) = \frac{1}{3}L_A \tag{1}$$

Wyniki otrzymane przez Kubaschewskiego za pomocą powyższego wzoru wykazywały znaczna zgodność z wartościami eksperymentalnymi. Rozszerzenie metody opartej na powyższym wzorze na fazy międzymetaliczne o strukturze innego typu jest jednak utrudnione głównie z tego względu, że problem liczby koordynacyjnej bywa w tych strukturach często dość skomplikowany. Rozległe badania zmierzające do ustalenia możliwości klasyfikowania faz międzymetalicznych na daltonidy i bertolidy w oparciu o ich właściwości termodynamiczne przeprowadził Terpiłowski [132]. W oparciu o wyniki badań elektrochemicznych kilkunastu układów wykazujących fazy międzymetaliczne bądź typu bertolidów, bądź daltonidów, Terpiłowski sporządził wykresy przedstawiające przebieg zmienności termodynamicznych funkcji cząstkowych  $\Delta$ G,  $\Delta$ S i  $\Delta$ H w zależności od steżenia. Wykresy te wykazały, że w zakresie istnienia fazy zaliczonej do daltonidów wielkości powyższe w pobliżu składu stechiometrycznego zmieniają swą wartość w sposób gwałtowny. W przeciwieństwie do tego w zakresie istnienia bertolidów cząstkowe funkcje termodynamiczne wykazywały zmianę łagodną. W wyniku badań Terpiłowskiego ustanowione więc zostało termodynamiczno-fenomenologiczne kryterium przynależności faz międzymetalicznych do daltonidów lub bertolidów. Inne kryterium klasyfikacji faz międzymetalicznych – kryterium termochemiczne – stworzył Kapustinski [133]. Podstawą kryterium Kapustinskiego była wykryta przez niego prawidłowość relacji między entalpią tworzenia faz międzymetalicznych w układach podwójnych a stosunkiem elektroujemności składników układu. Wykazał on, że w przypadku faz międzymetalicznych utworzonych przez pierwiastki o jednakowej elektroujemności, molowa entalpia tworzenia tych faz odniesiona do jednego atomu (czyli podzielona przez liczbę atomów zawartych w cząsteczce) jest dla wszystkich faz międzymetalicznych występujących w danym układzie wielkością stałą. Układy takie nazwał Kapustinski niepolarnymi (np. Fe-Sb). W przypadku różnej elektroujemności składników wpływ termochemiczny jednego z nich przeważa, natomiast wpływ drugiego można uważać za nieistotny i molowa entalpia tworzenia faz międzymetalicznych w danym układzie jest wielkością stałą, jeśli odniesie się ją do jednego atomu pierwiastka o wpływie przeważającym. Takie układy nazwał Kapustinski ogólnie polarnymi, dzieląc je, zależnie od tego czy przeważa wpływ pierwiastka silniej elektroujemnego, czy słabiej elektroujemnego, na polarnoujemne (np. Ni-Pb) lub polarnododatnie (np. Li-Pb) [133].

Intensywne badania faz międzymetalicznych rozpoczęły się od prac Kubaschewskiego, które pojawiły się w latach pięćdziesiątych XX wieku [134]. Najbardziej przełomowe odkrycie nastąpiło w 1979 roku, gdy Aoki i Izumi [135] ujawnili, że domieszkowanie borem polikryształów Ni<sub>3</sub>Al na poziomie setnych procenta wagowego zwiększa ich plastyczność w temperaturze pokojowej nawet do 50%. Okazało się, że bor skutecznie minimalizuje skłonność Ni<sub>3</sub>Al do kruchości, która ma swe podłoże zwykle w działaniu wodoru. W latach osiemdziesiątych badania faz międzymetalicznych koncentrowały się głównie wokół uplastycznienia stopów na osnowie fazy Ni<sub>3</sub>Al w stanie lanym i po przeróbce plastycznej. Wiele prac dotyczyło m.in. wpływu środowiska zawierającego parę wodną na plastyczność faz z układów: Ni-Al, Ti-Al oraz Fe-Al. Wynikiem tych prac była komercjalizacja kilku stopów na osnowie fazy Ni<sub>3</sub>Al, a następnie ich aplikacja w przemyśle [136]. Początek lat dziewięćdziesiątych XX wieku łączył się m.in. z intensywnymi badaniami nad uplastycznieniem monokryształów NiAl, pod katem ich zastosowania na łopatki turbin silników odrzutowych. Ujawniona jednak w połowie lat dziewięćdziesiątych mała odporność na uderzenie monokryształów NiAl, w warunkach zbliżonych do tych, jakie panują podczas pracy turbiny lotniczej, zahamowała program badań [137]. Mimo tych niepowodzeń badania faz międzymetalicznych rozwijają się nadal bardzo intensywnie, szczególnie w Stanach Zjednoczonych, Europie, Chinach i Japonii. O bardzo dużym zainteresowaniu tematyka faz miedzymetalicznych może świadczyć fakt, że w najbardziej prestiżowych rankingach czasopism naukowych poświeconych tematyce metaloznawstwa na czołowych miejscach, od 1996 roku, znajduje się zawsze czasopismo "Intermetallics", które jest publikowane przez wydawnictwo Elsevier od 1992 roku. Analiza artykułów poświęconych fazom międzymetalicznym pozwala stwierdzić, że od początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku, aż do dnia dzisiejszego, większość opublikowanych prac poświęconych jest fazom z układów: Ti-Al, Ni-Al oraz Fe-Al (rys. 4).



**Rys. 4.** Udział procentowy publikacji w czasopismach o światowym zasięgu, poświęconych fazom międzymetalicznym z różnych układów [138]

Wzrost zainteresowania fazami międzymetalicznymi w Polsce obserwuje się szczególnie od drugiej połowy lat dziewięćdziesiątych XX wieku. Według Bystrzyckiego i współautorów [138] badania prowadzone są głównie na fazach z trzech najpopularniejszych na świecie układów równowagi: Ni-Al, Fe-Al oraz Ti-Al. Z układu Ti-Al głównie badane są stopy na osnowie fazy TiAl. Z układu Ni-Al przedmiotem zainteresowania są zarówno stopy na osnowie fazy Ni<sub>3</sub>Al, jak i NiAl. W układzie Fe-Al dominują prace prowadzone na stopach na osnowie faz Fe<sub>3</sub>Al oraz FeAl. Z innych typów faz międzymetalicznych szczególne miejsce zajmują stopy z pamięcią kształtu z układu Ti-Ni oraz z układu Nb-Al, predysponowane do prac w wysokiej temperaturze.

Użyteczność faz międzymetalicznych jako materiału konstrukcyjnego ogranicza ich niska plastyczność, wrażliwość na wilgoć oraz kruchość w temperaturze otoczenia. Badania w wielu ośrodkach na całym świecie skupiły się zatem na poprawie ich właściwości mechanicznych oraz odporności na pękanie. Najczęściej osiągano to poprzez łaczenie faz międzymetalicznych z innymi materiałami, przy czym fazy międzymetaliczne występowały w postaci cząstek, włókien lub warstw [124]. Szczególnie interesujący – z punktu widzenia autora niniejszej pracy – jest ten ostatni sposób. Według Vecchia [94], którego prace przyczyniły się w ogromnym stopniu do rozwoju tego typu materiałów, odwzorowują one naturę, tworząc syntetyczne materiały, w których warstwy faz międzymetalicznych odpowiadają warstwom CaCO<sub>3</sub> w muszlach, a warstwy metali naśladują plastyczne warstwy białek. Odpowiedni dobór materiałów prowadzi do powstania kompozytów składających się z warstw faz międzymetalicznych oraz warstw metalu łączących w sobie pozytywne cechy obu materiałów oraz minimalizujących ich cechy negatywne. Podstawowe koncepcje wytwarzania tego typu kompozytów zostały opracowane przez Rawersa i Almana oraz ich współpracowników z amerykańskiego Departamentu Energii na początku lat 90. XX wieku [139-146]. Przeprowadzili oni bardzo szeroko zakrojone badania materiałów warstwowych, w których jako metalu reagującego używano aluminium,

a materiałami osnowy były: tytan, nikiel, żelazo, stal nierdzewna oraz magnez. Od końca lat 90. XX wieku na Politechnice Świetokrzyskiej w Kielcach zespół pod kierownictwem profesora Andrzeja Dziadonia, w skład którego wchodził autor niniejszej pracy oraz doktor Renata Mola, wytwarzał oraz szczegółowo badał kompozyty warstwowe o osnowie miedzi lub magnezu z fazami miedzymetalicznymi. Obecnie prace nad kompozytami warstwowymi typu metal-fazy miedzymetaliczne sa kontynuowane i prowadzone równolegle przez wielu badaczy na całym świecie. Pod wzgledem zastosowania głównego metalu, który pozostaje i nie jest całkowicie przereagowany można je podzielić na kilka grup. Do pierwszej z nich należa kompozyty warstwowe o osnowie tytanu (lub stopów tytanu, np. Ti6Al4V) z fazami miedzymetalicznymi, które powstają w wyniku reakcji z aluminium [93, 94, 124, 147-164], niklem [142, 165-167], miedzia [168-170] lub niobem [171]. Do drugiei grupy należa materiały o osnowie niklu z fazami miedzymetalicznymi powstającymi w wyniku reakcji z aluminium [139-146, 172-193]. Do trzeciej należa kompozyty warstwowe o osnowie niobu z fazami międzymetalicznymi wytwarzanymi w wyniku reakcji z aluminium [194-202] lub krzemem [203-206]. Do czwartej należa materiały o osnowie żelaza z fazami powstającymi w wyniku reakcji z aluminium [207-211] lub z miedzia i tytanem [212, 213]. Do piatej należa materiały warstwowe o osnowie aluminium lub magnezu z fazami międzymetalicznymi [214-219]. Ostatnią grupę stanowią kompozyty warstwowe o osnowie miedzi z fazami międzymetalicznymi wytwarzanymi w wyniku reakcji z tytanem [220-232]. W tabeli 6 przedstawiono najczęściej spotykane w literaturze zestawienia materiałów stosowanych podczas wytwarzania kompozytów warstwowych metal-fazy międzymetaliczne wraz z uzyskiwanymi podczas syntezy fazami.

Materiał osnowy	Materiały, które przereagowując pozwalają zsyntezować fazy oraz uzyskiwane w wyniku tych reakcji fazy międzymetaliczne							
	AI	Ti	Nb	Ni	Cu	Sc	Si	
Tytan	Al₃Ti TiAl			Ti₂Ni TiNi	Ti₂Cu TiCu			
Nikiel	Ni₃Al Ni₂Al₃							
Niob	Nb₃Al						Nb₅Si₃	
Żelazo	Fe₂Al₅ FeAl							
Miedź		Cu₄Ti CuTi						
Aluminium						Al₃Sc		
Magnez	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>							

**Tabela 6.** Zestawienia materiałów najczęściej stosowanych do wytwarzania kompozytów warstwowych typu metal-fazy międzymetaliczne

Kompozyty warstwowe typu metal-fazy międzymetaliczne są materiałami, które mogą spełniać wiele różnych funkcji. Na przykład, kompozyty Nb-Nb<sub>3</sub>Al oraz Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> mogą z powodzeniem pracować w wysokiej temperaturze [197]. Kompozyty warstwowe Fe-FeAl (lub stal-FeAl) charakteryzują się odpornością na utlenianie, nasiarczanie oraz korozję w środowisku wody morskiej. Czyni je to materiałami przyszłości, które mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle energetycznym, chemicznym, petrochemicznym, okrętowym oraz spożywczym [138]. Kompozyty warstwowe Cu-fazy międzymetaliczne charakteryzują się wysoką przewodnością elektryczną, a zarazem odpornością na ścieranie, co czyni je atrakcyjnymi materiałami dla zastosowań w elektrotechnice [223]. Materiały warstwowe Al-Al<sub>3</sub>Sc oraz Mg-Mg<sub>12</sub>Al<sub>17</sub> dzięki podwyższonej wytrzymałości oraz sztywności w porównaniu do czystych metali mogą stanowić alternatywę dla stopów metali lekkich [215-217].

#### 2.2.5. Metody wytwarzania kompozytów warstwowych

Kompozyty warstwowe o osnowie metalowej mogą być wytwarzane metodami bezpośrednimi (*in situ*) lub pośrednimi.

**Metody bezpośrednie** są spotykane stosunkowo rzadko, a najbardziej znaną spośród nich jest metoda kierunkowej krystalizacji stopów eutektycznych [4, 7]. Warstwową strukturę uzyskuje się w wyniku procesu krzepnięcia stopów z jednokierunkowym odprowadzaniem ciepła. W metodzie tej wykorzystuje się fakt, że w procesie krzepnięcia stopów eutektycznych poszczególne fazy kompozytu powstają równocześnie ze stanu ciekłego. Struktura kompozytów *in situ* ma postać równolegle zorientowanych warstw rozmieszczonych w osnowie stopu będących idealnie z nią połączonych. Co więcej, struktura kompozytów powstająca przy zachowaniu warunków równowagi termodynamicznej, charakteryzuje się dużą trwałością w wysokiej temperaturze dochodzącej nawet do 0,9T<sub>t</sub>. Kompozyty *in situ* na bazie niklu i kobaltu charakteryzujące się wysoką żarowytrzymałością i żaroodpornością wykorzystywane są na elementy maszyn silnie obciążonych w wysokiej temperaturze, np. łopatki turbin gazowych.

**Metody pośrednie** są powszechnie stosowanymi metodami wytwarzania kompozytów warstwowych, najczęściej poprzez: łączenie dyfuzyjne, łączenie z jednoczesnym odkształcaniem plastycznym, osadzanie (naparowywanie lub osadzanie galwaniczne) oraz poprzez natrysk.

*Łączenie dyfuzyjne* – podczas łączenia dyfuzyjnego materiały wyjściowe występują w formie blach lub folii, które następnie są łączone ze sobą w miejscach ich styku. Na jakość takiego połączenia, a co za tym idzie na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne takich laminatów, ma wpływ wiele czynników, takich jak: odpowiednie przygotowanie powierzchni łączonych materiałów, odpowiednia temperatura, wywierany nacisk, dyfuzja oraz reakcje chemiczne między komponentami [4, 7]. Na uzyskanie dobrego połączenia mają także wpływ: współczynniki przewodności cieplnej komponentów, współczynniki rozszerzalności cieplnej, czystość powierzchni łączonych oraz atmosfera w jakiej przeprowadzany jest proces łączenia, szczególnie w wysokiej temperaturze, gdy występuje niebezpieczeństwo utleniania się materiałów. Metody łączenia dyfuzyjnego można podzielić na: łączenie adhezyjne, łączenie dyfuzyjne w stanie stałym, łączenie z przejściowym udziałem fazy ciekłej oraz łączenie z udziałem dyfuzji reaktywnej.

*Łączenie adhezyjne* – z fizycznego punktu widzenia adhezja jest to łączenie się ze sobą powierzchniowych warstw ciał fizycznych lub faz, wynikające z oddziaływań międzycząsteczkowych stykających się substancji [233]. Ma ona szczególne znaczenie przy wytwarzaniu kompozytów warstwowych typu metal-polimery, takich jak ARALL oraz GLARE [117-123]. Adhezyjne połączenia warstw stopu aluminium z żywicą epoksydową są tak silne, że nie następuje ich delaminacja nawet w momencie rozrywania kompozytów.

*Łączenie dyfuzyjne w stanie stałym* – jest to metoda łączenia ze sobą metalowych lub niemetalowych materiałów, w celu uzyskiwania kompozytów typu metalmetal [29, 234] lub metal-ceramika [107, 109]. Bazuje ona na dyfuzji w stanie stałym atomów łączonych materiałów. Proces ten wymaga zastosowania docisku, temperatury (około 0,75 bezwzględnej temperatury topnienia niżej topliwego składnika) oraz zastosowania kontrolowanej atmosfery (najczęściej redukującej lub próżni). Uzyskiwane połączenia są zazwyczaj bardzo stabilne i mogą być stosowane w relatywnie wysokiej temperaturze [64]. Jednak w niektórych przypadkach podczas łączenia dyfuzyjnego mogą formować się pory, będące następstwem działania efektu Kirkendalla, tj. występowaniem nierównych wzajemnych prędkości dyfundowania atomów łączonych metali. Może to spowodować znaczne obniżenie właściwości wytrzymałościowych połączeń [43, 235, 236].

*Łączenie z przejściowym udziałem fazy ciekłej* – jest techniką spajania metali i stopów opartą na zasadzie krystalizacji izotermicznej. Mogą tu być zastosowane dwa warianty technologii wytwarzania kompozytów warstwowych. Pierwszy polega na naprzemiennym ułożeniu niskotopliwych folii pomiędzy wysokotopliwymi substratami i ogrzaniu ich powyżej temperatury topnienia niżej topliwego składnika [237-242]. Drugi wymaga zanurzenia wysokotopliwych folii w roztopionym niskotopliwym metalu [243]. Oba warianty wymagają zastosowania odpowiednio dobranego docisku, tak aby w czasie krystalizacji nie doprowadzić do wycieku cieczy. W czasie krystalizacji powstają ciągłe warstwy faz międzymetalicznych lub roztwory stałe. Wojewoda i Zięba [239-241] z powodzeniem stosowali łączenie z przejściowym udziałem fazy ciekłej, wytwarzając materiały warstwowe z układów: Cu-Sn, Cu-In oraz Ni-Sn, używając jako substratów folii. Vazquez i de Damborenea [243, 244] wytwarzali wielowarstwowe kompozyty, zanurzając blachy z niskowęglowej stali w roztopionym cynku. Podczas prasowania krzepnący cynk działał jak klej łącząc warstwy, co prowadziło do uzyskiwania kompozytów stal-cynk.

*Łączenie z udziałem dyfuzji reaktywnej* – dyfuzja reaktywna zachodzi między dwoma stykającymi się ze sobą metalami wykazującymi tendencję do tworzenia faz międzymetalicznych [128]. Wskutek dyfuzji reaktywnej powstaje w układzie metal A-metal B faza międzymetaliczna typu A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> (a i b – niewielkie liczby naturalne) oraz roztwory stałe ( $\alpha$  – roztwór metalu B w metalu A oraz  $\beta$  – roztwór metalu A w metalu B) (rys. 5).



**Rys. 5.** Zmiana stężenia składników A i B w bimetalicznym układzie A-B, gdy tworzy się jedna faza międzymetaliczna i dwa roztwory stałe

Mechanizm wzrostu fazy A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> polega na dyfuzji atomów A i B przez warstwę fazy międzymetalicznej, dzięki czemu na obu granicach rozdziału powstają nowe cząsteczki fazy A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>. Strumień dyfuzji atomów A i B maleje ze wzrostem grubości warstwy fazy międzymetalicznej. Jeżeli najwolniejszym procesem jest migracja atomów A i B, to tworzenie się fazy A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> jest kontrolowane przez dyfuzję, a grubość warstwy x jest wyrażona wzorem:

$$x = K t^{1/n} \tag{2}$$

gdzie: *K* – współczynnik proporcjonalności zależny od stężenia, *t* – czas dyfuzji, *n* – niewielka liczba (niekoniecznie równa 2).

Oprócz tego mechanizmu istotną rolę może odgrywać proces, prowadzący do takiego rozmieszczenia atomów na granicach rozdziału, jakie jest potrzebne do zajścia reakcji, a tym samym do wzrostu warstwy fazy A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> [245-249].

Bardzo rzadko zdarza się, że w bimetalicznym układzie tworzy się tylko jedna faza międzymetaliczna. Dlatego ogólnie należy przyjąć, że w układzie metal A-metal B powstaje wiele warstw różnych faz (A<sub>a1</sub>B<sub>b1</sub>, A<sub>a2</sub>B<sub>b2</sub>, ...) zgodnych z układem równowagi (rys. 6).



**Rys. 6.** Rozkład stężenia składników A i B w bimetalicznym układzie, w którym tworzą się trzy fazy międzymetaliczne i dwa roztwory stałe

Według teorii dyfuzji reaktywnej w układach powinny powstać wszystkie równowagowe fazy, jakie znajdują się w diagramie fazowym. Dzieje się tak w rzeczywistości, ale tylko w masywnych próbkach bimetali. Z praktyki doświadczalnej wiadomo, że w układach cienkowarstwowych pojawiają się tylko niektóre fazy z wykresu fazowego, co jest efektem działania prawa przekory w warunkach wywieranego nacisku podczas wygrzewania, mającego na celu zapobieganie powstawaniu porów [245]. Proces wytwarzania kompozytów warstwowych z zastosowaniem dyfuzji reaktywnej wymaga zastosowania docisku, temperatury (niższej od temperatury topnienia niżej topliwego składnika) oraz zastosowania kontrolowanej atmosfery (najczęściej redukującej lub próżni) (rys. 7).



**Rys. 7.** Schemat ilustrujący proces wytwarzania kompozytów: a) naprzemiennie ułożone folie metali A i B poddane dociskowi w podwyższonej temperaturze, b) gotowy kompozyt składający się z warstw metalu A oraz warstw fazy międzymetalicznej, oraz roztworu stałego

metal A

Zachodzące reakcje mogą być endotermiczne lub egzotermiczne w zależności od tego czy w czasie ich przebiegu układ pochłania, czy wydziela ciepło [250, 251]. W zależności od entalpii reakcji, może występować konieczność stałego dostarczania ciepła lub tylko spowodowania tzw. zapłonu. Jak podaja dane literaturowe [172, 252], efekt cieplny około 40 kJ/mol jest wystarczający, by podtrzymywać propagujący się samorzutnie front reakcji syntezy. W takim przypadku mamy do czynienia z samorozwijającą się syntezą wysokotemperaturowa (SHS – self-propagating high-temperature synthesis). Temperatura do jakiej nastąpi samoogrzanie się takiego układu związana jest proporcjonalnie z entalpią procesu. Reakcja SHS przebiega zawsze do wyczerpania się jednego z substratów. Inicjacja reakcji może nastąpić w całej objętości badanego układu, mamy wówczas do czynienia z wybuchem cieplnym, lub lokalnie – w pewnej części układu. W drugim przypadku nastąpi także pełne przereagowanie z przemieszczającym się frontem reakcji [251-255]. Im bardziej ujemne wartości przyjmuje entalpia formowania faz, tym wieksze jest prawdopodobieństwo zaistnienia reakcji egzotermicznych samorozwijających się typu SHS. W tabeli 7 przedstawiono przykładowe entalpie formowania kilku wybranych faz międzymetalicznych.

Faza	ΔH <sub>f</sub> , kJ/mol
Ni₃Al	-38,5
NiAl	-58,8
Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	-61,2
Al₃Ti	-146
TiAl	-74,9
Ti₂Cu	-8,60
TiCu	-11,1
Ti₃Cu₄	-9,65
Ti <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>	-9,35
TiCu <sub>4</sub>	-5,53

**Tabela 7.** Entalpie formowania wybranych faz międzymetalicznych [250-253]

Dziadoń i Mola [216-219] oraz Dziadoń i Konieczny [220-232] z powodzeniem stosowali reakcje o niskich entalpiach formowania faz, wytwarzając materiały warstwowe z układów Mg-Al oraz Cu-Ti. Egzotermiczne reakcje SHS, zachodzące w układach równowagi Ti-Al oraz Ni-Al, były stosowane m.in. przez Rawersa, Almana oraz Hawka [139-146] przy wytwarzaniu kompozytów warstwowych typu metal-fazy międzymetaliczne.

*Łączenie z jednoczesnym odkształcaniem plastycznym* – w tym rodzaju łączenia komponenty w postaci blach są układane jedna na drugiej, a następnie znacznie odkształcane plastycznie. W czasie odkształcania ulegają zniszczeniu warstwy tlenków na łączonych powierzchniach i następuje ścisły kontakt pomiędzy warstwami [256, 257]. Aby warstwy się połączyły wymagane jest odpowiednie dobranie temperatury oraz prędkości odkształcania. Łączenie z jednoczesnym odkształcaniem jest z praktycznego punktu widzenia najbardziej efektywną metodą uzyskiwania kompozytów warstwowych [4]. Najczęstszymi sposobami odkształcania są: prasowanie [258], walcowanie [21-29, 259-276] oraz łączenie wybuchowe [277] – stosowane przy wytwarzaniu wielowarstwowych blach, lub wyciskanie [4] – stosowane przy wytwarzaniu wielowarstwowych prętów. Intensywne badania z wykorzystaniem tego rodzaju łączenia prowadzone są nad kompozytami typu: stal niskowęglowa-stal wysokowęglowa [16, 18-30, 272], stal-brąz [31-36], stal-aluminium [37, 38, 269], tytan-aluminium [261, 262], nikiel-aluminium [265, 266, 275] oraz aluminium-stopy aluminium [40, 273].

**Osadzanie** – kompozyty warstwowe o osnowie metalowej, uzyskiwane metodami osadzania, można zasadniczo podzielić na dwa rodzaje: wytwarzane poprzez naparowywanie oraz osadzanie galwaniczne [64]. Kompozyty wytwarzane metodami CVD i PVD charakteryzują się bardzo korzystnymi właściwościami (m.in. ekstremalnie wysoką wytrzymałością [72, 74, 84, 85], wysoką twardością [82, 83], odpornością na działanie promieniowania [85] oraz odpornością na utlenianie w wysokiej temperaturze [68]). Barbee [278] wykazał, że możliwe jest uzyskiwanie kompozytów warstwowych metodą CVD o grubościach nawet kilkuset mikrometrów, składających się z dziesiątek tysięcy warstw o grubościach kilku nanometrów. Rowe i współpracownicy [279] stosowali osadzanie magnetronowe do wytwarzania kompozytów warstwowych Nb-Nb<sub>3</sub>AI oraz Nb-Cr<sub>2</sub>Nb o grubościach warstw od 2 do 6 μm. Jednak metody CVD i PVD są kosztowne i zbyt powolne, aby mogły mieć praktyczne zastosowanie przy wytwarzaniu dużych elementów.

Osadzane galwaniczne jest także rzadko spotykanym sposobem uzyskiwania kompozytów warstwowych. Ma na to wpływ kilka czynników. Po pierwsze jest ono procesem powolnym, a co za tym idzie nieefektywnym. Po drugie, nie wszystkie metale dają się na sobie osadzać. W literaturze przede wszystkim spotyka się galwaniczne kompozyty warstwowe, w których jednym z metali jest miedź (np. kompozyty Cu-Ni, które wytwarzali Tench i White [280], Cu-Co – wytwarzane przez Kaneko, Sakakibarę i Hashimoto [46] oraz Cu-NiFeCu, wytwarzane przez zespół pod kierownictwem Podlaha [281, 282]). Cieszą się one jednak dużym zainteresowaniem, ponieważ charakteryzują się niezwykłymi właściwościami elektromagnetycznymi [283].

**Natrysk** – natrysk ciekłych metali jest metodą bardzo rzadko stosowaną do otrzymywania kompozytów warstwowych. Spowodowane jest to znaczną nierównomiernością nanoszonych warstw oraz ograniczeniem jej stosowania tylko do metali o stosunkowo niskich temperaturach topnienia (przede wszystkim Al). Wu i współpracownicy [284] otrzymywali tą metodą kompozyty typu stop aluminium-stop aluminium + 15% SiC. Także warstwy uzyskiwane poprzez natrysk plazmowy są zazwyczaj nierównomierne i porowate. Zaletą tej metody jest jednak możliwość stosowania wszystkich metali, także tych o najwyższych temperaturach topnienia [285].

#### 2.2.6. Wybrane właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie metalowej

Podniesienie właściwości wytrzymałościowych materiałów jest głównym celem stosowania laminowania [286-295]. Liczne publikacje naukowe poświęcone tej tematyce skupiają się przede wszystkim na badaniach wytrzymałości na rozciąganie oraz ściskanie (w temperaturze otoczenia i podwyższonej) [296-302], pełzania [99, 303-305], zmęczenia [306, 307], udarności [308-310] oraz odporności balistycznej. Często badana jest także podatność kompozytów warstwowych do tłumienia drgań [4, 94]. Szczególnie uważnie są analizowane także mechanizmy zniszczenia tego typu materiałów [311-327]. Badania wytrzymałości na rozciąganie oraz ściskanie były przeprowadzane na kompozytach warstwowych o osnowie metalowej wytwarzanych wszelkimi dostępnymi metodami. Technikami osadzania uzyskuje się zazwyczaj materiały, w których grubość warstw wynosi od 0,0015 do 2 μm. Pozostałe metody pozwalają na uzyskiwanie materiałów o znacznie grubszych warstwach (od 50 do 1000 μm). Oczywiste jest, że grubość warstw zasadniczo wpływa na właściwości tych materiałów. W kompozytach o ultracienkich warstwach zauważono ścisłą liniową korelację pomiędzy zmniejszającą się grubością warstw a wzrastającą wytrzymałością na rozciąganie [74, 84]. Zależność ta jest zgodna ze wzorem Halla-Petcha [328]:

$$\sigma_L = \sigma_0 + kd^{-1/2} \tag{3}$$

gdzie:  $\sigma_L$  – dolna granica plastyczności,  $\sigma_0$  – opór dla ruchu dyslokacji, k – stała będąca miarą skłonności dyslokacji do spiętrzania, d – średnica ziarna (w tym przypadku grubość warstwy).

Jako przykład można podać rezultaty prac Barbee [278], Tencha [280] oraz Menezesa [329]. Barbee korzystając z metody CVD, wytwarzał kompozyty Cu-monel o grubościach dochodzących do 200 μm. Przy grubościach poszczególnych warstw około 2,5 nm, wytrzymałość na rozciąganie tych materiałów dochodziła do 1150 MPa. Tench i Menezes wytwarzali kompozyty Cu-Ni, stosując osadzanie elektrolityczne. Ich laminaty osiągały wytrzymałość dochodzącą nawet do 1950 MPa (rys. 8).



**Rys. 8.** Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów warstwowych o ultracienkich warstwach Cu oraz Ni lub monelu w zależności od grubości zastosowanych warstw [4]

Nanolaminaty W-Mo, o grubościach warstw 40 nm dla W i 5 nm dla Mo, były wytwarzane przez Adamsa i współpracowników [330]. Ich wytrzymałość wahała się w granicach od 8000 do 12000 MPa. Bickerdike i współpracownicy [331] poddawali testom wytrzymałościowym kompozyty Al-Fe (o grubościach warstw 0,073 µm dla Al i 0,0014 µm dla Fe) uzyskane metodą CVD. Wytrzymałość tych laminatów wynosiła 770 MPa.

Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów o grubych warstwach jest uzależniona od wielu różnorakich czynników, np. grubości warstw, wielkości ziaren oraz występowania pęknięć lub delaminacji. Tak duża ilość zmiennych sprawia, że w tego typu materiałach nie można stwierdzić liniowej zależności pomiędzy grubościami warstw a wytrzymałością na rozciąganie [7]. Można jedynie w tym przypadku zastosować regułę średnich ważonych do wyliczenia granicy plastyczności kompozytów, stosując wzór:

$$R_{eKomp} = R_{eA} \cdot g_A + R_{eB} \cdot g_B \tag{4}$$

gdzie:  $R_{eKomp}$  – granica plastyczności kompozytu,  $R_{eA}$  – granica plastyczności składnika A,  $R_{eB}$  – granica plastyczności składnika B,  $g_A$  – udział objętościowy składnika A,  $g_B$  – udział objętościowy składnika B.

Reguła ta dobrze sprawdza się w przypadku kompozytów typu metal-metal, np. stal-brąz, stal węglowa-stal nierdzewna lub aluminium-stal [4]. Wydłużenie kompozytów warstwowych o osnowie metalowej jakie uzyskujemy w próbach rozciągania nie podlega tym regułom. Może być ono w niektórych przypadkach zarówno znacznie większe [189-191], jak i ekstremalnie małe w porównaniu z materiałami składowymi [139-148]. Dzieje się tak, ponieważ ma na nie wpływ bardzo dużo czynników zwiazanych z mechanizmem niszczenia takich materiałów. Można do nich zaliczyć: blokowanie możliwości poślizgu w ziarnach lub ograniczenie go do bardzo wąskiego obszaru między sąsiednimi mało plastycznymi warstwami, skłonność mniej plastycznego składnika do pękania, różne sposoby propagacji powstałych pęknięć przez warstwy itp. Jako przykład może posłużyć kompozyt warstwowy miedź-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe [222-224, 227, 229-231]. Gdy grubości warstw w takim kompozycie wynoszą 400 μm dla miedzi i 250 μm dla faz międzymetalicznych (stosunek grubości 1,6:1) to wydłużenie wynosi zaledwie około 4% (przy 45% wydłużenia dla czystej miedzi). Przyczyną tak małego wydłużenia jest specyficzny sposób deformacji tego materiału, którego schematyczny model jest pokazany na rysunku 9.

 a) pojawianie się pasm poślizgu w ziarnach miedzi przy braku śladów odkształcenia plastycznego w warstwach faz międzymetalicznych

 b) pojawianie się pasm ścinania w warstwach miedzi i w warstwach faz międzymetalicznych oraz mikropęknięć na granicy między miedzią i fazami międzymetalicznymi

- c) pojawianie się makropęknięć w warstwach faz międzymetalicznych sprawiające, że odkształcenie plastyczne warstw miedzi lokalizuje się w makropasmach ścinania, szczególnie na kierunkach pomiędzy pęknięciami w sąsiadujących warstwach faz międzymetalicznych
- d) wzrost ilości pęknięć w kompozycie oraz intensywna deformacja plastyczna w makropasmach ścinania w warstwach miedzi, która prowadzi ostatecznie do rozdzielenia próbki kompozytu



**Rys. 9.** Schemat procesu deformacji plastycznej kompozytu warstwowego miedź-fazy międzymetaliczne [223]

Na rysunku 10 pokazano topografię kompozytu warstwowego miedź-fazy międzymetaliczne po próbie rozciągania z widocznymi pęknięciami w warstwach faz międzymetalicznych oraz pasmami ścinania zlokalizowanymi w wąskich obszarach w warstwach miedzi występującymi między pęknięciami.



Rys. 10. Kompozyt miedź-fazy międzymetaliczne po próbie rozciągania [223]

Wydłużenie takich kompozytów rośnie wraz ze wzrostem grubości plastycznych warstw miedzi. Gdy stosunek grubości warstw miedzi do warstw faz międzymetalicznych wynosi 2,5:1 to wydłużenie wynosi 6%, a przy stosunku 4,9:1 wzrasta do 12%. Wyniki prac zespołów pod kierownictwem Chawli [102, 104], Zuo [105, 106, 110] oraz Sowieckiego [108] wykazały, że podobny sposób deformacji jest także charakterystyczny dla kompozytów typu metal-ceramika. Kolejnym przykładem obrazującym wpływ grubości warstw na wydłużenie, a ukazującym zupełnie inne tendencje, może być kompozyt warstwowy stal wysokowęglowa-brąz, w którym stosunek grubości warstw wynosi 1:1 [4, 7]. Gdy grubości warstw wynoszą 750 µm, to wydłużenie osiąga wartość 13%. Przy grubościach warstw wynoszą 50 µm, to wydłużenie zwiększa się ono do 21%. Natomiast gdy grubości wynoszą 50 µm, to wydłużenie zwiększa się do 60%. Badania wykazały, że trend ten jest efektem zmniejszającej się skłonności do rozwarstwiania, spowodowanej redukcją nagromadzonych naprężeń własnych, które są efektem różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej składników (tab. 3) [35].

Badania odporności na ściskanie szerokiej gamy kompozytów wykazały, że wytrzymałość na ściskanie kompozytów warstwowych jest uzależniona od stosunku grubości ich warstw i maleje wraz ze zmniejszaniem się grubości warstw kruchych (ceramiki lub faz międzymetalicznych) [105, 112, 124]. Kompozyty obciążane w kierunku równoległym do warstw mają zazwyczaj wyższą odporność na ściskanie niż obciążane w kierunku prostopadłym do warstw. Wynika to z faktu, że materiały kruche wykazują większą wytrzymałość na ściskanie niż na rozciąganie. Jako przykład można podać wyniki prób ściskania kompozytu miedź-fazy międzymetaliczne [231]. W przypadku gdy siła działa równolegle do kierunku jego warstw, naprężenie potrzebne do zniszczenia jest o około 50% wyższe niż w przypadku działania siły w kierunku prostopadłym do warstw. Wytrzymałość na ściskanie rośnie także wraz ze wzrostem stosunku grubości warstw faz międzymetalicznych do grubości warstw miedzi. W trakcie badań zauważono ponadto odmienne mechanizmy niszczenia kompozytów m.in. różnie usytuowane pęknięcia oraz delaminacje, co miało bezpośredni wpływ na właściwości mechaniczne tych materiałów (rys. 11).



**Rys. 11.** Struktura kompozytu miedź-fazy międzymetaliczne po próbie ściskania: a) w kierunku prostopadłym do warstw, b) w kierunku równoległym do warstw [223]

W wysokiej temperaturze kompozyty warstwowe mogą zachowywać się w zróżnicowany sposób. Niektóre z nich mogą cechować się znaczną stabilnością właściwości (np. Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [111], Nb-Nb<sub>3</sub>Al [198] lub Ni-NiAl [179]), inne – zachowując się anormalnie – mogą zwiększać swoją granicę plastyczności, zmniejszając zarazem swoje właściwości plastyczne (np. Ni-Ni<sub>3</sub>Al [181, 191]), jeszcze inne mogą pod wpływem wysokiej temperatury ulegać znacznemu uplastycznieniu. Przykładem materiału z tej ostatniej grupy jest kompozyt miedź-fazy międzymetaliczne [229]. W temperaturze 700°C ulegają uplastycznieniu fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe (rys. 12). Dzięki temu wydłużenie próbek jest niemal dwukrotnie większe niż w temperaturze otoczenia.



**Rys. 12.** Miejsce zerwania kompozytu miedź-fazy międzymetaliczne po próbie rozciągania w temperaturze 700°C [223]

Niektóre materiały po zlaminowaniu mogą nabywać zdolności do odkształcenia nadplastycznego. Doskonałymi przykładami mogą tu być kompozyty warstwowe wykonywane przez Snydera [332] oraz Tsai [32]. Snyder wykonywał kompozyty składające się z warstw żelaza (materiału nienadplastycznego) oraz z warstw drobnoziarnistej stali o strukturze perlitycznej (materiału nadplastycznego). Przy odpowiednio niskich prędkościach odkształcania (współczynnik m  $\approx$  5) w temperaturze 650°C uzyskiwano wydłużenie wynoszące 430%. Tsai badał kompozyty składające się z warstw stali wysokowęglowej oraz brązu aluminiowego. W temperaturze 760°C osiągały one wydłużenie dochodzące do 650%. Według tych badaczy, warstwy nadplastycznej stali wysokowęglowej, które są mocno złączone z warstwami żelaza lub brązu aluminiowego nie pozwalają tym materiałom na przewężanie się i zmuszają je do równomiernego odkształcania. Dlatego zniszczenie następuje przy znacznie większych niż normalnie dla tym materiałów stopniach odkształcenia.

Badania w podwyższonej temperaturze także dostarczają wiele ciekawych spostrzeżeń. Zagadnieniem pełzania kompozytów warstwowych zajmowali się m.in. Choi (Ni-Cu) [44], Fingers (Fe-Co) [303], Wen (Ag-Co) [304], Zhu (Cu-Co) [305] oraz Shen (Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [99]. Dla przykładu Choi stwierdził, że kompozyty Ni-Cu o grubościach warstw wynoszących 20 µm wstępnie obrabiane cieplnie przez 4 godziny w temperaturze 1000°C, a poddane następnie pełzaniu w temperaturze 500°C odkształcały się 2,5 razy wolniej od próbek bez zastosowanej wstępnej obróbki cieplnej. Sprawiły to istniejące warstwy roztworów stałych na granicach Ni-Cu. Natomiast Shen szczegółowo opisał wpływ grubości warstw Al oraz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na ewolucję mechanizmu pełzania kompozytów Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temperaturze 450°C.

Ważną właściwością materiałów jest skłonność do kruchego pękania, które jest bardzo niebezpieczne z tego względu, że zachodzi nagle i zwykle jest powodem groźnych awarii. Czynnikiem sprzyjającym kruchemu pękaniu jest duża szybkość

odkształcania [128]. W praktyce stosowanych jest wiele sposobów określania odporności na pekanie. Najcześciej w literaturze spotyka sie badania udarności przeprowadzane metodą Charpy'ego lub Izoda, próby zginania trój- lub czteropunktowego oraz badania balistyczne. Często jest także określany współczynnik intensywności naprężeń K<sub>lc</sub>. Laminowanie materiałów jest bardzo skutecznym sposobem obniżania ich skłonności do kruchego pekania. Delaminacia warstw, która może nastąpić podczas deformacji sprawia, że lokalne napreżenia obecne w okolicach peknieć mogą ulec redystrybucji oraz redukcji [40]. Taki mechanizm odkształcania skutecznie uniemożliwia propagację pęknięć. Prowadzi to do znacznego podniesienia odporności na pekanie. Doskonałym przykładem moga być kompozyty warstwowe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni wytwarzane przez Zuo [105], których udarność iest około 480 razy wieksza od udarności czystego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Podobny efekt uzyskano także w kompozytach typu metal-fazy miedzymetaliczne [93, 223, 231] oraz typu metal-metal [21, 23, 25, 26, 28, 34]. Dla przykładu, Wadsworth i Lesuer [7] udowodnili, że laminowanie stali nisko- i wysokoweglowej prowadzi zarówno do podniesienia pracy złamania próbek (1,5-krotnego w stosunku do stali niskowęglowej i 5-krotnego w stosunku do stali wysokoweglowej), jak i obniżenia przejściowej temperatury kruchości kompozytów o około 50°C w stosunku do stali niskowęglowej i, o około 150°C w stosunku do stali wysokoweglowei (rys. 13).



**Rys. 13.** Porównanie wyników testów udarności 12-warstwowego kompozytu stal wysokowęglowa-stal niskowęglowa oraz próbek monolitycznych z tych samych materiałów [7]

Natomiast Cepeda-Jimenez i współpracownicy [40] wykazali, że 11-warstwowe kompozyty składające się ze stopów aluminium do utwardzania wydzieleniowego (AW-7075 oraz AW-2024 wg PN-EN 573-30 2010) charakteryzują się doskonałą udarnością, która jest 21 razy wyższa od udarności monolitycznych próbek ze stopu AW-7075 oraz 7 razy wyższa od udarności próbek ze stopu AW-2024. Badania

udarności pozwalają określić odporność na uderzenia kompozytów warstwowych, lecz zachodzące mechanizmy zniszczenia można w tym przypadku badać jedynie poprzez analizę fraktograficzną zniszczonych próbek. Dokładną analizę procesu pękania kompozytów warstwowych pozwalają przeprowadzić próby zginania trójlub czteropunktowego. Badaniami takimi zajmowali się m.in. Pozuelo i współpracownicy [25, 27, 28] (kompozyty stal wysokoweglowa-stal niskoweglowa), Capeda-Jimenez [40] (kompozyty stop aluminium-stop aluminium), Peng [159] i Price [161] (kompozyty Ti-Al<sub>3</sub>Ti) oraz Cao [98] (kompozyty Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Kompozyty warstwowe są materiałami konstrukcyjnymi, które wzbudzają duże zainteresowanie przemysłu zbrojeniowego. Do określenia odporności balistycznej stosuje się penetratory wykonane ze stopów wolframu (np. 93W7FeCo), które są wystrzeliwane w kierunku badanych materiałów z prędkością dochodzącą do 900 m/s [93]. Vecchio [93, 94] poddawał takim badaniom kompozyty warstwowe Ti-Al<sub>3</sub>Ti oraz Ti-Al<sub>3</sub>Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uzyskane przez niego wyniki były bardzo satysfakcjonujące i pozwalały rekomendować tego typu materiały do zastosowania jako materiały kuloodporne. Woodward [310] stwierdził, że miękkie warstwy w kompozytach doskonale absorbują oraz rozprowadzają na boki energię uderzenia, a warstwy twarde nie pozwalają na jego przebicie. Riddle [321] badał kompozyty warstwowe pod kątem zastosowania przy wytwarzaniu konstrukcji lotniczych, zwracając szczególną uwagę na ich znaczną odporność na działanie uderzeń balistycznych.

Proces niszczenia zmęczeniowego kompozytów warstwowych przebiega odmiennie niż w materiałach litych. Mają na to wpływ dwa główne czynniki: możliwość delaminacji warstw oraz naprężenia własne występujące między warstwami [333]. Już w latach 70. XX wieku Chawla i Liaw [334] badając kompozyty warstwowe Al-stal nierdzewna zauważyli znaczny wpływ lokalnych delaminacji warstw na wzrost odporności na zmęczenie. Spowodowane to było ograniczeniem możliwości gwałtownej propagacji pęknięć między warstwami. Podobne spostrzeżenia poczynili: Wenchao (badając kompozyty Ni-Sn [56]), Hoffman i Gibeling (badając kompozyty Al6090/SiC-Al5182 [335]) oraz Hassan i współpracownicy (badając kompozyty Al6090/SiC-Al6013 [41, 307]). Naprężenia wewnętrzne, które powstają zazwyczaj jako efekt różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej warstw w laminatach (tab. 3) mogą również znacząco wpływać na odporność zmęczeniową. Ritchie [336] badając kompozyty warstwowe typu metal-ceramika, wykazał, że w warstwach, w których stwierdza się naprężenia ściskające, następuje obniżenie skłonności do występowania pęknięć zmęczeniowych, podczas gdy w warstwach z naprężeniami rozciągającymi następuje jej wzrost. Badaniami wpływu stosunku grubości warstw plastycznych do warstw kruchych na odporność zmęczeniową kompozytów typu metal-fazy międzymetaliczne zajmowali się Bloyer [194, 195] oraz Adharapurapu [147].

Monolityczne materiały, które mają wysokie właściwości wytrzymałościowe (np. stale), charakteryzują się niską zdolnością do tłumienia drgań. Z drugiej strony, materiały o niskich właściwościach wytrzymałościowych (np. ołów lub
tworzywa sztuczne) zachowuja się krańcowo odmiennie. Laminowanie pozwala połaczyć ze soba materiały o różnej zdolności tłumienia oraz aktywować dodatkowe mechanizmy, które występują niezależnie od mechanizmów charakterystycznych dla materiałów indywidualnych warstw. Mechanizmy te wynikają z oddziaływań miedzy warstwami o różnych modułach spreżystości. Oddziaływania te moga powodować ruch domen magnetycznych w polach napreżeń. poślizą po granicach ziaren narażonych na napreżenia ścinajace oraz przekształcanie energii mechanicznej w energie cieplna [4]. Badaniem zdolności tłumienia drgań kompozytów typu metal-fazy międzymetaliczne (Ti-Al<sub>3</sub>Ti) zajmował się Vecchio [94]. Kompozyty typu metal-metal (stal wysokoweglowa-braz) były szczegółowo badane pod względem zdolności tłumienia drgań przez Bonnera i współpracowników [337]. Wykazali oni, że w zakresie czestotliwości 2-40 Hz kompozyty warstwowe zachowuja sie znacznie lepiej niż monolityczne materiały z których się składaja, mając 2-krotnie większą zdolność tłumienia drgań w porównaniu do brązu cynowego i aż 10-krotnie większą w porównaniu do stali wysokowęglowej. W tabeli 8 przedstawiono współczynniki tłumienia drgań różnych materiałów monolitycznych oraz kompozytów warstwowych.

Materiał	Częstotliwość, Hz	Współczynnik tłumienia drgań, bezwymiarowy	
Stal wysokowęglowa	20-30	0,0001	
Żeliwo szare	50	0,0050	
Brąz cynowy	20-30	0,0005	
Kompozyt warstwowy stal wysokowęglowa-brąz cynowy	20	0,0010	
Kompozyt warstwowy stal wysokowęglowa-brąz cynowy	30	0,0012	

*Tabela 8.* Zdolność tłumienia drgań wybranych materiałów monolitycznych oraz warstwowych [337]

### 2.2.7. Mechanizmy niszczenia kompozytów warstwowych

Właściwości kompozytów warstwowych zależą w znacznym stopniu od właściwości materiałów składowych oraz od mechanizmów ich niszczenia. Mikrostruktura warstw kompozytów (wielkość ziaren oraz kształt i rozmieszczenie występujących faz) jest głównym czynnikiem mającym wpływ na możliwość propagacji pęknięć wewnątrz tych warstw. Natomiast sposób przechodzenia pęknięcia przez kolejne warstwy jest czynnikiem mającym duży wpływ na lokalną redukcję naprężeń na wierzchołkach pęknięć. W przypadku kompozytów warstwowych nie mają większego zastosowania standardowe modele pękania zaproponowane przez Griffitha oraz Orowana [333]. Znacznie bardziej przydatne są w tym przypadku mechanizmy niszczenia zidentyfikowane przez Ritchie'go [336] (rys. 14).



### Mechanizm niszczenia

a) kruche pękanie wszystkich warstw

- b) kruche pękanie twardych warstw oraz odkształcanie się warstw plastycznych zlokalizowane w pasmach ścinania
- c) kruche pękanie twardych warstw oraz zrywanie plastycznych warstw wymuszające ponowną renukleację pęknięć
- kruche pękanie kolejnych twardych warstw połączone z odkształcaniem warstw plastycznych
- e) odchylanie kierunku pęknięć spowodowane miejscową delaminacją warstw
- f) pękanie warstw po okresie równomiernego odkształcania plastycznego i przewężeniu



Schemat propagacji pęknięć kierunek odkształcania

pekniecie

Rys. 14. Mechanizmy niszczenia kompozytów warstwowych [336, 338]

Wielu badaczy na świecie zaimuje sie obecnie modelowaniem mechanizmów niszczenia kompozytów warstwowych, stosując matematyczne modele obliczeniowe oraz metodę elementów skończonych (MES) [339-355]. Niemniej jednak, istotnym warunkiem otrzymania wiarygodnego modelu numerycznego i poprawnych wyników obliczeń jest poznanie rzeczywistego procesu zniszczenia. Naiczestszymi metodami wykorzystywanymi do tego celu sa metody doświadczalne, jednakże obecne możliwości obliczeniowe komputerów pozwalaja na wspomaganie tego zagadnienia za pomoca analiz numerycznych. Pełna weryfikacja zaproponowanych metod modelowania kompozytów warstwowych jest możliwa po eksperymentalnych badaniach utworzonych modeli oraz porównaniu ilości energii pochłoniętej przez model rzeczywisty oraz numeryczny. Wynika to z faktu, że proces niszczenia struktur kompozytów składa się ze zniszczeń występujących w pojędynczych warstwach (np. pękania, odspajania czy wyboczenia) oraz z delaminacji poszczególnych warstw. W makroskali wszystkie te zjawiska mogą występować w różnej proporcji i skali, co jest powodem powstawania określonych efektów globalnych, będących nie tylko zagadnieniami mechanicznymi, ale również cieplnymi i chemicznymi [353]. Dotychczasowe próby opracowania algorytmów pozwalających na symulację progresywnego niszczenia kompozytów, z uwzględnieniem sposobu reprezentacji kompozytu w modelach MES, można podzielić na dwa główne nurty:

- próby polegające na znalezieniu kryterium możliwego do zastosowania poprzez różnego rodzaju parametry modyfikowane w trakcie obliczeń (zerowanie grubości warstw, degradacja sztywności itp.);
- próby, w których zniszczenie jest modelowane metodami podobnymi do stosowanych w mechanice pękania (gdzie warstwy kompozytu połączone są w modelu różnego rodzaju łącznikami, które – po wystąpieniu określonych kryteriów – są rugowane).

Podejście pierwsze ma ogromną zaletę polegającą na tym, że modele MES używane w analizach nie różnią się zbytnio od modeli używanych przy tradycyjnym modelowaniu kompozytów. Dzięki temu koszty obliczeń (czas modelowania, wielkość modelu) są zdecydowanie mniejsze niż przy podejściu drugim. Wydaje się, że największy problem związany z podejściem pierwszym to fakt, że niektóre efekty, występujące w trakcie niszczenia kompozytów, nie są jednoznacznie związane ze stanem naprężenia/odkształcenia panującego w strukturze i uwzględnienie ich w kryterium zniszczenia jest bardzo trudne. Podejście drugie wymaga zamodelowania poszczególnych warstw kompozytu jako osobnych warstw elementów skończonych. Oznacza to zazwyczaj wydłużony czas tworzenia modelu MES i wymaga bardzo dużych mocy obliczeniowych. Niemniej samo podejście wydaje się prostsze w zastosowaniu i jest bliższe procesom, które mają miejsce w rzeczywistości. Komercyjne programy MES używane do modelowania progresywnego zniszczenia, korzystają zarówno z podejścia "parametrycznego" (np. LS-DYNA), jak i z podejścia "z łącznikiem" (np. PAM-CRASH oraz ABAQUS FEA). Pokazuje to wyraźnie, że żadna z metod nie dopracowała się jeszcze powszechnie akceptowanych, sprawdzonych algorytmów. Co gorsza, znakomita większość publikacji, w których przedstawiono w miarę pozytywne rezultaty, dotyczy modelowania bardzo prostych struktur, obciążanych w sposób pozwalający dość dokładnie przewidzieć, jakie powinny być poprawne wyniki obliczeń [341, 345, 352]. Szczególnie duże osiągnięcia w dziedzinie modelowania właściwości kompozytów warstwowych typu metal-fazy międzymetaliczne (Ti-Al<sub>3</sub>Ti oraz Ti6Al4V-Al<sub>3</sub>Ti) ma zespół badaczy z Uniwersytetu Kalifornijskiego w San Diego, w skład którego wchodzą m.in. Li, Olevsky oraz Meyers [124, 156, 157]. Dokonali oni skutecznego modelowania zarówno mechanizmu zniszczenia takich materiałów, jak i rozkładu naprężeń własnych powstających w trakcie ich formowania, właściwości sprężystych oraz anizotropii właściwości.

### 2.3. Analiza układów równowagi Ti-Cu, Ti-Cu-Fe, Ti-Al, Ni-Al oraz występujących w nich faz

W pracy przedstawiono warstwowe materiały konstrukcyjne typu metal-fazy międzymetaliczne z tytanem, niklem oraz żelazem jako materiałami osnowy. Z właściwościami tych metali zapoznano się, analizując prace Sieniawskiego, Dobrzańskiego, Przybyłowicza i innych [128, 356-363]. W celu pełnego zrozumienia procesów zachodzących podczas kształtowania struktury kompozytów warstwowych, niezbędna jest dogłębna analiza układów równowagi faz Ti-Cu, Ti-Cu-Fe, Ti-Al oraz Ni-Al.

### 2.3.1. Układ równowagi faz Ti-Cu

Na rysunku 15 przedstawiono wykres układu równowagi faz stopów Ti-Cu sporządzony przez Murraya [364].



Rys. 15. Wykres układu równowagi faz Ti-Cu [364]

**Roztwory stałe miedzi w tytanie**  $\alpha$  i  $\beta$  powstają na osnowie dwóch odmian alotropowych tytanu. W Ti $\alpha$  może rozpuścić się do 1,6% at. miedzi w temperaturze 790°C. W Ti $\beta$  może rozpuścić do 13,5% at. miedzi w temperaturze 1005°C [365].

**Faza Ti<sub>2</sub>Cu** zawiera od 67 do 68% at. tytanu [365]. Ti<sub>2</sub>Cu powstaje w wyniku przemiany perytektycznej z roztworu ciekłego i roztworu stałego  $\beta$  w temperaturze 1005°C lub w stanie stałym podczas przemiany eutektoidalnej w temperaturze 790°C. Ti<sub>2</sub>Cu wchodzi także wraz z TiCu w skład mieszaniny eutektycznej powstającej z roztworu ciekłego o zawartości 43% at. tytanu w temperaturze 960°C.

**Faza TiCu** jest fazą niestechiometryczną występującą w zakresie stężeń od 48 do 51% at. tytanu, krystalizującą bezpośrednio z roztworu ciekłego w temperaturze 982°C [365].

**Faza Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>** jest stechiometryczna i zawiera 42,9% at. tytanu [365]. Mała różnica w składzie chemicznym pomiędzy Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> i Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> sprawia duże problemy w ich rozróżnieniu podczas mikroanalizy rentgenowskiej.

**Faza Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>** jest stechiometryczna i zawiera 40% at. tytanu [365]. W stanie stałym występuje w równowadze z fazą TiCu<sub>4</sub>. Należy dodać, że Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> powstaje tylko w wyniku reakcji w stanie stałym.

**Faza TiCu**<sub>2</sub> jest stechiometryczna i zawiera 33,3% at. tytanu [365]. Występuje ona tylko w wąskim zakresie temperatur pomiędzy 890 a 870°C [364]. W tempe-

raturze 870°C TiCu<sub>2</sub> ulega przemianie eutektoidalnej w wyniku, której powstaje mieszanina składająca się z TiCu<sub>4</sub> i Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>.

**Faza TiCu**<sub>4</sub> jest niestechiometryczna i zawiera od 19,1 do 22% at. tytanu [365], a obecność tlenu lub węgla stabilizuje ją [366]. TiCu<sub>4</sub> tworzy eutektykę razem z TiCu<sub>2</sub> o zawartości 27% at. tytanu, powstającą w temperaturze 875°C.

**Roztwór stały tytanu w miedzi** zawiera do 8% at. tytanu w temperaturze przemiany perytektycznej 885°C. Rozpuszczalność może znacznie wzrosnąć jeżeli występuje tlen. W roztworach o zawartości tytanu większych niż 4% występuje silna tendencja do powstawania roztworów stałych uporządkowanych [365].

Typy sieci krystalicznych oraz wartości parametrów sieciowych dla faz międzymetalicznych z układu Ti-Cu są przedstawione w tabeli 9.

**Tabela 9.** Układy krystalograficzne, typy oraz parametry sieci faz międzymetalicznych układu Ti-Cu [364]

Faza	Układ	Тур	a, nm	b, nm	c, nm
Ti₂Cu	Tetragonalny	MoSi <sub>2</sub>	0,2944	-	1,0786
TiCu	Tetragonalny	TiCu	0,3107	-	0,5919
Ti₃Cu₄	Tetragonalny	Ti₃Cu₄	0,3126	-	1,9964
Ti₂Cu₃	Tetragonalny	Ti₂Cu₃	0,3137	-	1,4024
TiCu <sub>2</sub>	Rombowy	Au <sub>2</sub> V	0,4363	0,7997	0,4478
TiCu <sub>4</sub>	Jednoskośny	Au₄Zr	0,4530	0,4342	1,2930

### **Fazy metastabilne**

W stopach miedzi z tytanem możliwe jest przeprowadzenie utwardzania wydzieleniowego. Umocnienie wywołane jest przez metastabilne fazy bogate w tytan, koherentne z osnową. W wyższej temperaturze zachodzi transformacja tych faz w niekoherentną stabilną fazę TiCu<sub>4</sub>. Możliwe jest także utwardzanie wydzieleniowe stopów tytanu z zakresu występowania roztworu stałego  $\alpha$ . Fazą umacniającą jest w tym przypadku Ti<sub>2</sub>Cu [367]. Przy gwałtownym chłodzeniu roztworu stałego  $\beta$  faza ta ulega przemianie martenzytycznej. Morfologia martenzytu zależy od zawartości miedzi. Dla zawartości mniejszej od 3,8% at. struktura zawiera duże ziarna martenzytu, podczas gdy dla zawartości większych od 3,8% at. miedzi, formowany jest martenzyt o cienkich, długich igłach [368, 369]. Wykorzystując krystalizację z dużym przechłodzeniem (*splat cooling*), Giessen [370] uzyskał metastabilną fazę TiCu<sub>3</sub>, która nie występuje w układzie równowagi Ti-Cu, a zawiera pomiędzy 21 a 25% at. tytanu. Na drodze gwałtownego chłodzenia Murty [371] otrzymał stopy amorficzne zawierające pomiędzy 50 a 90% tytanu.

### 2.3.2. Układ równowagi faz Ti-Cu-Fe

Potrójny układ równowagi faz Ti-Cu-Fe składa się z trzech układów podwójnych: Ti-Cu (omówionego w poprzednim podrozdziale), Cu-Fe oraz Ti-Fe. Cechą charakterystyczną układu równowagi faz Cu-Fe jest brak występowania faz międzymetalicznych. Na rysunku 16 przedstawiono wykres tego układu sporządzony przez Bakera [372].



Rys. 16. Wykres układu równowagi faz Cu-Fe [372]

**Roztwór stały żelaza w miedzi** zawiera do około 0,4% at. żelaza w temperaturze przemiany perytektycznej 1098°C. Wraz ze spadkiem temperatury spada także rozpuszczalność i w temperaturze otoczenia wynosi ona około 0,08 % at. [373].

**Roztwory stałe miedzi w żelazie**  $\alpha$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  powstają na osnowie odmian alotropowych żelaza. W Fe $\alpha$  może rozpuścić się do 1,8% at. miedzi w temperaturze 845°C. W temperaturze otoczenia rozpuszczalność miedzi spada do około 0,17% at. W Fe $\gamma$  może rozpuścić do 13% at. miedzi. W Fe $\delta$  może rozpuścić się do 6% at. miedzi w temperaturze 1491°C [373].

Na rysunku 17 przedstawiono wykres układu równowagi faz Ti-Fe sporządzony przez Okamoto [374].



Rys. 17. Wykres układu równowagi faz Ti-Fe [374]

**Roztwory stałe żelaza w tytanie** powstają na osnowie dwóch odmian alotropowych tytanu. W Tia może rozpuścić się poniżej 0,05% at. żelaza w temperaturze przemiany eutektoidalnej 595°C. W temperaturze otoczenia rozpuszczalność żelaza spada poniżej 0,01% at. W Tiß może rozpuścić się do 22% at. żelaza w temperaturze przemiany eutektycznej 1065°C [375].

**Faza TiFe** zawiera od 47,5 do 50,3% at. żelaza. Powstaje w wyniku przemiany perytektycznej w temperaturze 1317°C z roztworu ciekłego i fazy TiFe<sub>2</sub>. TiFe wchodzi także wraz z roztworem  $\beta$  w skład mieszaniny eutektycznej powstającej z roztworu ciekłego o zawartości 29% at. żelaza, krystalizującej w temperaturze 1065°C. Roztwór stały  $\beta$  o zawartości 15% at. żelaza podlega rozpadowi w wyni-ku przemiany eutektoidalnej w temperaturze 595°C i wyniku tego powstaje mieszanina składająca się z roztworu stałego żelaza w tytanie (niemal czystego Ti $\alpha$ ) oraz fazy TiFe [375].

**Faza TiFe**<sub>2</sub> jest fazą kongruentną krystalizującą bezpośrednio z roztworu ciekłego w temperaturze 1427°C. Zawiera od 64,8 do 72,5% at. żelaza. Wchodzi także wraz z roztworem stałym  $\alpha$  w skład mieszaniny eutektycznej powstającej z roztworu ciekłego o zawartości 84% at. żelaza, krystalizującej w temperaturze 1289°C [375]. **Roztwory stałe tytanu w żelazie**  $\alpha$  **i**  $\gamma$  powstają na osnowie odmian alotropowych żelaza. W Fe $\alpha$  może rozpuścić się do 9,8% at. tytanu w temperaturze przemiany eutektycznej 1289°C. Wraz ze spadkiem temperatury rozpuszczalność spada i w temperaturze otoczenia wynosi około 2,2% at. Maksymalna rozpuszczalność tytanu w Fe $\gamma$  wynosi 0,8% at. w temperaturze 1150°C [375].

Typy sieci krystalicznych oraz wartości parametrów sieciowych dla faz międzymetalicznych z układu Ti-Fe są przedstawione w tabeli 10.

**Tabela 10.** Układy krystalograficzne, typy oraz parametry sieci faz międzymetalicznych z układu Ti-Fe [372]

Faza	Układ	Тур	a, nm	c, nm
TiFe	Regularny	CsCl	0,299	_
TiFe <sub>2</sub>	Heksagonalny	MgZn₂	0,479	0,782

Badaniami potrójnego układu równowagi fazowej Ti-Cu-Fe zajmowali się m.in. van Beek [376] oraz Raghavan [377]. Szczególnie przydatne są przekroje izotermiczne wykonane przez van Beeka. Na rysunku 18 przedstawiono przekrój izotermiczny układu Ti-Cu-Fe w temperaturze 850°C.



Rys. 18. Przekrój izotermiczny układu równowagi Ti-Cu-Fe w temperaturze 850°C [376]

W Ti $\alpha$  może rozpuścić w temperaturze 850°C poniżej 0,04% at. żelaza i około 2% at. miedzi. W Ti $\beta$  rozpuszczalność żelaza wynosi około 18% at., a miedzi około 5% at. Obecność miedzi stabilizuje roztwór  $\beta_{Ti}$ . W fazie TiFe może rozpuścić się do 38% at. miedzi. W fazie TiFe<sub>2</sub> rozpuszczalność miedzi wynosi około 4% at. Obecność żelaza stabilizuje fazę Ti<sub>2</sub>Cu i może ona zawierać do 2% at. Fe. Fazy TiCu, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> oraz TiCu<sub>4</sub> mogą zawierać mniej niż 0,5% at. żelaza [376, 377]. W tym przekroju występuje pięć dodatkowych faz, które nie występowały w układach podwójnych. W tabeli 11 przedstawiono skład faz T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>,  $\tau$  oraz  $\tau_1$ .

Oznaczenie	Skład		Тур
T <sub>1</sub>	T33Cu67-xFex	1 < x < 2,5	Brak odpowiednika w układzie Ti-Cu
T <sub>2</sub>	T40Cu60-xFex	5 < x < 17	Izomorficzna z fazą Ti <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub>
T <sub>3</sub>	T43Cu57-xFex	21 < x < 24	Izomorficzna z fazą Ti₃Cu₄
τ	T <sub>37</sub> Cu <sub>63-x</sub> Fe <sub>x</sub>	6 < x < 7	Brak odpowiednika w układzie Ti-Cu
τ1	T45Cu55-xFex	4 < x < 5	Brak odpowiednika w układzie Ti-Cu

Tabela 11. Fazy trójskładnikowe występujące w układzie Ti-Cu-Fe [376]

### Fazy metastabilne

Wykorzystując krystalizację z dużym przechłodzeniem, Klement [378] uzyskiwał przesycone roztwory stałe miedzi w żelazie i żelaza w miedzi. Metastabilne stopy zawierające przesycone roztwory stałe z układu Cu-Fe były wytwarzane także na drodze deformacji wysokoenergetycznych i badane m.in. przez przez Bachmaiera [379] oraz Qi [380]. Ray [381] uzyskał przesycone roztwory stałe na osnowie Ti $\beta$ , zawierające do 35% at. żelaza oraz metastabilną fazę na osnowie TiFe, zawierającą od 35 do 50% at. żelaza. Na drodze gwałtownego chłodzenia Sumiyama [382] otrzymał stopy z układu Ti-Fe o strukturze amorficznej, zawierające pomiędzy 20 a 75% at. tytanu.

### 2.3.3. Układ równowagi faz Ti-Al

Na rysunku 19 przedstawiono wykres układu równowagi faz Ti-Al sporządzony przez Raghavana [383].



Rys. 19. Wykres układu równowagi faz Ti-Al [383]

**Roztwory stałe aluminium w tytanie** powstają na osnowie dwóch odmian alotropowych tytanu. W Tiα może rozpuścić się do 51,5% at. aluminium w temperaturze przemiany perytektycznej 1463°C. W temperaturze otoczenia rozpuszczalność aluminium spada do około 11% at. W Tiβ może rozpuścić do 44,8% at. aluminium w temperaturze przemiany perytektycznej 1490°C [383-385].

**Faza Ti<sub>3</sub>Al** zawiera od 20,1 do 38,2% at. aluminium. Powstaje w temperaturze 1180°C, w stanie stałym, w wyniku przemiany kongruentnej nieporządek $\leftrightarrow$ porządek z roztworu  $\alpha_{Ti}$  o zawartości 30,9% at. aluminium. Wchodzi także wraz z fazą TiAl w skład mieszaniny eutektoidalnej powstającej z roztworu  $\alpha_{Ti}$  o zawartości 39,6% at. aluminium, która zachodzi w temperaturze 1118°C [383-385].

**Faza TiAl** zawiera od 46,7 do 62,1% at. aluminium. Powstaje w wyniku przemiany perytektycznej w temperaturze 1463°C z roztworu ciekłego i roztworu stałego  $\alpha_{Ti}$  lub bezpośrednio w wyniku krystalizacji z roztworu ciekłego [383-385].

**Faza TiAl**<sub>2</sub> zawiera od 66,2 do 67,5% at. aluminium [383, 385]. Okamoto [384] sugerował jednak, że jest ona fazą stechiometryczną. Powstaje w wyniku przemiany perytektoidalnej w temperaturze 1175°C z faz TiAl oraz Ti₅Al<sub>11</sub>.

**Faza Ti**₅**Al**<sub>11</sub> zawiera od 68,5 do 72,2% at. aluminium. Powstaje w wyniku przemiany perytektycznej w temperaturze 1416°C z roztworu ciekłego i fazy międzymetalicznej TiAl lub bezpośrednio w wyniku krystalizacji z roztworu ciekłego. Występuje powyżej temperatury 990°C, w której to ulega rozpadowi w wyniku przemiany eutektoidalnej [383-385].

**Faza Ti**<sub>3</sub>**Al**<sub>23</sub> zawiera od 72,2 do 73,1% at. aluminium. Powstaje w wyniku przemiany perytektoidalnej w temperaturze 777°C z faz TiAl<sub>2</sub> oraz TiAl<sub>3</sub>. Okamoto [384] uważał jednak, że jest ona fazą metastabilną i nie zamieścił jej w układzie równowagi fazowej Ti-Al.

**Faza TiAl**<sub>3</sub> jest fazą stechiometryczną zawierającą 75% at. aluminium. Powstaje w wyniku przemiany perytektycznej w temperaturze 1393°C z roztworu ciekłego i fazy międzymetalicznej Ti₅Al<sub>11</sub> lub bezpośrednio w wyniku krystalizacji z roztworu ciekłego o zawartości aluminium wyższej od 81% at.

**Roztwór stały tytanu w aluminium** zawiera do 0,147% at. tytanu w temperaturze przemiany perytektycznej 665°C. Wraz ze spadkiem temperatury rozpuszczalność tytanu spada i w temperaturze otocznia wynosi zaledwie około 0,01% at. [383-385].

Typy sieci krystalicznych oraz wartości parametrów sieciowych dla poszczególnych faz międzymetalicznych z układu Ti-Al są przedstawione w tabeli 12.

Faza	Układ	Тур	a, nm	c, nm
Ti₃Al	Heksagonalny	Ni₃Sn	0,462	0,577
TiAl	Tetragonalny	CuAu I	0,401	0,407
TiAl <sub>2</sub>	Tetragonalny	Ga₂Hf	0,398	2,436
Ti₅Al₁ı	Tetragonalny	ZrAl₃	0,392	1,652
Ti <sub>9</sub> Al <sub>23</sub>	Tetragonalny	TiAl₃	0,384	3,347
TiAl₃	Tetragonalny	TiAl₃	0,386	0,858

**Tabela 12.** Układy krystalograficzne, typy oraz parametry sieci faz międzymetalicznych układu Ti-Al [386]

### Fazy metastabilne

Metastabilne roztwory stałe na osnowie Tiα o sieci heksagonalnej, zawierające do 60% at. aluminium oraz na osnowie aluminium o sieci RSC, zawierające powyżej 75% at. aluminium, były wytwarzane na drodze stopowania mechanicznego przez Oehringa [387]. Wykorzystując krystalizację z przechłodzeniem Liu [388], uzyskiwał metastabilne fazy niewystępujące w układzie równowagi. Obecność metastabilnych faz: Ti<sub>17</sub>Al<sub>3</sub>, Ti<sub>19</sub>Al<sub>6</sub>, Ti<sub>2</sub>Al, Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> oraz Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> była sygnalizowana także w publikacjach Batalu [385] oraz Villarsa i Calverta [389].

### 2.3.4. Układ równowagi faz Ni-Al

Na rysunku 20 przedstawiono wykres układu równowagi faz Ni-Al sporządzony przez Okamoto [390].



Rys. 20. Wykres układu równowagi faz Ni-Al [390]

**Roztwór stały aluminium w niklu** zawiera do 20,2% at. aluminium w temperaturze przemiany eutektycznej 1385°C. Wraz ze spadkiem temperatury rozpuszczalność aluminium spada i w temperaturze otocznia wynosi około 7,5% at. [390-392].

**Faza Ni**<sub>3</sub>**Al** zawiera od 24 do 27% at. aluminium. Powstaje w wyniku przemiany perytektycznej w temperaturze 1395°C z roztworu ciekłego i fazy międzymetalicznej NiAl [390-392].

**Faza Ni**<sub>5</sub>**Al**<sub>3</sub> zawiera od 32 do 36% at. aluminium. Powstaje w wyniku przemiany perytektoidalnej w temperaturze 697°C z faz Ni<sub>3</sub>Al oraz NiAl [390-392].

**Faza NiAl** jest fazą kongruentną, która zawiera od 30,8 do 58% at. aluminium. Krystalizuje bezpośrednio z roztworu ciekłego w temperaturze 1638°C [390-392].

**Faza Ni₂Al**<sub>3</sub> zawiera od 59,5 do 63,2% at. aluminium. Powstaje w wyniku przemiany perytektycznej w temperaturze 1133°C z roztworu ciekłego i fazy międzymetalicznej NiAl [390-392].

**Faza NiAl**<sub>3</sub> jest fazą stechiometryczną zawierającą 75% at. aluminium. Powstaje w wyniku przemiany perytektycznej w temperaturze 854°C z roztworu ciekłego i fazy międzymetalicznej Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> [390-392].

**Roztwór stały niklu w aluminium** zawiera do 0,023% at. niklu w temperaturze przemiany eutektycznej 640°C. Wraz ze spadkiem temperatury rozpuszczalność niklu spada i w temperaturze otocznia wynosi zaledwie około 0,001% at. [386, 392].

Typy sieci krystalicznych oraz wartości parametrów sieciowych dla poszczególnych faz międzymetalicznych z układu Ni-Al są przedstawione w tabeli 13.

**Tabela 13.** Układy krystalograficzne, typy oraz parametry sieci faz międzymetalicznych układu Ni-AI [386, 389]

Faza	Układ	Тур	a, nm	b, nm	c, nm
Ni₃Al	Regularny	Cu₃Au	0,357	-	-
Ni₅Al₃	Rombowy	Ga₃Pt₅	?	?	?
NiAl	Regularny	CsCl	0,289	-	-
Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Heksagonalny	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	0,436	-	0,490
NiAl₃	Rombowy	Fe₃C	0,661	0,737	0,481

### **Fazy metastabilne**

Wykorzystując krystalizację z przechłodzeniem, Tonejc [393] uzyskiwał metastabilne roztwory stałe na osnowie aluminium, zawierające do 7,7% at. niklu. Metastabilne fazy: Ni<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> oraz  $\eta$  (zawierającą od 2,3 do 10,1% at. Ni) były wytwarzane przez Chi [394] na drodze mechanicznego stopowania. Fazy o składach odpowiadających fazom stabilnym lecz o innych sieciach krystalicznych były uzyskiwane przez Cantora i Cahna na drodze naparowywania [395]. Gwałtowne oziębianie fazy NiAl o zawartości około 64% at. niklu prowadzi do powstania struktury martenzytycznej. Stopy takie wykazują efekt pamięci kształtu [396].

## **3** wnioski z przeglądu literatury

Analiza literatury poświęconej kompozytom warstwowym o osnowie metalowej pozwala stwierdzić, że są one grupą materiałów, która rozwija się od najdawniejszych czasów [1-12]. Różne były i są motywy laminowania metali oraz stopów, np. uzyskiwanie materiałów zawierających zwiekszoną zawartość dodatków stopowych w swojej objetości, obniżanie kosztów poprzez łaczenie materiałów drogich z tańszymi i łatwiej dostępnymi, podnoszenie walorów estetycznych oraz dekoracyjnych, uzyskiwanie specyficznych właściwości fizycznych itd. O ile w przeszłości produkowano przede wszystkim kompozyty typu metalmetal, to obecnie rozwijają się one niezależnie w wielu kierunkach, obejmując kompozyty typu: metal-metal, metal-ceramika, metal-polimery oraz metal-fazy międzymetaliczne [4, 16-124, 139-232]. Współczesne materiały warstwowe mogą być wytwarzane wieloma różnymi metodami. Najbardziej znaną spośród metod bezpośrednich jest metoda kierunkowej krystalizacji stopów eutektycznych [7]. Do metod pośrednich zaliczamy: łączenie dyfuzyjne, łączenie z jednoczesnym odkształcaniem plastycznym, osadzanie poprzez naparowywanie, osadzanie galwaniczne i natrysk [234-285]. Zastosowane metody maja zasadniczy wpływ na możliwość uzyskiwania różnych grubości warstw, które w nowoczesnych kompozytach warstwowych mogą zawierać się w przedziale od kilku nanometrów do kilku milimetrów [4]. Z technicznego punktu widzenia, głównym powodem wytwarzania materiałów warstwowych było i jest zoptymalizowanie kombinacji ich wytrzymałości, twardości oraz udarności [7]. Użyteczność faz międzymetalicznych jako materiału konstrukcyjnego ograniczona jest przez ich niską plastyczność oraz kruchość w temperaturze otoczenia. Poprawa ich właściwości mechanicznych oraz odporności na pękanie może być uzyskana poprzez laminowanie ich z plastycznymi metalami [139-148, 155-162]. Rozliczne publikacje naukowe poświęcone tematyce kompozytów typu metal-fazy międzymetaliczne, skupiają się przede wszystkim na badaniach wytrzymałości na rozciąganie oraz ściskanie, pełzania, zmęczenia, udarności, odporności balistycznej oraz podatności do tłumienia drgań [94, 286-310, 337]. Szczególnie uważnie analizowane są mechanizmy zniszczenia tego typu materiałów [311-327, 329-338]. Podjęto także próby modelowania ich właściwości [340-355]. Analiza układów równowagi Ti-Cu, Ti-Cu-Fe, Ti-Al oraz Ni-Al [364, 374, 376, 383, 390] pozwoliła stwierdzić, że występują w nich rozliczne fazy międzymetaliczne. Dlatego na bazie każdego z nich można wytwarzać kompozyty warstwowe typu metal-fazy międzymetaliczne. Duża ilość faz oraz przemian fazowych w analizowanych układach powinna pozwolić na skuteczne podejmowanie prób kształtowania struktury, a co za tym idzie, także właściwości mechanicznych wytwarzanych kompozytów.

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury stwierdzono, że w badaniach występują luki, które powinny zostać uzupełnione. W szczególności brak jest publikacji uwzględniających kompleksową analizę możliwości kształtowania struktury kompozytów warstwowych poprzez sterowanie czasem i temperaturą ich wygrzewania lub odpowiedniego chłodzenia po zakończeniu reakcji syntezy faz międzymetalicznych.

Uzasadnia to wybór tematu pracy oraz celowość podjętych badań.

### TEZA, CEL I PROGRAM PRACY

Odpowiednio dobierając parametry procesu wytwarzania kompozytów, można zmieniać ich strukturę. Zmianom struktury materiałów zawsze towarzyszą zmiany właściwości mechanicznych. Zatem, sterując strukturą, można tym samym sterować ich właściwościami mechanicznymi. Przedstawiona analiza literatury oraz wcześniejsze badania własne autora upoważniają do wysunięcia następującej tezy:

możliwe jest kształtowanie w szerokim zakresie struktury wielowarstwowych materiałów kompozytowych, składających się z metali oraz faz międzymetalicznych, uzyskiwanych na drodze wysokotemperaturowych reakcji zachodzących na granicy pomiędzy tytanem a aluminium, tytanem a miedzią, niklem a aluminium oraz żelazem, miedzią a tytanem. Kształtowanie struktury tego rodzaju kompozytów jest możliwe poprzez: wygrzewanie w temperaturze niższej od temperatury inicjacji reakcji SHS, sterowanie czasem wygrzewania lub odpowiednie chłodzenie po zakończeniu reakcji syntezy faz. Sterowanie w sposób zaplanowany strukturą stwarza możliwość prognozowania właściwości mechanicznych kompozytów warstwowych o osnowie metali z udziałem faz międzymetalicznych.

Zgodnie ze sformułowaną tezą przyjęto cel naukowy pracy, którym jest przeanalizowanie możliwości kształtowania właściwości mechanicznych kompozytów warstwowych o osnowie metalowej z udziałem faz międzymetalicznych. Dobór metali osnowy miał na celu uzyskanie kompozytów o małej gęstości (z osnową tytanową), żarowytrzymałych (z osnową niklową) oraz relatywnie tanich (z osnową żelazną). Zarazem wszystkie te kompozyty musiały charakteryzować się wysokimi właściwościami mechanicznymi, a szczególnie wysoką wytrzymałością na rozciąganie, dużą udarnością oraz wysoką twardością warstw faz międzymetalicznych.

Dla udowodnienia prawdziwości tezy i osiągnięcia wyznaczonego celu pracy niezbędne jest rozwiązanie szeregu zadań szczegółowych. Do najważniejszych z nich należy zaliczyć:

- analizę procesów syntezy faz międzymetalicznych, zachodzących podczas formowania kompozytów warstwowych, które były wytwarzane przy użyciu substratów: tytanu i aluminium, tytanu i miedzi, niklu i aluminium oraz żelaza, tytanu i miedzi;
- identyfikację faz międzymetalicznych występujących w wytworzonych kompozytach;

- określenie wpływu parametrów procesów syntezy oraz sposobu chłodzenia gotowych kompozytów na uzyskiwaną strukturę;
- określenie właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów, ze szczególnym uwzględnieniem relacji między strukturą a właściwościami;
- kompleksową analizę mechanizmów odkształcania plastycznego wytworzonych kompozytów warstwowych w kontekście: struktura↔sposób deformacji;
- określenie korelacji pomiędzy strukturą a sposobem propagacji pęknięć w warstwach kompozytów.

Schemat programu badań przedstawiono na rysunku 21.

Analiza przemian strukturalnych zachodzących w podwyższonej temperaturze na styku reagujących metali: tytanu i miedzi, tytanu i aluminium, niklu i aluminium oraz żelaza, miedzi i tytanu Wytwarzanie kompozytów warstwowych wraz z określeniem wpływu parametrów procesów formowania oraz sposobu chłodzenia na uzyskiwaną strukturę Badania metalograficzne oraz identyfikacja występujących faz międzymetalicznych Badania właściwości mechanicznych (próba rozciągania, zginania trójpunktowego, udarności oraz pomiary twardości) Analiza uzyskanych wyników badań

Rys. 21. Schemat programu badań

# 5 BADANIA WŁASNE

### 5.1. Dobór i charakterystyka materiału do badań

W badaniach stosowano metale o czystości technicznej, a ich skład chemiczny zbadano i przedstawiono w tabeli 14.

	-	
Materiał	Oznaczenie	Skład chemiczny, % mas.
Tytan	Ti99,5	Ti: 99,51; Fe: 0,09; C: 0,08; Al: 0,07; V: 0,03; Cr: 0,02; O: 0,18; N: 0,02
Nikiel	Ni99,6	Ni: 99,57; Cu: 0,11; Co: 0,09; Si: 0,08; Mg: 0,07; Fe: 0,07; Al: 0,01
Żelazo	Fe99,9	Fe: 99,89; C: 0,02; S: 0,02; P: 0,02; Al: 0,02; Si: 0,02; Mn: 0,01; O: 0,01; N: 0,01
Miedź	Cu99,99	Cu: 99,99; Fe: 0,001; Ni: 0,001; Zn: 0,001; Sn: 0,001; Pb: 0,001; Sb: 0,001; As: 0,001; S: 0,001; O: 0,001
Aluminium	Al99,5	Al: 99,53; Fe: 0,21; Si: 0,16; Zn: 0,05; Cu: 0,03; Ti: 0,02

Tabela 14. Skład chemiczny metali zastosowanych w badaniach

Po wykonaniu próbek płaskich do testów (wg PN-EN ISO 6892-1) o długości 100 mm, szerokości w części uchwytowej 20 mm, a w części środkowej 8 mm oraz o grubości uzależnionej od zastosowanej blachy, wszystkie materiały zostały poddane wyżarzaniu rekrystalizującemu w temperaturze właściwej dla każdego z metali. Obróbkę cieplną tytanu prowadzono w próżni, a pozostałych metali w atmosferze argonu. Następnie przystąpiono do badania właściwości mechanicznych materiałów. Długość bazy pomiarowej próbek zastosowanych do rozciągania wynosiła 50 mm. Próby przeprowadzono przy stałej prędkości przesuwu belki maszyny wytrzymałościowej wynoszącej 5 mm/min ( $\pounds$  = 1,67·10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>). Wyniki testów, które są średnią z pięciu przeprowadzonych prób, przedstawiono w tabeli 15.

**Tabela 15.** Właściwości mechaniczne badanych metali uzyskane w testach wytrzymałościowych

Materiał	R <sub>0,2</sub> , MPa	R <sub>m</sub> , MPa	A, %	HV10
Ti99,5	198	248	24	115
Ni99,6	146	448	43	151
Fe99,9	149	257	42	135
Cu99,99	68	219	45	55
Al99,5	26	92	32	35

W celu redukcji grubości blach materiały poddano przeróbce plastycznej na walcarce typu duo. W tabeli 16 przedstawiono etapy przygotowania materiałów, które następnie były używane jako substraty do wytwarzania kompozytów warstwowych.

Materiał	Grubość po-	Redukcja grubości podczas walcowania,	Wyżarzanie i	Grubość końcowa,	
	CZĄLKOWA, MM	mm	Temp., °C	Atmosfera	mm
Ti99,5	0,6	$0,6\rightarrow0,4\rightarrow0,25\rightarrow 0,2\rightarrow0,15\rightarrow 0,1\rightarrow0,05$	700	Próżnia	0,6; 0,4; 0,25; 0,2; 0,15; 0,1; 0,05
Ni99,6	5	5→2,5→1,2→ 0,6→0,4	700	Argon	0,6; 0,4
Fe99,9	2	2→1→0,6	700	Argon	0,6
Cu99,99	0,7	0,7→0,4→0,2→ 0,1→0,05	500	Argon	0,1; 0,05
Al99,5	1	1→0,5→0,25→0,15 →0,08→0,05	400	Argon	0,15; 0,08; 0,05

Tabela 16. Etapy przygotowania materiałów

### 5.2. Metodyka badań własnych

### 5.2.1. Zastosowane metody badawcze

Analiza procesu formowania kompozytów warstwowych została przeprowadzona w oparciu o badania przemian na granicach pomiędzy reagującymi metalami. Przemiany te zachodziły w stanie stałym oraz z udziałem fazy ciekłej. Do formowania połączeń między metalami używano trzech rodzajów pieców:

- próżniowego z zamontowanym tłoczyskiem stosowanego w niektórych przypadkach tylko do wstępnego łączenia dyfuzyjnego metali, a w innych do przeprowadzania całego procesu wytwarzania kompozytów. Dzięki zastosowaniu dźwigni nacisk zawierał się w przedziale od 720 do 3600 N. Prędkość nagrzewania wynosiła około 0,25°C/s. Konstrukcja pieca umożliwiała zmniejszanie ciśnienia prasowania lub całkowite usuwanie nacisku przez wpuszczenie argonu do komory roboczej. Powodowało to uniesienie górnego tłoczyska, które mogło być blokowane. Następnie ponownie wypompowywano argon i wytwarzano próżnię;
- komorowego stosowanego podczas kształtowania struktury kompozytów, gdy zachodziła konieczność ich szybkiego chłodzenia;
- rurowego silitowego z atmosferą argonu stosowanego podczas wytwarzania kompozytów w temperaturze 1150°C.

Piece pozwalały na regulowanie temperatury z dokładnością do +/-1°C. Zestaw próżniowy uzyskiwał próżnię rzędu 10<sup>-3</sup> Pa. Na rysunku 22 pokazano stanowisko, które zostało skonstruowane do otrzymywania kompozytów warstwowych.



Rys. 22. Stanowisko do wytwarzania kompozytów warstwowych

Próbki do badań metalograficznych były wycinane tarczą diamentową przy użyciu przecinarki wolnoobrotowej Struers. Następnie były zatapiane w żywicy epoksydowej dobieranej odpowiednio do rodzaju materiałów. Szlifowanie wykonywano przy użyciu papierów ściernych o gradacjach od 120 do 1000. W następnej kolejności, próbki polerowano na szlifierko-polerce Struers używając zawiesin diamentowych o wielkościach cząstek wynoszących wstępnie 5 µm i ostatecznie 1 µm. Obserwacji mikrostruktury dokonywano na mikroskopie optycznym Neophot-2 firmy Carl Zeiss oraz na mikroskopie skaningowym JSM-5400 firmy JEOL przy napięciu przyspieszającym 20 keV. Do obserwacji na mikroskopie skaningowym próbki nie były trawione. W celu ujawnienia granic ziaren metali osnowy oraz mikrostruktury warstw faz międzymetalicznych szlify do obserwacji na mikroskopie optycznym były lekko trawione odczynnikami chemicznymi dobieranymi odpowiednio dla każdego metalu:

- kompozyt o osnowie tytanu z fazami miedziowo-tytanowymi trawiono 2 lub 5% wodnym roztworem HF;
- kompozyt o osnowie tytanu z fazami aluminiowo-tytanowymi trawiono 2% wodnym roztworem HF;
- kompozyt o osnowie niklu z fazami aluminiowo-niklowymi trawiono 5% wodnym roztworem HF;

 kompozyt o osnowie żelaza z fazami międzymetalicznymi trawiono dwukrotnie: nitalem (5% roztwór HNO<sub>3</sub> w alkoholu etylowym) w celu ujawnienia struktury faz zawierających żelazo oraz 2% wodnym roztworem HF w celu ujawnienia struktury faz zawierających tytan.

Skład chemiczny faz był określany przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego ISIS 300 Oxford Instruments. Identyfikacji faz dokonywano, stosując dyfraktometr D/max RAPID II-R firmy Rigaku z anodą miedzianą i promieniowanie Kα. Gęstość kompozytów wyznaczano doświadczalnie, używając laboratoryjnej wagi analitycznej i wykonując pomiary masy kompozytów w powietrzu i w wodzie. Badania twardości były wykonywane przy zastosowaniu mikrotwardościomierza Hanemanna zainstalowanego na mikroskopie Neophot-2 przy obciążeniu 0,98 N działającym przez 15 s. Próby rozciągania i zginania trójpunktowego, przeprowadzono przy użyciu maszyn wytrzymałościowych firm Instron oraz Amsler. W próbie udarności używano młota Charpy'ego o początkowej energii wynoszącej 294 J. Prostopadłościenne próbki do badań różniły się ilościami warstw. Dobór ilości warstw metali użytych do wytwarzania kompozytów uzależniony był od grubości zastosowanych folii oraz od przeznaczenia próbek. Wymiary próbek zestawiono w tabeli 17.

Rodzej kompozutu	Próba rozciągania		Próba zginania			Próba udarności			
Rouzaj kompozytu	D, mm	S, mm	G, mm	D, mm	S, mm	G, mm	D, mm	S, mm	G, mm
Tytan-fazy mm	50	8	4	40	4	4	40	4	4
miedziowo- tytanowe				RP = 30 mm próbki bez karbów		RP = 30 mm w próbki bez karbów		m rbów	
Tytan-fazy mm	50	8	4	40	4	4	40	4	4
aluminiowo- tytanowe				RP = 30 mm próbki bez karbów			RP = 30 mm próbki bez karbów		
Nikiel-fazy mm	50	8	5	55	10	10	55	10	10
aluminiowo- niklowe			RP = 40 mm RP = 40 mr karb V 45°, gł. 2 mm karb V 45°, gł. 2		RP = 40 mm karb V 45°, gł. 2 mm		m 2 mm		
Żelazo – fazy mm miedziowo- tytanowo-żelazne	50	8	5	40	4	4	40	4	4
				RI prób	RP = 30 mm próbki bez karbów		R prób	P = 30 m ki bez ka	m rbów

Tabela 17. V	Vymiary	próbek zastosov	vanych w	badaniach
--------------	---------	-----------------	----------	-----------

Oznaczenia: D – długość, S – szerokość, G – grubość, RP – rozstaw podpór

Do próbek z kompozytów przeznaczonych do rozciągania przyklejano klejem cyjanoakrylanowym płytki aluminiowe o grubości 5 mm, które umożliwiały mocowanie w szczękach maszyny wytrzymałościowej (rys. 23). Długość bazy pomiarowej próbek wynosiła 25 mm.



Rys. 23. Schemat próbki do rozciągania zastosowanej w badaniach

Próby rozciągania przeprowadzano przy stałej prędkości przesuwu belki maszyny wytrzymałościowej, wynoszącej 1 mm/min ( $\dot{\epsilon} = 0,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). W próbach zginania i udarności stosowano dwa rodzaje próbek: bez naciętych karbów oraz znormalizowane z karbem w kształcie litery V (stosowane tylko dla kompozytów o osnowie niklu). Próby zginania przeprowadzano przy prędkości przesuwu belki maszyny wytrzymałościowej wynoszącej 0,2 mm/min lub 1 mm/min (tylko dla kompozytów o osnowie niklu).

### 5.2.2. Proces wytwarzania kompozytów warstwowych

Procesy wytwarzania kompozytów warstwowych o osnowie różnych metali składały się z podobnych etapów. Przedstawiono je schematycznie na rysunku 24.



Rys. 24. Schemat procesu wytwarzania kompozytów warstwowych

Blachy i folie z metali były cięte na prostokątne kawałki o wymiarach 60 mm x 12 mm, a następnie szlifowane papierem ściernym o gradacji 1000. W celu usunięcia warstw tlenków z powierzchni były one dodatkowo trawione. Następnie myto je w wodzie i płukano w etanolu. Po szybkim wysuszeniu układano z metali pakiety o naprzemiennej kolejności. W tabeli 18 przedstawiono grubości substratów zastosowanych do wytwarzania kompozytów oraz odczynniki zastosowane do ich trawienia.

**Tabela 18.** Grubości blach oraz folii zastosowanych do wytwarzania kompozytów oraz rodzaje użytych odczynników do trawienia

Metal osnowy	Grubość, mm	Odczynnik do trawienia	Reagent	Grubość, mm	Odczynnik do trawienia
Tytan	0,6; 0,4; 0,25; 0,2; 0,15	5% roztwór wodny HF	5% roztwór wodny HF Miedź 0,05		5% roztwór wodny HNO₃
Tytan	0,6; 0,4; 0,2; 0,15; 0,1; 0,05	5% roztwór wodny HF	Aluminium 0,05		5% roztwór wodny HF
Nikiel	0,6; 0,4	Nietrawiony	Aluminium	0,15; 0,08	5% roztwór wodny HF
Żelazo	0,6	5% roztwór wodny HNO₃	Miedź	0,1	5% roztwór wodny HNO₃
			Tytan	0,1	5% roztwór wodny HF

W tabeli 19 zestawiono parametry procesów wytwarzania kompozytów warstwowych o osnowie tytanu, niklu oraz żelaza.

Metal osnowy	Reagent	Wstępne wygrzewanie dyfuzyjne			Synteza faz		
		Temp., °C	Czas, h	Ciśnienie, MPa	Temp., °C	Czas, h	Ciśnienie, MPa
Tytan	Miedź	850	0,5	5	900	0,5-5	-
Tytan	Aluminium	600	2	5	650	0,33-1	1
Nikiel	Aluminium	620	0,17-50	1	1150	4	1
Żelazo	Miedź, Tytan	850	0,5	5	900	0,25-2	_

Tabela 19. Parametry procesów wytwarzania kompozytów warstwowych

### 5.2.2.1. Wytwarzanie kompozytów warstwowych z tytanu i miedzi

Pakiety o naprzemiennej kolejności z tytanu i miedzi umieszczano w piecu próżniowym z tłoczyskiem. Ciśnienie prasowania, wynoszące 5 MPa, zapewniało dobry kontakt między metalami. Następnie, w celu dyfuzyjnego połączenia folii, podgrzewano pakiety do temperatury 850°C przez 0,5 h. Aby wyeliminować możliwość wypływu ciekłych faz, na tym etapie procesu podnoszono tłoczysko. Temperatura była podwyższana do 900°C, a próbki były wygrzewane od 0,5 do 5 h. W kolejnym etapie temperatura była obniżana do 850°C i ponownie na próbkę wywierano ciśnienie 5 MPa. Trwało to przez 0,5 h i miało na celu wyeliminowanie porowatości. Następnie próbka była schładzana razem z piecem do temperatury otoczenia. Próbki przeznaczone do badania mikrostruktury po przyspieszonym chłodzeniu wstępnie wygrzewano w piecu próżniowym w temperaturze 850°C, a następnie w piecu komorowym po zabezpieczeniu ich przed utlenianiem. Próbki były wygrzewane w temperaturze 900°C przez 0,5 h, a następnie wyjmowane z pieca i chłodzone na powietrzu. Część próbek wygrzewano w temperaturze 900°C przez 0,5 h, a następnie chłodzono razem z piecem do temperatury 880°C, po czym wyjmowano z pieca oraz chłodzono na powietrzu.

### 5.2.2.2. Wytwarzanie kompozytów warstwowych z tytanu i aluminium

Na pakiety składające się z naprzemiennie ułożonych warstw tytanu i aluminium po umieszczeniu w piecu próżniowym, wywierano ciśnienie prasowania wynoszące 5 MPa i podgrzewano do temperatury 600°C. W tej temperaturze pakiety przebywały przez 2 h, co miało na celu umożliwienie dyfuzyjnego połączenia metali. Następnie ciśnienie prasowania było zmniejszane do 1 MPa, a temperaturę podnoszono do 650°C. W tej temperaturze próbki przebywały przez 0,33 lub 1 h. W kolejnym etapie procesu temperatura była obniżana do 600°C i ponownie na próbkę wywierano ciśnienie 5 MPa. Trwało to przez 2 h i miało na celu wyeliminowanie porowatości. Następnie próbka była schładzana razem z piecem do temperatury otoczenia.

### 5.2.2.3. Wytwarzanie kompozytów warstwowych z niklu i aluminium

Pakiety o naprzemiennej kolejności z niklu i aluminium umieszczano w piecu próżniowym. Na pakiety wywierano ciśnienie prasowania wynoszące 5 MPa i podgrzewano do temperatury 620°C. W tej temperaturze ciśnienie prasowania redukowano do 1 MPa, a pakiety były wygrzewane przez: 0,17; 0,33; 0,5; 1, 2, 5, 10, 20 lub 50 h, a następnie wychładzane razem z piecem do temperatury otoczenia. Niektóre próbki z kompozytów (wykonywane przy zastosowaniu folii aluminiowej o grubości 0,08 mm) po 2 h wygrzewania w 620°C były jeszcze wy-grzewane w temperaturze 1150°C przez 4 h w piecu rurowym, w atmosferze argonu. Następnie takie próbki wygrzewano w piecu próżniowym w temperaturze 620°C pod działaniem ciśnienia 1 MPa, w czasie 1h, które miało na celu wy-eliminowanie porowatości. W ostatnim etapie próbki były schładzane razem z piecem do temperatury otoczenia.

### 5.2.2.4. Wytwarzanie kompozytów warstwowych z żelaza, miedzi i tytanu

Z żelaza, miedzi i tytanu układano pakiety w następującej kolejności: żelazomiedź-tytan-miedź-żelazo i umieszczano je w piecu próżniowym. Ciśnienie prasowania wynoszące 5 MPa zapewniało dobry kontakt między metalami. Następnie, w celu dyfuzyjnego połączenia folii, podgrzewano pakiety do temperatury 850°C i przetrzymywano w niej przez 0,5 h. Aby wyeliminować możliwość wypływu ciekłych faz, na tym etapie procesu podnoszono tłoczysko. Temperatura była podwyższana do 900°C i próbki były wygrzewane przez 0,25; 0,5 lub 2 h. W kolejnym etapie temperatura była obniżana do 850°C i ponownie na próbkę wywierano ciśnienie 5 MPa. Trwało to przez 0,5 h i miało na celu wyeliminowanie porowatości. Następnie próbka była schładzana razem z piecem do temperatury otoczenia.

### 5.3. Analiza możliwości kształtowania struktury i właściwości mechanicznych kompozytów warstwowych

W trakcie procesu syntezy faz miedzymetalicznych następuje reakcja pomiedzy metalami i w zależności od temperatury może przebiegać w stanie stałym lub z udziałem fazy ciekłej. Gdy mamy do czynienia z reakcją w stanie stałym, przyrost grubości warstw faz miedzymetalicznych, a co za tym idzie strukture kompozytu, można regulować czasem wygrzewania. W przypadku analizowanych układów, taki sposób kształtowania struktury można zastosować w temperaturze do 870°C (w układach równowagi faz Ti-Cu oraz Ti-Cu-Fe), w temperaturze do około 600°C (w układzie Ti-Al) oraz w temperaturze 620°C (w układzie Ni-Al). Gdy jednak mamy do czynienia z reakcjami z udziałem fazy ciekłej, to w zależności od entalpii procesów, mogą one być w wiekszym lub mniejszym stopniu egzotermiczne. Reakcje silnie egzotermiczne (typu SHS – jak w układach Ti-Al oraz Ni-Al) przebiegają bardzo szybko do pełnego przereagowania jednego z metali. Dlatego w tym przypadku nie istnieje możliwość sterowania strukturą na tym etapie wytwarzania kompozytów. W przypadku występowania reakcji o niewielkich entalpiach tworzenia faz (jak w układach Ti-Cu oraz Ti-Cu-Fe) można sterować strukturą kompozytów poprzez wydłużanie lub skracanie czasu ekspozycji reagentów w odpowiednio dobranej temperaturze. W tym przypadku można także sterować strukturą warstw faz międzymetalicznych, stosując przyspieszone chłodzenie, co prowadzi do powstawania struktury nierównowagowej oraz faz metastabilnych. Struktura wytworzonych faz międzymetalicznych bardzo znacząco wpływa na właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych z analizowanych układów. Szczegółowo zostanie to omówione w następnych rozdziałach.

### 5.3.1. Kształtowanie struktury kompozytów o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi

Po przeprowadzeniu procesu syntezy faz w temperaturze 900°C mikrostruktura kompozytów uzyskanych z folii tytanowych i miedzianych, składała się z dobrze połączonych ze sobą naprzemiennie ułożonych warstw tytanu oraz warstw faz międzymetalicznych (rys. 25).



**Rys. 25.** Wielowarstwowa mikrostruktura kompozytu tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe uzyskanego po 0,5 h wygrzewania w temperaturze 900°C

Niezależnie od czasów reakcji, które wynosiły: 0,5, 1, 2, 3, 4 lub 5 h, nie stwierdzono obecności warstw miedzi. Na rysunkach 26 i 27 pokazano przykładowe warstwy faz międzymetalicznych, które zostały uformowane w kompozytach po 1 oraz 2 h.



**Rys. 26.** Mikrostruktura warstw kompozytu uzyskana po 1 h wygrzewania w temperaturze 900°C



**Rys. 27.** Mikrostruktura warstw kompozytu uzyskana po 2 h wygrzewania w temperaturze 900°C

Zbadano zależność pomiędzy grubością warstwy faz międzymetalicznych a czasem wygrzewania kompozytów w temperaturze 900°C. Uzyskane wyniki eksperymentu opracowano matematycznie. Wraz z pojawieniem się fazy ciekłej zaobserwowano szybki wzrost grubości warstw faz międzymetalicznych. Wyznaczona w oparciu o powyższe dane, funkcja opisująca zależność grubości strefy produktów reakcji między miedzią (o początkowej grubości 50 µm) a tytanem, z udziałem fazy ciekłej od czasu, jest wyrażona wzorem:

$$x = 35 t^{0.5} + 45 \tag{5}$$

gdzie: x - grubość warstwy faz międzymetalicznych (w µm), t - czas reakcji (wy-rażony w godzinach).

Otrzymany wzór opisujący wzrost grubości warstw faz międzymetalicznych jest w pełni koherentny ze wzorem (2), a wartość wykładnika potęgi n = 0,5 świadczy o dominacji procesu dyfuzji objętościowej. Rysunek 28 przedstawia rzeczywistą i wyliczoną przy pomocy wzoru (5) grubość warstw faz międzymetalicznych w funkcji czasu wygrzewania.



**Rys. 28.** Grubość warstw faz międzymetalicznych miedziowo-tytanowych w funkcji czasu wygrzewania w temperaturze 900°C

Analiza danych literaturowych [192] oraz własne badania doświadczalne [170] pozwoliły także sformułować wzór na wyznaczenie grubości warstwy faz międzymetalicznych w zależności od zastosowanych różnych grubości folii miedzianej:

$$X = \frac{\rho_{Cu}}{\rho_i} \cdot \frac{d_{Cu}}{1 - w} \tag{6}$$

gdzie: x – grubość warstwy faz międzymetalicznych,  $d_{Cu}$  – grubość folii miedzianej,  $\rho_{Cu}$  – gęstość miedzi,  $\rho_i$  – gęstość faz międzymetalicznych, w – zawartość tytanu w produktach syntezy faz (w % mas.).

Finalny udział objętościowy faz międzymetalicznych w kompozycie (*V<sub>i</sub>*) jest uzależniony od początkowego stosunku grubości substratów. Może być on wyliczony ze wzoru:

$$V_{i} = \frac{r}{(1-w) \cdot \frac{\rho_{i}}{\rho_{Cu}} + \left(1-w \cdot \frac{\rho_{i}}{\rho_{Ti}}\right) \cdot r}$$
(7)

gdzie: *r* – początkowy stosunek grubości warstw miedzi i tytanu, *w* – zawartość tytanu w produktach syntezy faz (w % mas.),  $\rho_{Cu}$  – gęstość miedzi,  $\rho_{Ti}$  – gęstość tytanu,  $\rho_i$  – gęstość faz międzymetalicznych.

Wcześniejsze badania [220-223, 232, 397], prowadzone w temperaturze niższej od temperatury topnienia faz międzymetalicznych (w zakresie od 200 do 850°C) ujawniły, że na drodze dyfuzji w stanie stałym powstawała na styku tytanu i miedzi mikrostruktura wielowarstwowa składająca się z TiCu<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, TiCu, Ti<sub>2</sub>Cu oraz mieszaniny eutektoidalnej fazy Ti<sub>2</sub>Cu i roztworu stałego miedzi w tytanie (α) (rys. 29).



**Rys. 29.** Wielowarstwowa mikrostruktura na granicy tytan-miedź utworzona w stanie stałym w temperaturze 850°C [223]

Ponieważ powstałe fazy były bogate w miedź, reakcja pochłaniała więcej miedzi niż tytanu. Z tej przyczyny, granice pomiędzy warstwami faz międzymetalicznych a miedzią migrowały w głąb warstw miedzi. Ponadto wykazano, że miedź jest głównym dyfundującym pierwiastkiem w układzie Ti-Cu [398]. Entalpie formowania faz z tego układu (tab. 7) są około czterokrotnie za niskie, by synteza faz mogła przebiegać samorzutnie [250]. Zatem dla podtrzymywania reakcji w układzie Ti-Cu jest konieczne stałe dostarczanie energii cieplnej z zewnątrz. Po przekroczeniu temperatury 885°C pojawia się jednak faza ciekła i następuje szybki wzrost warstwy faz międzymetalicznych. W tym przypadku można wpływać na powstającą strukturę poprzez zmianę czasu reakcji lub stosując różne prędkości chłodzenia po jej zajściu. Drugi z tych sposobów pozwala sterować wielkością przechłodzenia podczas krystalizacji ciekłych faz, a co za tym idzie wpływać na prędkość zarodkowania i sposób rozrostu kryształów fazy stałej. Może także doprowadzić do powstania struktury nierównowagowej.

Badania mikrostrukturalne produktów przemian oraz analizę składu chemicznego powstałych faz w kompozytach warstwowych przeprowadzono przy użyciu mikroskopu skaningowego wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski. Z analizy układu równowagi faz Ti-Cu (rys. 15) wynika, że w trakcie syntezy może powstać sześć różnych faz międzymetalicznych. Pięć z nich zostało zidentyfikowanych w kompozycie po powolnym chłodzeniu: TiCu (zawierająca 51,7% at. Ti oraz 48,3% at. Cu), Ti<sub>2</sub>Cu (69,2% at. Ti oraz 30,8% at. Cu), TiCu<sub>4</sub> (20,9% at. Ti oraz 79,1% at. Cu), Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> (39,9% at. Ti oraz 60,1% at. Cu) i Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> (42,9% at. Ti oraz 56,1% at. Cu). Na rysunku 30 pokazano przykładowo wynik mikroanalizy rentgenowskiej fazy TiCu.



Rys. 30. Wynik punktowej mikroanalizy rentgenowskiej fazy TiCu

Rysunek 31 przedstawia obserwowaną w mikroskopie skaningowym mikrostrukturę kompozytu warstwowego, która utworzyła się w czasie wygrzewania przez 0,5 h w temperaturze 900°C.



**Rys. 31.** Mikrostruktura warstwy faz międzymetalicznych po 0,5 h wygrzewania w temperaturze 900°C

Podobne analizy wykonano także dla kompozytów, które były wygrzewane w temperaturze 900°C przez 1, 2, 3, 4 oraz 5 h. Mikrostrukturę wraz z opisanymi obszarami występowania faz dla próbki po 5 h wygrzewania pokazano na rysunku 32.



**Rys. 32.** Mikrostruktura warstwy faz międzymetalicznych po 5 h wygrzewania w temperaturze 900°C

Badania uformowanych warstw faz międzymetalicznych pozwoliły na stwierdzenie, że po 0,5 h wygrzewania w temperaturze 900°C składały się one z cienkich warstewek fazy Ti<sub>2</sub>Cu, grubych warstw fazy TiCu oraz cząstek faz TiCu<sub>4</sub>, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> oraz Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> (rys. 31). Ponieważ tytan mógł dyfundować przez warstwy Ti<sub>2</sub>Cu oraz TiCu do obszaru reakcji, prowadziło to w dłuższym czasie wygrzewania do wzrostu ilości fazy TiCu kosztem faz Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> oraz TiCu<sub>4</sub>. Jest to umotywowane termodynamicznie, gdyż zgodnie z wynikami badań Colineta [250] faza TiCu ma największą ujemną wartość entalpii formowania spośród wszystkich faz z układu Ti-Cu (tab. 7). Dlatego, gdy czas wygrzewania w temperaturze 900°C był dłuższy niż 1 h, dominującą stawała się faza TiCu. Po 2 h wygrzewania w mikrostrukturze warstw faz międzymetalicznych nie stwierdzono już występowania TiCu<sub>4</sub>. Po 4 godzinach nie stwierdzono także występowania fazy Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>. Natomiast po 5 h wygrzewania niemal cała warstwa składała się z fazy TiCu oraz cienkich warstewek fazy Ti<sub>2</sub>Cu (rys. 32). Badania dyfraktometryczne potwierdziły obecność tych faz (rys. 33).



Rys. 33. Dyfraktogram kompozytu wygrzewanego w temperaturze 900°C przez 5 h

W tabeli 20 przedstawiono charakterystykę kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi, które były chłodzone razem z piecem.

Czas wygrzewania	Początkowa grubość	Grubość w	arstw, mm	Udział objętościowy	Występujące fazy	
w temp. 900°C, h	mm	Ti	Fazy	faz, %	lazy	
	0,15	0,122	0,078	39	TiCu, TiCu₄ Ti₂Cu₃, Ti₃Cu₄ Ti₂Cu, α	
	0,20	0,172	0,077	31		
0,5	0,25	0,225	0,074	25		
	0,40	0,373	0,075	17		
	0,60	0,573	0,076	12		
	0,15	0,118	0,081	41	TiCu, TiCu₄ Ti₂Cu₃, Ti₃Cu₄ Ti₂Cu, α	
1	0,20	0,168	0,080	32		
	0,25	0,219	0,080	27		
	0,15	0,105	0,094	47	TiCu, Ti₂Cu₃ Ti₃Cu₄, Ti₂Cu, α	
2	0,20	0,153	0,096	39		
	0,25	0,202	0,097	32		
	0,15	0,095	0,104	52	TiCu, Ti₂Cu₃ Ti₃Cu₄, Ti₂Cu, α	
3	0,20	0,141	0,108	43		
	0,25	0,193	0,107	36		
	0,15	0,085	0,114	57	TiCu,Ti₃Cu₄ Ti₂Cu, α	
4	0,20	0,133	0,116	47		
	0,25	0,184	0,115	38		
	0,15	0,082	0,118	59	TiCu Ti₂Cu, α	
	0,20	0,128	0,120	48		
5	0,25	0,181	0,119	40		
	0,40	0,326	0,123	27		
	0,60	0,527	0,122	19		

**Tabela 20.** Charakterystyka kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi chłodzonych razem z piecem

W temperaturze 900°C może rozpuścić się w tytanie (w jego odmianie alotropowej  $\beta$ ) około 10% at. Cu. Według Kundu [399] utrudniona migracja atomów miedzi w sieci tytanu sprawia, że metal ten jest pierwiastkiem silnie stabilizującym sieć krystaliczną Ti $\beta$ . Badania wykazały, że ciemny obszar widoczny na ry-

70

sunkach 27 oraz 28 pomiędzy warstwami faz międzymetalicznych a tytanem zawierał od 9,6 do 10,1% at. miedzi. Zależnie od czasu wygrzewania kompozytów w temperaturze 900°C szerokość tego obszaru wynosiła od 20 do 80 µm. W kompozytach, które były chłodzone wraz z piecem, występowała mieszanina eutektoidalna składająca się z dwóch faz: Ti<sub>2</sub>Cu oraz roztworu stałego miedzi w tytanie ( $\alpha$ ), a w kompozytach chłodzonych na powietrzu, znajdował się przechłodzony roztwór stały miedzi w tytanie ( $\beta$ ) (rys. 34).



**Rys. 34.** Mikrostruktura obszarów występujących pomiędzy warstwami faz międzymetalicznych a tytanem w próbkach: a) chłodzonych razem z piecem oraz b) w próbkach po chłodzeniu na powietrzu

Największymi różnicami struktury charakteryzowały się warstwy w kompozytach, które były wygrzewane przez 0,5 lub 5 h. Dlatego do dalszych badań zakwalifikowano tylko te dwa rodzaje kompozytów. Rysunek 35 przedstawia obserwowaną w mikroskopie skaningowym mikrostrukturę, która utworzyła się w kompozycie warstwowym wygrzewanym przez 0,5 h w temperaturze 900°C i następnie chłodzonym w sposób przyspieszony na powietrzu.



**Rys. 35.** Mikrostruktura warstwy faz międzymetalicznych po 0,5 h formowania w temperaturze 900°C i przyspieszonym chłodzeniu

W tym przypadku zasadniczą część warstwy produktów reakcji syntezy stanowi niejednorodna, dendrytyczna mikrostruktura, która została uformowana podczas krzepnięcia fazy ciekłej. Badania wykazały, że w mikrostrukturze tej występują podłużne, listwowe obszary fazy TiCu, pomiędzy którymi znajduje się mieszanina faz Ti<sub>2</sub>Cu oraz nierównowagowej TiCu<sub>2</sub>, która nie uległa przemianie eutektoidalnej w temperaturze 870°C (rys. 36).



**Rys. 36.** Umiejscowienie występowania faz międzymetalicznych w warstwie po przyspieszonym chłodzeniu

Badania ilościowe pozwoliły stwierdzić, że także w przypadku kompozytów chłodzonych w sposób przyspieszony na powietrzu, dominującą fazą jest TiCu. W tabeli 21 przedstawiono charakterystykę kompozytów warstwowych o osno-
wie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi, które były chłodzone na powietrzu.

Czas	Początkowa grubość	Grubość warstw, mm		Udział	Występujące
w temp. 900°C, h	warstw tytanu, mm	Ti	Fazy	faz, %	fazy
	0,15	0,129	0,071	36	
	0,20	0,172	0,077	30	TiCu
0,5	0,25	0,224	0,074	25	Ti₂Cu TiCu₂
	0,40	0,374	0,075	18	β
	0,60	0,575	0,074	11	
	0,15	0,084	0,116	58	
5	0,20	0,127	0,122	49	TiCu
	0,25	0,181	0,118	39	Ti₂Cu
	0,40	0,328	0,121	27	β
	0,60	0,526	0,123	19	

**Tabela 21.** Charakterystyka kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi chłodzonych na powietrzu

Analiza mikrostruktury próbek uzyskanych po wygrzewaniu w temperaturze 900°C, a następnie chłodzonych wraz z piecem lub na powietrzu była impulsem do przeprowadzenia jeszcze jednego eksperymentu. Polegał on na wygrzewaniu próbek w temperaturze 900°C w czasie 0,5 lub 5 h, następnie na powolnym chłodzeniu ich z piecem do 880°C i trzymywaniu ich w tej temperaturze przez 0,5 h oraz na końcowym szybkim chłodzeniu na powietrzu. Działania takie powodowały, że warstwy faz międzymetalicznych wyglądały identycznie jak w próbkach, które były chłodzone wraz z piecem lecz szybkie chłodzenie sprawiało, że nie występowały w nich warstwy mieszaniny eutektoidalnej pomiędzy tytanem a warstwami faz lecz tylko przesycony roztwór stały miedzi w tytanie ( $\beta$ ). Próbki takie częściowo miały strukturę równowagową a częściowo nierównowagową. **Tabela 22.** Charakterystyka kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi chłodzonych do temperatury 880°C wraz z piecem a następnie na powietrzu

Czas	Początkowa grubość	Grubość warstw, mm		Udział	Wystepujące
wygrzewania w temp. 900°C, h	warstw tytanu, mm	Ti	Fazy	objętościowy faz, %	fazy
	0,15	0,126	0,073	37	
	0,20	0,173	0,076	31	TiCu, TiCu₄
0,5	0,25	0,225	0,073	24	Ti₂Cu₃, Ti₃Cu₄
	0,40	0,373	0,076	17	Ti₂Cu, β
	0,60	0,574	0,075	12	
	0,15	0,081	0,119	59	
5	0,20	0,128	0,121	49	TiCu
	0,25	0,178	0,121	40	Ti₂Cu
	0,40	0,327	0,122	27	β
	0,60	0,527	0,122	19	

# 5.3.2. Właściwości kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi

Badania właściwości kompozytów o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi rozpoczęto od pomiarów ich gęstości. Stwierdzono, że zależy ona przede wszystkim od grubości zastosowanych substratów oraz w mniejszym stopniu od sposobu wytwarzania kompozytów. Wynosi ona średnio: 5,59 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,15 mm), 5,38 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,2 mm), 5,23 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,25 mm), 4,99 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,4 mm) oraz 4,84 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,6 mm).

Badania właściwości mechanicznych rozpoczęto od pomiarów twardości faz i ich mieszanin. W tabeli 23 przedstawiono uzyskane wyniki.

Faza	Twardość HV0,1
TiCu	783
Ti₂Cu	681
Ti₃Cu₄	625
Mieszanina faz: TiCu4, Ti2Cu3 oraz Ti3Cu4	510÷550
Mieszanina faz: Ti <sub>2</sub> Cu oraz TiCu <sub>2</sub>	602÷631
Mieszanina eutektoidalna: Ti $_2$ Cu + roztwór stały $lpha$	342
Roztwór stały β	293
Tytan	273

Tabela 23. Wyniki pomiarów twardości faz występujących w kompozytach

W przypadku mieszanin nie było możliwe wykonanie selektywnych pomiarów twardości dla poszczególnych faz, ze względu na ich znaczną dyspersję. Uzyskane rezultaty pozwalają jednak stwierdzić, że warstwy faz międzymetalicznych są około 2,5 razy twardsze od warstw tytanu zarówno w kompozytach o strukturze równowagowej, jak i nierównowagowej. Wykazano wcześniej, że dominującą fazą we wszystkich rodzajach kompozytów jest TiCu. Jest to zarazem faza o najwyższej twardości spośród wszystkich faz z tego układu. Nadaje ona wysoką twardość kompozytom, podczas gdy nieprzereagowany tytan zapewnia im plastyczność.

#### Próba rozciągania

Na rysunku 37 pokazano przykładowe krzywe rozciągania kompozytów, które były formowane z tytanu o grubościach: 0,15 mm, 0,20 mm oraz 0,25 mm przez 0,5 oraz 5 h w temperaturze 900°C, chłodzone razem z piecem do temperatury 880°C, a następnie na powietrzu.



**Rys. 37.** Krzywe rozciągania kompozytów warstwowych tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe

Wszystkie uzyskane krzywe rozciągania miały charakterystyczny ząbkowany kształt występujący w obszarach powyżej granicy plastyczności. Było to spowodowane powstawaniem pęknięć w warstwach faz międzymetalicznych. W tabelach 24, 25 i 26 przedstawiono właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi, wyznaczone w próbach rozciągania.

**Tabela 24.** Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi, chłodzonych razem z piecem, wyznaczone w próbach rozciągania

Czas wygrzewania w 900°C, h	Początkowa grubość warstw tytanu, mm	R <sub>0,2</sub> , MPa	R <sub>m</sub> , MPa	A, %
	0,15	294	483	3,4
	0,20	264	443	4,7
0,5	0,25	232	375	5,3
	0,40	225	328	7,6
	0,60	214	282	8,1
	0,15	398	538	2,2
5	0,20	321	474	2,8
	0,25	248	394	3,2
	0,40	228	358	5,3
	0,60	219	317	5,7

**Tabela 25.** Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi, chłodzonych na powietrzu, wyznaczone w próbach rozciągania

Czas wygrzewania w 900°C, h	Początkowa grubość warstw tytanu, mm	R <sub>0,2</sub> , MPa	R <sub>m</sub> , MPa	A, %
	0,15	305	502	6,2
	0,20	278	278 459	
0,5	0,25	249	382	9,3
	0,40	239	335	11,1
	0,60	228	298	12,2
	0,15	390	525	4,7
5	0,20	312	452	6,4
	0,25	228	366	10,1
	0,40	220	339	10,6
	0,60	212	300	11,6

**Tabela 26.** Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi, chłodzonych razem z piecem do temp. 880°C, a następnie na powietrzu, wyznaczone w próbach rozciągania

Czas wygrzewania w 900°C, h	Początkowa grubość warstw tytanu, mm	R <sub>0,2</sub> , MPa	R <sub>m</sub> , MPa	A, %
	0,15	284	475	8,4
	0,20	250	427	10,6
0,5	0,25	216 354		16,3
	0,40	211	311	16,9
	0,60	202	276	17,5
	0,15	391	524	4,9
5	0,20	312	451	6,5
	0,25	226	368	10,2
	0,40	219	337	10,8
	0,60	211	298	11,5

Analizując wyniki prób rozciągania można łatwo zauważyć, że kompozyty charakteryzują się wzrostem granicy plastyczności w stosunku do czystego tytanu, tym większym im mniejsza jest początkowa grubość warstw tytanu, a co za tym idzie, im większy jest udział objętościowy warstw faz międzymetalicznych (rys. 38).



**Rys. 38**. Wpływ grubości warstw tytanu oraz sposobu chłodzenia na granicę plastyczności kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe

Wśród kompozytów wygrzewanych przez 5 h najwyższą granicę plastyczności mają te, które były chłodzone razem z piecem. Wynika to z faktu, że w kompozytach takich oprócz warstw faz międzymetalicznych występują także warstwy pośrednie składające się z eutektoidu zawierającego fazę Ti<sub>2</sub>Cu, co w efekcie skutkuje dodatkowym zwiększeniem objętości warstw o małej plastyczności. Wśród kompozytów wygrzewanych przez 0,5 h najwyższą granicą plastyczności charakteryzują się te, które były chłodzone na powietrzu. Jest to efekt występowania struktury dendrytycznej w warstwach faz międzymetalicznych oraz faz nierównowagowych.

Na wartość maksymalnego naprężenia uzyskiwanego przez kompozyty podczas rozciągania rzutuje wartość naprężenia potrzebnego do odkształcenia warstw faz międzymetalicznych i warstw pośrednich pomiędzy fazami a tytanem oraz wartość naprężenia związanego z umocnieniem warstw tytanu (rys. 37). Można zauważyć, że kompozyty charakteryzują się wzrostem wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do czystego tytanu, tym większym im większy jest udział objętościowy warstw faz międzymetalicznych. Podobnie jak w przypadku granicy plastyczności, także wytrzymałość na rozciąganie kompozytów jest silnie uzależniona od rodzaju i sposobu występowania faz (rys. 39).



**Rys. 39.** Wpływ grubości warstw tytanu oraz sposobu chłodzenia na wytrzymałość na rozciąganie kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe

Najwyższą wytrzymałością na rozciąganie, niezależnie od początkowej grubości zastosowanego tytanu, charakteryzują się kompozyty wygrzewane przez 5 h i wychładzane razem z piecem. Natomiast najniższą wytrzymałość na rozciąganie mają kompozyty wygrzewane przez 0,5 h po chłodzeniu mieszanym (dwustopniowym), które w swojej strukturze zawierają warstwy równowagowych faz międzymetalicznych oraz warstwy pośrednie składające się z nierównowagowego roztworu stałego β.

Uzyskane wyniki eksperymentów opracowano matematycznie. Funkcje opisujące zależność wytrzymałości na rozciąganie od grubości zastosowanego tytanu dla kompozytów warstwowych tytan-fazy międzymetaliczne miedziowotytanowe przyjmują po aproksymacji postać:

a) dla grubości tytanu do 0,25 mm

$$R_m = 165 \, d^{-0.56} + a \tag{8}$$

b) dla grubości tytanu od 0,25 mm do 0,6 mm

$$R_m = 235 \, d^{-0.3} + b \tag{9}$$

gdzie: *d* – grubość zastosowanej folii tytanowej, mm; *a*, *b* – stałe zależne od parametrów wytwarzania kompozytów (tab. 27).

Czas wygrzewania kompozytów warstwowych	Wartość stałych		
w temperaturze 900°C oraz sposób ich wychładzania	а	b	
0,5 godziny wygrzewania i chłodzenie mieszane	0	0	
0,5 godziny wygrzewania i chłodzenie z piecem	10	12	
0,5 godziny wygrzewania i chłodzenie na powietrzu	30	25	
5 godzin wygrzewania i chłodzenie mieszane	44	22	
5 godzin wygrzewania i chłodzenie na powietrzu	45	22	
5 godzin wygrzewania i chłodzenie z piecem	55	45	

Tabela 27. Wartości stałych a i b ze wzorów (8) i (9)

Analizowano także mechanizmy deformacji plastycznej kompozytów, obserwując zmiany topografii wypolerowanych ścianek próbek, zachodzące podczas odkształcania. W tym celu rozciągane próbki obciążano i odciążano kilkakrotnie oraz poddawano obserwacjom mikroskopowym po każdym etapie odkształcania plastycznego. W początkowym etapie zauważono, że na powierzchniach ziaren tytanu pojawiały się pasma poślizgu, a jednocześnie nie udało się zaobserwować żadnych zmian w warstwach faz międzymetalicznych. Świadczyło to o inicjacji odkształcenia plastycznego w warstwach tytanu, podczas gdy warstwy faz międzymetalicznych odkształcały się tylko sprężyście. Eroglu [400] stwierdził, że fazy międzymetaliczne z układu Ti-Cu charakteryzują się wyższą plastycznością od faz z innych układów, ale wcześniejsze badania [223-231] dowiodły, że możliwe jest plastyczne odkształcanie warstw zawierających przede wszystkim TiCu<sub>4</sub>. W kompozytach Ti-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe dominujące są jednak twarde i kruche fazy TiCu oraz Ti<sub>2</sub>Cu. Nie stwierdzono śladów ich deformacji plastycznej. Dlatego powstawanie pęknięć w warstwach faz międzymetalicznych było charakterystyczną cechą dalszych etapów odkształcania. W zależności od występującej struktury, a co za tym idzie, od sposobów wytwarzania kompozytów warstwowych różne były sposoby deformacji. Różnice te w znaczący sposób wpływały na wydłużenia kompozytów, uzyskiwane w próbach rozciągania (rys. 40).



**Rys. 40.** Wpływ grubości warstw tytanu oraz sposobu chłodzenia na wydłużenie kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe

W kompozytach chłodzonych razem z piecem odkształcały się przede wszystkim warstwy tytanu, natomiast odkształcenie plastyczne warstw faz międzymetalicznych oraz warstw pośrednich składających się z eutektoidu było pomijalnie małe. Dlatego materiały tego typu miały najmniejsze wydłużenia spośród wszystkich badanych kompozytów. W próbkach wygrzewanych przez 0,5 h powstawały pęknięcia wzdłuż i w poprzek warstw faz. W próbkach wygrzewanych przez 5 h przede wszystkim powstawały pęknięcia w poprzek warstw faz międzymetalicznych (rys. 41).



**Rys. 41.** Propagacja pęknięć w kompozytach wychładzanych razem z piecem po: a) 0,5 h i b) po 5 h wygrzewania

Charakterystyczna cecha deformacji tego typu kompozytów było także występowanie pęknięć wzdłuż płytek kruchej fazy Ti<sub>2</sub>Cu w eutektoidzie (rys. 41). Umożliwiało to propagację pęknięć od warstw faz międzymetalicznych do warstw tytanu. Ponieważ dzięki dużej adhezji nie następowało rozwarstwianie kompozytów, swobodne odkształcanie warstw tytanu było blokowane przez połaczone z nimi warstwy faz miedzymetalicznych. W zwiazku z tym możliwość odkształcania się tytanu zawężała się do stref pomiędzy pęknięciami w warstwach faz międzymetalicznych. Ograniczało to sposobność rotacji ziaren tytanu i wymuszało odkształcenie w pasmach ścinania. Takie zachowanie jest bardzo charakterystyczne dla kompozytów składających się z warstw kruchych oraz plastycznych [143, 194]. Dalsze odkształcanie kompozytów powodowało wzrost ilości pęknięć w warstwach faz międzymetalicznych i umożliwiało znaczne lokalne odkształcanie się tytanu. W zależności od grubości warstw tytanu (dodatkowo zmniejszonej przez warstwy pośrednie kruchego eutektoidu) szybciej lub wolniej następował wzrost ilości pasm ścinania w okolicach pęknięć. Ponieważ pęknięcia działały jak karby, to w konsekwencji silnego odkształcenia tytanu dochodziło do lokalnego zrywania jego warstw, kończacego sie rozerwaniem próbek z kompozytów. Dlatego kompozyty chłodzone razem z piecem w zależności od grubości warstw tytanu charakteryzowały się wydłużeniem wynoszącym zaledwie od 2,2 do 8,1% (tab. 24). W kompozytach chłodzonych na powietrzu oraz chłodzonych dwustopniowo mechanizm deformacji był podobny do opisanego wcześniej: do pewnego momentu kompozyty odkształcały sie spreżyście a następnie powstawały pęknięcia w warstwach faz międzymetalicznych – poprzeczne i wzdłużne w warstwach faz równowagowych (rys. 42) oraz zgodne z kierunkami listew kruchej fazy TiCu w strukturach dendrytycznych.



**Rys. 42.** Pęknięcia w próbce uzyskanej po 0,5 h wygrzewania oraz dwustopniowym chłodzeniu powstałe w trakcie rozciągania

Jednak w przypadku kompozytów w których występował roztwór stały  $\beta$ , mogły odkształcać się zarówno warstwy tytanu, jak i dodatkowo warstwy pośrednie. Na rysunku 43 pokazano ślady pasm poślizgu, które pojawiły się w ziarnie roztworu stałego  $\beta$  podczas rozciągania.



**Rys. 43.** Ślady pasm poślizgu w ziarnach roztworu stałego  $\beta$ 

Zwiększało to znacznie grubość stref podatnych na odkształcenie plastyczne w porównaniu z kompozytami chłodzonymi razem z piecem. Dlatego w wyniku wzrostu ilości pęknięć w warstwach faz międzymetalicznych następowało wspólne odkształcanie warstw tytanu i warstw roztworu stałego β. Po okresie umocnienia odkształceniowego następowało zrywanie warstw. Na rysunku 44 pokazano mikrostrukturę próbki w miejscu zerwania.



**Rys. 44.** Mikrostruktura kompozytu zawierającego warstwy pośrednie roztworu stałego  $\beta$ w miejscu zerwania

Możliwość deformacji plastycznej tytanu oraz roztworu stałego  $\beta$  miała bezpośrednie przełożenie na wielkość uzyskiwanych wydłużeń, które wynosiły od 4,7 do 12,2% dla kompozytów chłodzonych na powietrzu oraz od 4,9 aż do 17,5% dla kompozytów chłodzonych dwustopniowo w zależności od grubości warstw zastosowanego tytanu.

#### Próba zginania

Na rysunku 45 pokazano przykładowe krzywe w układzie obciążenieprzemieszczenie uzyskane podczas zginania równoległego i prostopadłego do warstw. Badane próbki były wytwarzane z tytanu o grubości 0,15 mm, wygrzewane w temperaturze 900°C przez 0,5 oraz 5 h i chłodzone razem z piecem do temperatury 880°C, a następnie na powietrzu.



**Rys. 45.** Przykładowe krzywe uzyskane w próbach zginania trójpunktowego w dwóch prostopadłych kierunkach dla próbek po: a) 0,5 h oraz b) 5 h wygrzewania

Uzyskane krzywe miały charakterystyczne kształty w zależności od kierunku oddziaływania obciążenia. Gdy było ono prostopadłe do warstw, krzywe wykazywały niemal prostoliniową zależność między obciążeniem i przemieszczeniem aż do osiągnięcia maksymalnej siły, w którym to punkcie było inicjowane pęknięcie i następował skokowy spadek obciążenia. Powstałe pęknięcie propagowało się w warstwie tytanu oraz w warstwie pośredniej, ale nie przebiegało na wskroś próbki. Było ono zatrzymywane i odchylane przez kruche warstwy Ti<sub>2</sub>Cu, co powodowało delaminacje. Takie lokalne delaminacje mogą znacznie redukować naprężenia, odchylając pęknięcia nawet o kąt dochodzący do 90° i odsuwając je od płaszczyzn narażonych na działanie największych naprężeń. Według Lesuera [4] wzrost długości odchyleń pęknięć znacznie obniża lokalne naprężenia występujące na czubkach pęknięć. Dalsze obciążanie skutkowało powstawaniem kilku poprzecznych pęknięć w warstwie faz międzymetalicznych oraz kolejnych pęknięć w następnej warstwie pośredniej oraz tytanu (rys. 46).



**Rys. 46.** Propagacja pęknięcia w zginanej próbce obciążanej prostopadle do kierunku warstw

Taki proces niszczenia kolejnych warstw był powtarzany do czasu aż wszystkie warstwy popękały, co skutkowało schodkowym kształtem krzywych uzyskiwanych w próbach zginania (rys. 45). Przedstawiony mechanizm niszczenia jest określany w literaturze jako typowy dla kompozytów składających się z naprzemiennie ułożonych warstw kruchych i plastycznych [107, 148]. Nie zauważono wyraźnego wpływu metody otrzymywania kompozytów na mechanizmy niszczenia próbek podczas zginania w kierunku prostopadłym do warstw. Pęknięcia powstające w warstwach tytanu równie łatwo propagowały się w warstwach pośrednich składających się z eutektoidu, jak i w warstwach z roztworu stałego  $\beta$ . Jedynie sporadycznie w próbkach wygrzewanych w temperaturze 900°C przez 0,5 h i chłodzonych na powietrzu, w których występowała struktura dendrytyczna oraz nierównowagowe fazy międzymetaliczne, dochodziło do całkowitej delaminacji wzdłuż warstw Ti<sub>2</sub>Cu (rys. 47).



**Rys. 47.** Całkowita delaminacja wzdłuż warstwy Ti<sub>2</sub>Cu w kompozycie powstała podczas próby zginania

Gdy obciążenie zginające było równoległe do warstw, krzywe w układzie obciążenie-przemieszczenie wzrastały w sposób ciągły (prostoliniowo do granicy plastyczności i następnie wykazywały pewne odchylenie), aż do osiągnięcia maksymalnej siły, w którym to punkcie było inicjowane jedno główne pęknięcie, po czym następował skokowy spadek obciążenia. Z analizy fraktograficznej jasno wynikało, że powstałe pęknięcie przebiegało przez wszystkie warstwy jednocześnie, powodując rozdzielenie próbek, które wykazywały bardzo ograniczone odkształcenie plastyczne (rys. 45). Podczas obciążania równoległego do warstw nie zauważono występowania delaminacji.

Wytrzymałość na zginanie była obliczana z zależności:

$$R_g = \frac{3F_{\max}l}{2ab^2} \tag{10}$$

gdzie:  $F_{max}$  – maksymalna siła podczas testu zginania, I – rozstaw podpór, a – szerokość próbki, b – grubość próbki.

W tabelach 28, 29 i 30 przedstawiono wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi.

**Tabela 28.** Wytrzymałość na zginanie w dwóch prostopadłych kierunkach kompozytów warstwowych chłodzonych razem z piecem

Czas	Początkowa	Wytrzymałość n	a zginanie, MPa
wygrzewania w 900°C, h	grubość warstw tytanu, mm	Prostopadle do warstw	Równolegle do warstw
	0,15	307	325
	0,20	271	302
0,5	0,25	263	289
	0,40	252	266
	0,60	229	248
	0,15	335	355
5	0,20	317	341
	0,25	298	307
	0,40	276	288
	0,60	258	274

**Tabela 29.** Wytrzymałość na zginanie w dwóch prostopadłych kierunkach kompozytów warstwowych chłodzonych na powietrzu

Czas	Początkowa	Wytrzymałość na zginanie, MPa			
wygrzewania w 900°C, h	grubość warstw tytanu, mm	Prostopadle do warstw	Równolegle do warstw		
	0,15	252	264		
	0,20	224	244		
0,5	0,25	209	237		
	0,40	195	212		
	0,60	172	192		
	0,15	277	297		
5	0,20	234	253		
	0,25	221	244		
	0,40	209	229		
	0,60	191	216		

**Tabela 30.** Wytrzymałość na zginanie w dwóch prostopadłych kierunkach kompozytów warstwowych chłodzonych razem z piecem do temperatury 880°C a następnie na powietrzu

Czas	Początkowa	Wytrzymałość n	ia zginanie, MPa
wygrzewania w 900°C, h	grubość warstw tytanu, mm	Prostopadle do warstw	Równolegle do warstw
	0,15	264	273
	0,20	234	259
0,5	0,25	221	246
	0,40	208	227
	0,60	187	211
	0,15	289	311
5	0,20	248	285
	0,25	235	258
	0,40	221	244
	0,60	209	231

Analizując wyniki prób zginania można łatwo zauważyć, że kompozyty charakteryzują się anizotropią właściwości – wszystkie kompozyty obciążane równolegle do warstw mają wyższą wytrzymałość na zginanie niż analogiczne obciążane prostopadle do warstw. Jak wcześniej wyjaśniono, wynika to z różnych mechanizmów ich niszczenia. Jednocześnie zauważono, że wytrzymałość na zginanie kompozytów wzrasta wraz ze zmniejszającą się początkową grubością warstw tytanu, a co za tym idzie, wraz ze zwiększającym się udziałem objętościowym warstw faz międzymetalicznych (rys. 48 i 49).



**Rys. 48.** Wpływ grubości warstw tytanu oraz sposobu chłodzenia na wytrzymałość na zginanie kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe w kierunku prostopadłym do warstw



**Rys. 49.** Wpływ grubości warstw tytanu oraz sposobu chłodzenia na wytrzymałość na zginanie kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe w kierunku równoległym do warstw

Uzyskane rezultaty są zgodne z wynikami prac Folsoma [401, 402], który stwierdził, że głównym czynnikiem wpływającym na wytrzymałość na zginanie kompozytów z kruchymi warstwami jest indywidualna grubość warstw. Dlatego najwyższą wytrzymałość na zginanie zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do warstw mają kompozyty po 5 h wygrzewania, które były chłodzone razem z piecem. Wynika to z wyjaśnionego wcześniej faktu, że w kompozytach takich oprócz warstw faz międzymetalicznych występują także warstwy pośrednie składające się z eutektoidu zawierającego fazę Ti<sub>2</sub>Cu, co w efekcie skutkuje dodatkowym zwiększeniem objętości warstw o małej plastyczności. Z drugiej strony, najniższą wytrzymałość na zginanie zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do warstw mają kompozyty po 0,5 godziny wygrzewania, które były chłodzone na powietrzu. Jest to efektem występowania struktury dendrytycznej, faz nierównowagowych oraz pojawiających się często całkowitych delaminacji (rys. 47).

Wyniki eksperymentów opracowano matematycznie. Funkcje opisujące zależność wytrzymałości na zginanie od grubości zastosowanego tytanu dla kompozytów warstwowych tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe przyjmują postać:

a) dla obciążania w kierunku prostopadłym do warstw

$$R_g = 150 \, d^{-0.25} + g \tag{11}$$

b) dla obciążania w kierunku równoległym do warstw

$$R_a = 165 \, d^{-0.25} + h \tag{12}$$

gdzie: *d* – grubość zastosowanej folii tytanowej, mm; *g*, *h* – stałe zależne od parametrów wytwarzania kompozytów (tab. 31).

Czas wygrzewania kompozytów warstwowych w temperatu-	Wartość stałych		
rze 900°C oraz sposób ich wychładzania	g	h	
0,5 godziny wygrzewania i chłodzenie na powietrzu	0	0	
0,5 godziny wygrzewania i chłodzenie mieszane	15	15	
5 godzin wygrzewania i chłodzenie na powietrzu	15	20	
5 godzin wygrzewania i chłodzenie mieszane	35	40	
0,5 godziny wygrzewania i chłodzenie z piecem	60	60	
5 godzin wygrzewania i chłodzenie z piecem	90	85	

Tabela 31. Wartości stałych g i h ze wzorów (11) i (12)

# Próba udarności

Rezultaty testów przedstawiono w tabeli 32.

**Tabela 32.** Udarność w dwóch prostopadłych kierunkach kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi: A – próbki chłodzone razem z piecem, B – próbki chłodzone na powietrzu, C – próbki chłodzone dwustopniowo

Czas wygrzewania	Poczatkowa	Udarność, J/cm²					
	grubość warstw	Prosto	Prostopadle do warstw			Równolegle do warstw	
w 900°C, h	tytanu, mm	А	В	С	А	В	С
	0,15	7	6	11	5	4	6
	0,20	9	8	14	7	6	9
0,5	0,25	10	11	17	9	9	12
	0,40	13	15	24	13	13	18
	0,60	15	18	29	15	16	21
	0,15	3	5	6	2	4	5
5	0,20	5	9	10	3	7	8
	0,25	6	12	13	4	9	10
	0,40	10	17	19	9	13	14
	0,60	13	20	24	12	15	17

Badania fraktograficzne pozwoliły stwierdzić, że w próbkach udarnościowych działały identyczne mechanizmy niszczenia jak podczas zginania trójpunktowego. Podczas łamania w kierunku prostopadłym do warstw, pęknięcia powstające w warstwach tytanu równie łatwo propagowały się w warstwach pośrednich składających się z eutektoidu, jak i w warstwach z roztworu stałego β. Były one jednak blokowane i odchylane przez kruche warstwy Ti<sub>2</sub>Cu, co powodowało miejscowe delaminacje. Podczas łamania w kierunku równoległym do warstw, pęknięcia

przebiegały przez wszystkie warstwy jednocześnie, powodując rozłam próbek, które wykazywały bardzo ograniczone odkształcenie plastyczne. Analizując wyniki prób udarności, można zauważyć, że podobnie jak podczas prób zginania, kompozyty charakteryzują się anizotropią właściwości. Próbki mają wyższą udarność w kierunku prostopadłym do warstw. Jednocześnie okazało się, że udarność kompozytów wzrasta wraz ze wzrostem udziału objętościowego warstw tytanu (rys. 50).



**Rys. 50.** Wpływ grubości warstw tytanu na udarność kompozytów z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi w kierunku: a) prostopadłym do warstw oraz b) równoległym do warstw

Najwyższą udarność zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do warstw mają kompozyty, które były chłodzone dwustopniowo. Jest to efektem występowania struktury równowagowej w warstwach faz oraz ich dobrego połączenia z warstwami pośrednimi składającymi się z roztworu stałego  $\beta$ , które razem z warstwami tytanu mogły absorbować energię uderzenia. Z drugiej strony, najniższą udarność zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do warstw mają kompozyty po 5 h wygrzewania, które były chłodzone razem z piecem. W kompozytach takich oprócz kruchych warstw faz międzymetalicznych występują także kruche warstwy pośrednie składające się z eutektoidu zawierającego fazę Ti<sub>2</sub>Cu. W efekcie skutkuje to zmniejszeniem zdolności kompozytów do absorbowania energii uderzenia.

## 5.3.3. Kształtowanie struktury kompozytów o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-tytanowymi

Kompozyty o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowotytanowymi są najczęściej badanymi materiałami warstwowymi typu metal-fazy międzymetaliczne. Dzieje się tak, ponieważ aluminidki tytanu Ti<sub>3</sub>AI, TiAI oraz AI<sub>3</sub>Ti charakteryzują sie bardzo korzystnymi właściwościami (wysoka wytrzymałościa, sztywnościa oraz odpornościa na utlenianie w podwyższonej temperaturze) w porównaniu z konwencjonalnymi stopami tytanu [125]. Zwłaszcza kompozyty Ti-Al<sub>3</sub>Ti wzbudzają duże zainteresowanie, gdyż charakteryzują się najniższą gestością oraz najniższa cena (aluminium jest relatywnie tanie). Podstawowe koncepcie ich wytwarzania zostały opracowane przez Rawersa i Almana na poczatku lat 90. XX wieku [139-146]. Sa one jednak nadal przedmiotem badań, czego przykładami sa prace Vecchia [93, 94, 147, 148, 152, 155, 156, 162] oraz Penga [159, 160]. Wydawać by się mogło, że przy tak dużej liczbie publikacji poświęconej tej tematyce trudno byłoby znaleźć jakieś zagadnienia, które nie zostały jeszcze przebadane. Okazuje się jednak, że temat ten nie został do końca wyczerpany. Niemal we wszystkich pracach synteza faz miedzymetalicznych była przeprowadzana do końca, tj. do wyczerpania warstw aluminium (Vecchio, Peng), czesto z wykorzystaniem reakcji SHS (Rawers i Alman) i dopiero takie kompozyty poddawane były różnorodnym badaniom. Dlatego w niniejszej pracy przeprowadzono badania możliwości kształtowania struktury tego rodzaju kompozytów poprzez wygrzewanie w temperaturze niższej od temperatury inicjacji reakcji SHS oraz w krótkim czasie, co umożliwiło pozostawienie warstw nieprzereagowanego aluminium.

Po przeprowadzeniu procesu syntezy faz w temperaturze 650°C mikrostruktura kompozytów uzyskanych z folii tytanowych i aluminiowych składała się po 0,33 h reakcji z dobrze połączonych ze sobą naprzemiennie ułożonych warstw tytanu, faz międzymetalicznych oraz nieprzereagowanego aluminium lub po 1 h reakcji tylko z warstw tytanu i faz międzymetalicznych (rys. 51).



**Rys. 51.** Mikrostruktura kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne aluminiowo-tytanowe uzyskanych z folii tytanowej i aluminiowej o grubości 0,05 mm po: a) 0,33 h oraz b) 1 h wygrzewania w temperaturze 650°C

Z analizy układu równowagi Ti-Al (rys. 19) wynika, że w trakcie syntezy może powstać sześć różnych faz międzymetalicznych. Jednak podczas badań przy pomocy mikroskopu skaningowego wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski wykryto, że powstawała tylko jedna z nich – Al<sub>3</sub>Ti i to niezależnie od długości czasu wygrzewania w temperaturze 650°C. Na rysunku 52 pokazano wynik mikroanalizy rentgenowskiej fazy Al<sub>3</sub>Ti.



Rys. 52. Wynik punktowej mikroanalizy rentgenowskiej fazy Al<sub>3</sub>Ti

Badania dyfraktometryczne potwierdziły, że kompozyty wygrzewane przez 0,33 h zawierały tytan, aluminium oraz fazę Al<sub>3</sub>Ti. Nie stwierdzono występowania nieprzereagowanego aluminium w żadnym z kompozytów wygrzewanych przez 1 h (rys. 53).



**Rys. 53**. Dyfraktogramy kompozytów wygrzewanych w temperaturze 650°C przez: a) 0,33 h oraz b) przez 1 h

Zastosowany sposób wytwarzania kompozytów (opisany w podrozdziale 5.2.2.2.) sprawiał, że warstwy były dobrze ze sobą połączone i niemal nie występowała porowatość. Grubość uzyskiwanych podczas formowania warstw Al<sub>3</sub>Ti była niezależna od początkowego stosunku grubości zastosowanych folii z tytanu i aluminium. Dowodziło to, że tylko ściśle określona ilość tytanu przereagowywała z aluminium podczas reakcji syntezy. Badania Xu [389] oraz Yao [403] przeprowadzane w zakresie temperatury od 520 do 650°C wykazały, że zarówno tytan, jak i aluminium dyfunduja wzajemnie do siebie, ale wzrost fazy Al<sub>3</sub>Ti następuje głównie w kierunku aluminium. Kinetyka dyfuzji w niskiej temperaturze jest zdominowana przez dyfuzje atomów tytanu wzdłuż granic warstw fazy Al<sub>3</sub>Ti, podczas gdy reakcja na granicy Al<sub>3</sub>Ti/Al w wyższej temperaturze jest limitowana przez zwiekszona dyfuzie atomów tytanu w głab warstw aluminium, co jest skutkiem zwiekszonej rozpuszczalności tytanu w aluminium [389]. Także warstewki tlenków na powierzchniach reagujących metali z początku kontrolują kinetykę reakcji. Według Haracha [152] po rozpadzie warstw tlenkowych jest formowana dwufazowa warstwa AI + Al₃Ti, a ciepło wydzielane podczas reakcji egzotermicznych związanych z formowaniem fazy Al<sub>3</sub>Ti (tab. 7) podnosi temperature. Ponieważ badane próbki były wygrzewane w temperaturze 650°C, która jest tylko o 10°C niższa od temperatury topnienia aluminium, po uformowaniu się dwufazowych warstw AI + Al<sub>3</sub>Ti pojawiała się lokalnie faza ciekła. Ciekłe aluminium odgrywa ważną rolę w powstawaniu cząstek fazy Al<sub>3</sub>Ti oraz podczas formowania ciągłych warstw [152]. Co więcej, obecność fazy ciekłej jest bardzo korzystna gdyż aluminium może dyfundować po granicach ziaren tytanu, którego rozpuszczanie się zachodzi dużo szybciej, a to zarazem przyspiesza kinetykę reakcji syntezy. Badania wykazały, że po 0,33 h wygrzewania w temperaturze 650°C, w kompozytach występowały warstwy Al<sub>3</sub>Ti oraz obszary reakcji, które zawierały czastki fazy Al<sub>3</sub>Ti w osnowie aluminium (rys. 54a).



**Rys. 54.** Mikrostruktura warstw uformowanych podczas wygrzewania w temperaturze 650°C przez: a) 0,33 h oraz b) 1 h

Według Penga [160] cząstki fazy Al<sub>3</sub>Ti powstają pod działaniem naprężeń występujących podczas wzrostu warstw faz międzymetalicznych, co w rezultacie skutkuje ich kruszeniem. Takie oderwane od warstwy cząstki są wciągane do ciekłego aluminium przez prądy termiczne i pozostają tam po krystalizacji cieczy. Po 1 h wygrzewania w temperaturze 650°C warstwy aluminium całkowicie przereagowały, w wyniku czego w kompozytach występowały tylko warstwy tytanu oraz jednofazowe warstwy Al<sub>3</sub>Ti (rys. 54b). Formowanie Al<sub>3</sub>Ti jako jedynej fazy międzymetalicznej podczas bezpośredniej reakcji ciekłego aluminium z tytanem jest uzasadnione termodynamicznie, ponieważ charakteryzuje się ona najniższą energią formowania (tab. 33).

**Tabela 33.** Zmiana energii formowania faz AlTi<sub>3</sub>, AlTi oraz Al<sub>3</sub>Ti w przedziale temperatury od 20 do  $660^{\circ}C$  [159]

Faza międzymetaliczna	Energia formowania w przedziale temperatury 20÷660°C (zależność liniowa), x10 <sup>-3</sup> J/mol		
AlTi₃	od –27,6 do –23,3		
AlTi	od -32,4 do -21,8		
Al₃Ti	od -37,2 do -30,7		

Badania Rawersa [404] udowodniły, że także podczas syntezy aluminidków tytanu na drodze metalurgii proszków, faza Al<sub>3</sub>Ti powstaje przed uformowaniem się jakichkolwiek innych faz należących do układu równowagi Ti-Al.

W tabeli 34 przedstawiono charakterystykę kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-tytanowymi.

 
 Tabela 34. Charakterystyka kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-tytanowymi

Czas	Początkowa grubość	Grubość warstw w kompozycie, mm			Udział objętościowy faz, %		
w temp. 650°C, h	warstw tytanu, mm	Ti	Al+ Al₃Ti	Al₃Ti	Ti	Al+ Al₃Ti	Al₃Ti
0,33	0,05	0,0416	0,0265	0,0128	44,4	28,3	27,3
	0,10	0,0917	0,0262	0,0129	63,8	18,2	18,0
	0,15	0,1414	0,0266	0,0127	73,1	13,8	13,1
	0,20	0,1916	0,0263	0,0128	83,0	11,4	5,6
	0,40	0,3915	0,0265	0,0129	90,9	6,1	3,0
	0,60	0,5916	0,0264	0,0128	93,8	4,2	2,0
1	0,05	0,0176	-	0,0558	24,0	-	76,0
	0,10	0,0672	-	0,0561	54,5	-	45,5
	0,15	0,1173	-	0,0559	67,7	-	32,3
	0,20	0,1675	-	0,0562	74,9	-	25,1
	0,40	0,3674	-	0,0560	86,8	-	13,2
	0,60	0,5674	-	0,0561	91,0	-	9,0

Analiza mikrostruktury kompozytów po 1 h wygrzewania w temperaturze 650°C wykazała także, że centralne obszary uformowanych warstw Al<sub>3</sub>Ti zawierały znaczne ilości cząstek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rys. 54b). Pochodziły one z powierzchniowych warstw tlenków, które występowały na foliach aluminiowych. Po rozkruszeniu się, były spychane przez wzrastające warstwy Al<sub>3</sub>Ti w kierunku ciekłego aluminium. Migracja warstw tlenkowych z powierzchni folii aluminiowych ku środkowi formowanych warstw faz międzymetalicznych była wcześniej obserwowana podczas formowania aluminidków należących do układów Ni-Al [180, 181, 189, 190] oraz Mg-Al [217-219]. Jest to niekorzystne zjawisko, ponieważ wszelkie cząstki tlenków akumulowane w środkowych strefach warstw faz międzymetalicznych mogą być przyczyną powstawania pęknięć oraz rozwarstwień.

## 5.3.4. Właściwości kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-tytanowymi

Badania właściwości kompozytów o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-tytanowymi rozpoczęto od pomiarów ich gęstości. W zależności od grubości zastosowanych materiałów wynosi ona średnio: 3,66 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,05 mm), 4 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,1 mm), 4,14 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,15 mm), 4,22 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,2 mm), 4,35 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,4 mm) oraz 4,4 g/cm<sup>3</sup> (dla warstw tytanu o grubości 0,6 mm).

Badania właściwości mechanicznych kompozytów rozpoczęto od pomiarów twardości warstw. W tabeli 35 przedstawiono uzyskane wyniki.

Warstwa	Twardość HV0,1
Ti	176
AI + Al₃Ti	145
Al₃Ti	515

**Tabela 35.** Wyniki pomiarów twardości warstw w kompozytach tytan-fazy międzymetaliczne aluminiowo-tytanowe

Uzyskane rezultaty pozwalają stwierdzić, że jednofazowe warstwy Al<sub>3</sub>Ti są około 3 razy twardsze od warstw tytanu oraz około 3,5 razy twardsze od warstw aluminium zawierającego cząstki fazy Al<sub>3</sub>Ti.

## Próba rozciągania

Na rysunku 54 pokazano przykładowe krzywe rozciągania kompozytów, które były formowane z tytanu o grubości 0,15 mm w temperaturze 650°C przez 0,33 oraz 1 h.



Rys. 55. Krzywe rozciągania kompozytów Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) oraz Ti-Al<sub>3</sub>Ti

Wszystkie uzyskane krzywe rozciągania miały charakterystyczny dla kompozytów typu metal-fazy międzymetaliczne ząbkowany kształt. Był on spowodowany powstawaniem pęknięć w warstwach fazy Al<sub>3</sub>Ti powyżej granicy plastyczności. Na wartość maksymalnego naprężenia uzyskiwanego przez kompozyty podczas rozciągania rzutowała wartość naprężenia potrzebnego do odkształcenia warstw fazy międzymetalicznej oraz wartość naprężenia związanego z umocnieniem odkształceniowym warstw plastycznych. W kompozytach Ti-Al<sub>3</sub>Ti następowało znaczne umocnienie warstw tytanu podczas odkształcania, natomiast w kompozytach Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) zawierających oprócz tytanu także plastyczne warstwy aluminium było ono dużo mniejsze. W tabeli 36 przedstawiono właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych Ti-Al<sub>3</sub>Ti oraz Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al), uzyskane w próbach rozciągania.

Czas wygrzewania w 650°C, h	Początkowa grubość warstw tytanu, mm	R <sub>0,2</sub> , MPa	R <sub>m</sub> , MPa	A, %
	0,05	155	216	16,4
	0,10	167	224	16,8
0,33	0,15	172	230	17,3
	0,20	179	238	17,7
	0,40	182	246	19,2
	0,60	188	253	21,3
1	0,05	234	454	3,2
	0,10	231	388	8,2
	0,15	228	350	10,8
	0,20	223	324	11,7
	0,40	215	289	13,3
	0,60	206	270	15,2

**Tabela 36.** Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-tytanowymi wyznaczone w próbach rozciągania

Analizując wyniki prób rozciągania, można zauważyć, że czas wygrzewania w temperaturze 650°C oraz zastosowana grubość folii tytanowej znacznie wpływają na właściwości wytrzymałościowe i plastyczne kompozytów (rys. 56 i 57).



**Rys. 56.** Wpływ grubości warstw tytanu oraz czasu wyżarzania w temperaturze 650°C na granicę plastyczności oraz wytrzymałość na rozciąganie kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne aluminiowo-tytanowe



**Rys. 57.** Wpływ grubości warstw tytanu oraz czasu wyżarzania w temperaturze 650°C na wydłużenie kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne aluminiowo-tytanowe

Kompozyty Ti-Al<sub>3</sub>Ti (po 1 h wygrzewania) charakteryzują się wzrostem granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie oraz spadkiem wydłużenia w stosunku do czystego tytanu, tym większym im mniejsza była grubość warstw zastosowanego tytanu, a co za tym idzie, im większy jest udział objętościowy warstw faz międzymetalicznych. W kompozytach Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) (po 0,33 h wygrzewania) występuje odwrotna tendencja: wraz ze spadkiem grubości zastosowanego tytanu maleją właściwości mechaniczne kompozytów. Spowodowane jest to z jednej strony wzrostem udziału objętościowego warstw aluminium (odpowiedzialnych za spadek granicy plastyczności oraz wytrzymałości na rozciąganie), a z drugiej strony wzrostem udziału objętościowego warstw faz międzymetalicznych (odpowiedzialnych za spadek wydłużenia).

Na podstawie wyników eksperymentalnych wyznaczono funkcje opisujące zależność wytrzymałości na rozciąganie od grubości warstw zastosowanego tytanu. Po aproksymacji przyjmują one postać:

a) dla kompozytów Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al)

$$R_m = 105 \, d^{0.24} + 160 \tag{13}$$

b) dla kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti

$$R_m = 110 \, d^{-0.35} + 140 \tag{14}$$

gdzie: d – grubość zastosowanej folii tytanowej, mm.

Analizowano także mechanizmy deformacji plastycznej kompozytów, postępując w identyczny sposób jak w przypadku kompozytów opisanych wcześniej w podrozdziale 5.3.2. W początkowym etapie badań zauważono na powierzchniach ziaren tytanu oraz aluminium, pasma poślizgu, a jednocześnie nie udało się zaobserwować żadnych zmian w warstwach Al<sub>3</sub>Ti. Świadczyło to o inicjacji odkształcenia plastycznego w warstwach metali, podczas gdy warstwy fazy międzymetalicznej odkształcały się tylko sprężyście. Występowanie pęknięć w warstwach fazy Al<sub>3</sub>Ti było charakterystyczną cechą w dalszych etapach odkształcania. Pęknięcia powstawały na porach lub cząstkach tlenków wewnątrz warstw Al<sub>3</sub>Ti i propagowały głównie w poprzek warstw fazy. Zdolność metali do odkształcania plastycznego sprawiała, że mogło powstać wiele pęknięć w warstwach faz przed zniszczeniem kompozytów. Wraz z permanentnym wzrostem ilości pęknięć w warstwach Al<sub>3</sub>Ti, warstwy tytanu i aluminium stopniowo przejmowały na siebie całe obciążenie zewnętrzne. W rezultacie odkształcenie plastyczne warstw metali było zlokalizowane w pasmach ścinania i ograniczone do małych obszarów pomiędzy pęknięciami w sąsiednich warstwach Al<sub>3</sub>Ti (rys. 58).



**Rys. 58.** Miejsce zerwania próbki z kompozytu Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) z widocznymi wieloma pęknięciami w warstwach Al<sub>3</sub>Ti

Jest oczywiste, że umocnienie odkształceniowe kompozytów (rys. 55) powstawało podczas odkształcania warstw tytanu oraz aluminium. Gdy liczba i rozkład peknięć w warstwach faz międzymetalicznych osiągnęły krytyczne zagęszczenie, następowało rozerwanie próbek poprzez ścięcie warstw metali. Jednocześnie można zauważyć, że wszystkie kompozyty, które oprócz warstw tytanu zawierały plastyczne warstwy aluminium, charakteryzowały się znacznie większym wydłużeniem, (rys. 57), wynoszacym od 16 do 21%. Dla kompozytów wytwarzanych z tytanu o grubości 0,6 mm wygrzewanych przez 0,33 h wydłużenie osiągneło wartość maksymalną stanowiącą 89% wartości dla czystego tytanu. Jedynym odstępstwem od opisanego modelu deformacji były kompozyty wytwarzane z tytanu o grubości 0,05 mm i wygrzewane przez 1 h w temperaturze 650°C, które charakteryzowały się najwyższą wytrzymałością na rozciąganie, wynoszącą 454 MPa. Ponieważ po przereagowaniu posiadały one najcieńsze warstwy tytanu (0,0176 mm), to warstwy te były zbyt cienkie aby zaabsorbować energię wyzwalaną podczas pojawiania się pęknięć. W rezultacie w czasie rozciągania pojawiało się tylko jedno główne pęknięcie (rys. 59), a wydłużenie próbek wynosiło tylko około 3%.



**Rys. 59**. Miejsce zerwania próbki wykonanej z tytanu o grubości 0,05 mm charakteryzującej się kruchym przełomem

Rezultaty uzyskane podczas rozciągania kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti są zgodne z wynikami prac Rawersa i Almana [139-146], Vecchia [93, 94, 147, 148, 152, 155, 156, 162] oraz Penga [159, 160], którzy dowiedli, że mechanizmy niszczenia tych kompozytów są kontrolowane przez zmieniający się stosunek objętościowy warstw faz międzymetalicznych oraz warstw tytanu.

#### Próba zginania

Na rysunku 60 pokazano przykładowe krzywe w układzie obciążenieprzemieszczenie uzyskane podczas zginania równoległego i prostopadłego do warstw dla próbek wytwarzanych z tytanu o grubości 0,1 mm, które były wygrzewane w temperaturze 650°C przez 0,33 oraz 1 h.



**Rys. 60.** Przykładowe krzywe uzyskane w próbach zginania trójpunktowego kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti oraz Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) w dwóch prostopadłych kierunkach

Krzywe zginania dla obu rodzajów próbek uzyskane podczas obciążania prostopadłego do warstw mają podobne kształty. Zawierają one po kilka gwałtownych spadków obciążenia, które są związane z pękaniem kolejnych warstw faz międzymetalicznych oraz obszary, w których następowało plastyczne odkształcanie się warstw metali. Pekniecia powstające w warstwach Al<sub>3</sub>Ti wytwarzały znaczną koncentrację naprężeń na granicy faza-metal. Powodowało to powstawanie pasm ścinania, które propagowały od peknieć przez warstwy tytanu lub aluminium do następnych warstw Al<sub>3</sub>Ti. Następny spadek obciażenia następował w momencie krytycznego odkształcenia i zainicjowania pęknięcia w kolejnej warstwie faz międzymetalicznych. Taki proces był powtarzany do momentu popekania wszystkich warstw, co skutkowało schodkowym kształtem krzywych zginania. Niemniej jednak kształty krzywych zginania wyraźnie ujawniaja różnice miedzy tymi dwoma rodzajami próbek. Krzywe uzyskiwane dla kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti zachowują niemal prostoliniową zależność obciążenia i przemieszczenia aż do osiągnięcia maksimum, w którym to momencie było inicjowane pęknięcie i następował pierwszy spadek obciążenia. Główne pęknięcie propagowało się w warstwie tytanu, ale nie przebiegało na wskroś próbki. Było ono zatrzymywane i odchylane przez warstwy Al<sub>3</sub>Ti, powodujac wzdłużne pekniecia w ich środku. Było to możliwe ponieważ jak wykazano wcześniej (w rozdz. 5.3.3), środkowe obszary warstw faz międzymetalicznych były osłabione obecnością wtrąceń Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dalsze obciążanie powodowało poprzeczne pękanie warstw Al<sub>3</sub>Ti oraz formowanie nowych pęknięć w następnej warstwie tytanu (rys. 61).



Rys. 61. Propagacja pęknięć w kompozycie Ti-Al<sub>3</sub>Ti obciążanym prostopadle do warstw

Z drugiej strony, krzywe zginania dla kompozytów Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) nie zachowują prostoliniowości i ząbkowane odchylenia obciążenia były już zauważalne przed osiągnięciem maksymalnej siły. Było to spowodowane powstawaniem drobnych pęknięć w warstwach Al<sub>3</sub>Ti i ich zatrzymywaniem na granicach Al<sub>3</sub>Ti/Al oraz

Al<sub>3</sub>Ti/Ti. Dalsze obciążanie powodowało poprzeczne pękanie warstw Al<sub>3</sub>Ti oraz formowanie pęknięć w warstwach tytanu i aluminium. Nie stwierdzono występowania delaminacji warstw. Ponadto w kompozytach Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) nie zauważono występowania wzdłużnych pęknięć w środkowych obszarach warstw Al<sub>3</sub>Ti.

Krzywe zginania dla obu rodzajów próbek uzyskane podczas obciążania równoległego do warstw mają także podobny kształt (rys. 60). Wzrastają w sposób ciągły (prostoliniowo do granicy plastyczności i następnie wykazując pewne odchylenie) aż do osiągnięcia maksymalnej siły. Wtedy następowało jedno główne pęknięcie połączone ze skokowym spadkiem obciążenia. Z analizy wynika, że pęknięcia zarówno w kompozytach Ti-Al<sub>3</sub>Ti, jak i Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) przebiegały przez wszystkie warstwy jednocześnie powodując, zniszczenie próbek przy ograniczonym odkształceniu plastycznym. Podczas obciążania równoległego do warstw nie zauważono występowania wzdłużnych pęknięć w warstwach Al<sub>3</sub>Ti. Wytrzymałość na zginanie próbek była obliczana z zależności (10). W tabeli 37 przedstawiono wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-tytanowymi.

Czas	Początkowa	Wytrzymałość na zginanie, MPa			
wygrzewania w 650°C, h	grubość warstw tytanu, mm	Prostopadle do warstw	Równolegle do warstw		
0,33	0,05	184	171		
	0,10	168	153		
	0,15	153	144		
	0,20	147	133		
	0,40	136	117		
	0,60	125	110		
1	0,05	316	262		
	0,10	279	245		
	0,15	258	234		
	0,20	243	221		
	0,40	216	196		
	0,60	205	167		

**Tabela 37.** Wytrzymałość na zginanie kompozytów warstwowych Ti-Al<sub>3</sub>Ti oraz Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) w dwóch prostopadłych kierunkach

Analizując wyniki prób zginania trójpunktowego, można zauważyć, że wszystkie kompozyty obciążane prostopadle do warstw mają wyższą wytrzymałość na zginanie niż analogiczne obciążane równolegle do warstw. Wynika to z różnych mechanizmów ich niszczenia. Jednocześnie okazało się, że wytrzymałość na zginanie kompozytów wzrasta wraz ze zwiększającym się udziałem objętościowym warstw Al<sub>3</sub>Ti (rys. 62).



**Rys. 62.** Wpływ grubości warstw tytanu na wytrzymałość na zginanie kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti oraz Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) w dwóch prostopadłych kierunkach obciążania

Uzyskane rezultaty są zgodne z wynikami prac Penga [159, 160] oraz raportem Vecchia [93], którzy stwierdzili, że głównym czynnikiem wpływającym na wytrzymałość na zginanie kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti jest indywidualna grubość warstw, a szczególnie grubość warstw Al<sub>3</sub>Ti. Dlatego najwyższą wytrzymałość na zginanie zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do warstw mają kompozyty Ti-Al<sub>3</sub>Ti, do których wytwarzania zastosowano najcieńsze folie tytanowe. Z drugiej strony, najniższą wytrzymałość na zginanie zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do warstw mają kompozyty Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al), które były wytwarzane z najgrubszych folii tytanowych. Na bazie danych eksperymentalnych dokonano aproksymacji i wyznaczono funkcje opisujące zależność wytrzymałości na zginanie od grubości zastosowanego tytanu. Przyjmują one postać:

a) dla kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti obciążanych w kierunku prostopadłym do warstw

$$R_q = 150 \, d^{-0.2} + 40 \tag{15}$$

b) dla kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti obciążanych w kierunku równoległym do warstw

$$R_a = 155 \, d^{-0.15} + 25 \tag{16}$$

c) dla kompozytów Ti-(Al<sub>3</sub>Ti+Al) obciążanych w kierunku prostopadłym do warstw

$$R_a = 118 \, d^{-0.15} \tag{17}$$

d) dla kompozytów Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) obciążanych w kierunku równoległym do warstw

$$R_a = 103 \, d^{-0.17} \tag{18}$$

gdzie: d – grubość zastosowanej folii tytanowej, mm.

# Próba udarności

Próbki do badania udarności były identyczne wymiarowo z zastosowanymi w testach zginania trójpunktowego. Jedyna różnica polegała na prędkości odkształcania. W próbkach udarnościowych po testach zidentyfikowano identyczne sposoby pękania jak w próbkach po zginaniu. Dowodziło to, że takie same mechanizmy niszczenia zachodziły podczas odkształcania z dużą prędkością, jak podczas powolnego zginania. Rezultaty testów przedstawiono w tabeli 38.

**Tabela 38.** Udarność w dwóch prostopadłych kierunkach kompozytów warstwowychTi-Al<sub>3</sub>Ti oraz Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al)

Czas	Początkowa	Udarność, J/cm²			
wygrzewania w 650°C, h	grubość warstw tytanu, mm	Prostopadle do warstw	Równolegle do warstw		
0,33	0,05	38	16		
	0,10	53	22		
	0,15	62	27		
	0,20	65	28		
	0,40	68	29		
	0,60	70	32		
1	0,05	6	4		
	0,10	18	11		
	0,15	25	18		
	0,20	28	19		
	0,40	31	22		
	0,60	36	25		

Analizując wyniki prób udarności, można zauważyć, że podobnie jak podczas prób zginania kompozyty charakteryzują się anizotropią właściwości – wszystkie łamane prostopadle do warstw mają wyższą udarność niż analogiczne łamane równolegle do warstw. Jednocześnie okazało się, że udarność obu rodzajów kompozytów wzrasta wraz ze wzrostem udziału objętościowego warstw tytanu (rys. 63).



**Rys. 63.** Wpływ grubości warstw tytanu na udarność kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti oraz Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) w dwóch prostopadłych kierunkach

Obecność warstw aluminium w kompozytach także dodatkowo podnosi udarność, gdyż mogą one zaabsorbować większą energię niż warstwy tytanu i fazy Al<sub>3</sub>Ti. Dlatego kompozyty Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) charakteryzują się wyższą odpornością na uderzenia zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do warstw w porównaniu do kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti. Co więcej, kompozyty Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al), które były wytwarzane z folii tytanowych o grubościach od 0,1 do 0,6 mm miały wyższą udarność (od 53 do 70 J/cm<sup>2</sup>) w kierunku prostopadłym do warstw niż czysty tytan.

#### 5.3.5. Omówienie wyników badań kompozytów o osnowie tytanu

Proces tworzenia faz międzymetalicznych w temperaturze 900°C na granicy tytan-miedź przebiega z udziałem fazy ciekłej. Wygrzanie pakietów odpowiednio dobranych pod względem grubości, naprzemiennie ułożonych blaszek tytanowych i folii miedzianych, prowadzi do przereagowania całej miedzi i pozwala uzyskać kompozyty. Materiały te charakteryzują się dobrym połączeniem warstw i bardzo nieznaczną porowatością. Badania wykazały, że w kompozytach chłodzonych powoli razem z piecem mogą występować fazy: Ti<sub>2</sub>Cu, TiCu, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> i TiCu<sub>4</sub>. W kompozytach chłodzonych na powietrzu występuje struktura dendrytyczna składająca się z faz: Ti<sub>2</sub>Cu, TiCu oraz nierównowagowej fazy TiCu<sub>2</sub>. Jednak w przypadku obu rodzajów kompozytów dominującą fazą jest TiCu, która ma najniższą entalpię formowania i której ilość zwiększa się kosztem innych faz wraz z wydłużaniem czasu wygrzewania. Ponieważ miedź dyfunduje do tytanu, to w zależności od sposobu chłodzenia mogą występować na styku warstw

tytanu i warstw faz międzymetalicznych dwa rodzaje struktury. W kompozytach chłodzonych wraz z piecem występuje mieszanina eutektoidalna składająca się z dwóch faz: Ti<sub>2</sub>Cu oraz roztworu stałego miedzi w tytanie ( $\alpha$ ), a w kompozytach chłodzonych na powietrzu znajduje się tam przechłodzony roztwór stały międzi w tytanie ( $\beta$ ). Rezultaty powyższych badań pozwalają stwierdzić, że struktura i skład fazowy kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe zależą tylko od czasu wygrzewania oraz sposobu ich chłodzenia. Ustalono, że warstwy faz międzymetalicznych są około 2,5 razy twardsze od warstw tytanu zarówno w kompozytach o strukturze równowagowej, jak i nierównowagowej, a twardość ich rośnie wraz ze wzrostem zawartości fazy TiCu. Kompozyty charakteryzują się także wzrostem granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu do czystego tytanu, tym wiekszym im wiekszy jest udział objętościowy warstw faz międzymetalicznych. Dlatego najwyższą granicę plastyczności (około 2 razy wiekszą niż dla tytanu, dochodzącą do 398 MPa), wytrzymałość na rozciąganie (także około 2 razy większą niż dla tytanu, osiągającą maksymalnie 538 MPa) oraz wytrzymałość na zginanie (maksymalnie do 355 MPa w kierunku równoległym i do 335 MPa w kierunku prostopadłym do warstw) mają kompozyty wytworzone w najdłuższych czasach wygrzewania (5h), chłodzone razem z piecem. Wynika to z faktu, że w kompozytach tych oprócz warstw faz międzymetalicznych występują także warstwy pośrednie składające się z eutektoidu zawierającego fazę Ti<sub>2</sub>Cu, co skutkuje dodatkowym zwiększeniem objętości warstw o małej plastyczności i dużej wytrzymałości. Z drugiej jednak strony w tych kompozytach odkształcają się przede wszystkim warstwy tytanu, natomiast odkształcenie plastyczne warstw faz międzymetalicznych oraz warstw eutektoidu jest pomijalnie małe. W związku z tym charakterystyczną cechą ich deformacji jest występowanie pęknięć wzdłuż płytek kruchej fazy Ti2Cu w eutektoidzie, co umożliwia propagację poprzecznych pęknięć od warstw faz międzymetalicznych do warstw tytanu. Dlatego materiały tego typu mają wydłużenia wynoszące zaledwie od 2 do 8% oraz małą udarność. Nieco niższe właściwości wytrzymałościowe mają kompozyty po chłodzeniu dwustopniowym, w których mikrostrukturze występują warstwy równowagowych faz międzymetalicznych oraz warstwy pośrednie składające się z nierównowagowego roztworu stałego β. Ich granica plastyczności dochodzi do 391 MPa, a wytrzymałość na rozciąganie osiąga maksymalnie 524 MPa. Jednak w przypadku kompozytów, w których występuje roztwór  $\beta$  plastycznie mogą odkształcać się zarówno warstwy tytanu, jak i dodatkowo warstwy pośrednie. Zwiększa to znacznie grubość stref podatnych na odkształcenie plastyczne i dlatego wydłużenie dla takich kompozytów wynosi od 5 aż do 17%, w zależności od grubości warstw tytanu. Charakteryzują się one także największą udarnością (wynoszącą maksymalnie 29 J/cm² w kierunku prostopadłym i 21 J/cm<sup>2</sup>, w kierunku równoległym do warstw), która jest jednak prawie o połowę mniejsza od udarności tytanu.

W celu szerszego rozpoznania możliwości kształtowania struktury kompozytów warstwowych o osnowie tytanu, wytworzono także materiały z fazami aluminiowo-tytanowymi. Stwierdzono, że w temperaturze 650°C na granicy tytanaluminium przebiega proces tworzenia jedynie fazy Al<sub>3</sub>Ti. Wygrzanie pakietów odpowiednio dobranych pod względem grubości naprzemiennie ułożonych blaszek tytanowych i folii aluminiowych prowadzi do przereagowania aluminium. Sterując czasem wygrzewania, można wytwarzać kompozyty składające sie z dobrze połaczonych ze soba naprzemiennie ułożonych warstw tytanu, fazy Al<sub>3</sub>Ti oraz nieprzereagowanego do końca aluminium lub tylko z warstw tytanu i Al<sub>3</sub>Ti. Zauważono także niekorzystne zjawisko występujące szczególnie podczas formowania kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti, polegające na migracji pokruszonych warstw tlenkowych z powierzchni folii aluminiowych ku środkowi formowanych warstw faz miedzymetalicznych, co w konsekwencji może pogarszać właściwości mechaniczne. Kompozyty Ti-Al<sub>3</sub>Ti charakteryzują się wzrostem granicy plastyczności (do 234 MPa), wytrzymałości na rozciąganie (do 454 MPa) oraz wytrzymałości na zginanie (maksymalnie do 262 MPa w kierunku równoległym i do 316 MPa, w kierunku prostopadłym do warstw) w stosunku do czystego tytanu. Wzrost jest tym wiekszy im mniejsza jest grubość warstw tytanu, a co za tym idzie, im wiekszy jest udział objętościowy warstw fazy Al<sub>3</sub>Ti. W kompozytach Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) występuje odwrotna tendencja – wraz ze spadkiem grubości warstw tytanu maleją właściwości wytrzymałościowe kompozytów. Spowodowane jest to wzrostem udziału objętościowego warstw aluminium. Jednak kompozyty Ti-(Al₃Ti + Al) charakteryzują się znacznie większymi wydłużeniami (do 21%) w porównaniu do kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti (szczególnie tych o największej wytrzymałości, dla których wydłużenie wynosi tylko około 3%). Udarność obu rodzajów kompozytów wzrasta wraz ze wzrostem udziału objętościowego tytanu, a obecność warstw aluminium dodatkowo ją podnosi. Dlatego kompozyty Ti-(Al₃Ti + Al) charakteryzują się wyższą odpornością na uderzenia zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoleąłym do warstw w porównaniu do kompozytów Ti-Al₃Ti. Co wiecej, niektóre przebadane kompozyty Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al) mają nawet 1,5-krotnie wyższą udarność (wynoszącą do 70 J/cm<sup>2</sup>) w kierunku prostopadłym do warstw niż tytan, który był zastosowany w badaniach.

Porównując ze sobą kompozyty o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi oraz aluminiowo-tytanowymi, wytwarzane z identycznych wymiarowo reagentów, można stwierdzić, że pierwsze z nich zawsze charakteryzują się wyższymi właściwościami wytrzymałościowymi. Dlatego może dziwić fakt niemal wyłącznego zainteresowania badaczy kompozytami warstwowymi z fazami aluminiowo-tytanowymi. Ponieważ jednak tytan oraz stopy tytanu są stosowane przede wszystkim przy wytwarzaniu konstrukcji lekkich (np. w lotnictwie), wytłumaczeniem tego paradoksu może być mniejsza gęstość kompozytów z układu Ti-Al w porównaniu do materiałów z układu Ti-Cu. Gęstość uzyskanych kompozytów tytan-fazy aluminiowo-tytanowe wynosi w zależności od grubości zastosowanych materiałów od 3,66 do 4,4 g/cm<sup>3</sup>, natomiast dla kompozytów z fazami miedziowo-tytanowymi od 4,84 do 5,59 g/cm<sup>3</sup>. Oceniając z tej perspektywy, można stwierdzić, że kompozyty z fazami aluminiowotytanowymi, charakteryzują się lepszym stosunkiem ich wytrzymałości do gęstości, który wynosi dla nich do 124 MPa/g/cm<sup>3</sup> w porównaniu do maksymalnie 96 MPa/g/cm<sup>3</sup> dla kompozytów z fazami miedziowo-tytanowymi. Co więcej, kompozyty z fazami aluminiowo-tytanowymi, a szczególnie zawierające dodatkowo warstwy aluminium, charakteryzują się dużą udarnością, nawet do 2,5 razy większą od kompozytów z fazami miedziowo-tytanowymi i do 1,5 razy większą od monolitycznego tytanu.

# 5.3.6. Kształtowanie struktury kompozytów o osnowie niklu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-niklowymi

Kompozyty o osnowie niklu z fazami miedzymetalicznymi aluminiowoniklowymi należą do grupy często badanych materiałów warstwowych. Wynika to z bardzo korzystnych właściwości aluminidków niklu, a szczególnie z ich wysokiej wytrzymałości oraz odporności na utlenianie w wysokiej temperaturze. Dlatego kompozyty Ni-NiAl oraz Ni-Ni<sub>3</sub>Al są uważane za materiały mogące z powodzeniem zastępować drogie superstopy [191]. Szczególne zainteresowanie wzbudzaja materiały zawierające fazę Ni<sub>3</sub>Al, ponieważ wykazuje ona anormalna zależność granicy plastyczności od temperatury oraz jest doskonale stabilna w wysokiej temperaturze [405]. Niestety, faza Ni<sub>3</sub>Al jest także bardzo krucha w temperaturze pokojowej. Można temu przeciwdziałać, stosując łączenie z niklem, gdyż warstwy fazy Ni<sub>3</sub>Al (o uporządkowanej sieci krystalicznej L1<sub>2</sub>) formowane na drodze reakcji syntezy z folii niklowej oraz aluminiowej mogą być koherentne z warstwami niklu. W konsekwencji warstwy Ni∕Ni₃Al mają możliwość wspólnego odkształcania plastycznego. Podstawowe koncepcje wytwarzania kompozytów warstwowych na osnowie niklu zostały opracowane przez Rawersa i Almana na początku lat 90. XX wieku [139-146] – nadal jednak są przedmiotem intensywnych badań [172-193]. W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań możliwości kształtowania struktury tego rodzaju kompozytów poprzez sterowanie czasem wygrzewania w temperaturze niższej od temperatury inicjacji reakcji SHS oraz temperaturze pozwalającej na uzyskanie warstw składających się tylko z fazy Ni<sub>3</sub>Al.

Po przeprowadzeniu syntezy faz w temperaturze 620°C mikrostruktura kompozytów uzyskanych z folii niklowych i aluminiowych składała się z dobrze połączonych ze sobą naprzemiennie ułożonych warstw niklu oraz warstw faz międzymetalicznych niklowo-aluminiowych (rys. 64).


**Rys. 64.** Wielowarstwowa mikrostruktura kompozytu nikiel-fazy międzymetaliczne niklowoaluminiowe uzyskanego po 1 h wygrzewania w temperaturze 620℃

W temperaturze 620°C kompozyty warstwowe były wytwarzane z zastosowaniem dyfuzji w stanie stałym, dlatego czynnikiem mającym główny wpływ na strukturę był czas wygrzewania. Zastosowano dziewięć różnych czasów: 0,17; 0,33; 0,5; 1, 2, 5, 10, 20 lub 50 h. Na rysunku 65 pokazano typową mikrostrukturę warstw faz międzymetalicznych, która została uformowana po 1 i po 50 h wygrzewania.



**Rys. 65.** Mikrostruktura warstw faz międzymetalicznych uformowanych po: a) 1 i b) 50 h wygrzewania w temperaturze 620°C

Z analizy układu równowagi faz Ni-Al (rys. 20) wynika, że w trakcie syntezy może powstać pięć różnych faz międzymetalicznych: NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl, Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> oraz Ni<sub>3</sub>Al. W badanych kompozytach, niezależnie od czasu wygrzewania, stwierdzono występowanie tylko dwóch faz międzymetalicznych: Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> i NiAl<sub>3</sub> oraz roztworu stałego niklu w aluminium ( $\alpha$ ). Na rysunku 66 pokazano przykładowo wynik mikroanalizy rentgenowskiej fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>.



Rys. 66. Wynik punktowej mikroanalizy rentgenowskiej fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>

Badania dyfraktometryczne potwierdziły, że w zależności od czasu wygrzewania kompozyty zawierały nikiel, roztwór stały  $\alpha$ , NiAl<sub>3</sub> oraz Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> lub tylko nikiel oraz Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (rys. 67).



**Rys. 67.** Dyfraktogramy kompozytów wygrzewanych w temperaturze 620°C przez: a) 1 h oraz b) 50 h

Energie formowania faz: Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub>, NiAl i Ni<sub>3</sub>Al w temperaturze 620°C wynoszą odpowiednio: –310, –166, –132 oraz –42 J/mol [406, 407]. Dlatego formowanie fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> jako jedynego produktu po 50 h wyżarzania jest termodynamicznie uzasadnione. Reakcje pomiędzy foliami z niklu i aluminium zależą od dyfuzji atomów przez cienkie warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> znajdujące się na powierzchni folii aluminiowej. Analizy SEM jednoznacznie wykazały, że zarówno atomy niklu, jak i atomy aluminium mogą dyfundować przez tlenkową barierę (rys. 68).



**Rys. 68**. Rozkład liniowy Al oraz Ni w warstwie a) oraz mapa ich występowania b) po 2 h wygrzewania w 620°C

W przypadku badania kinetyki reakcji pomiędzy niklem i aluminium występowanie warstewek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest bardzo korzystne, gdyż mogą one być użyte jako przemieszczające się znaczniki (rys. 69).



**Rys. 69.** Mechanizm powstawania warstw faz międzymetalicznych i migracji warstw  $Al_2O_3$ a)  $\rightarrow$  d) podczas reakcji między Ni oraz Al w temperaturze 620°C

Zauważono, że warstwy fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> powstają po ich zewnętrznych stronach (od strony niklu), natomiast po wewnętrznej stronie powstają warstwy fazy NiAl<sub>3</sub> oraz roztwór  $\alpha$  (rys. 69b). Wraz z wydłużającym się czasem wygrzewania w 620°C następuje migracja warstw tlenków do środka nowo utworzonych warstw faz międzymetalicznych. Według Xia [192] podczas formowania warstw faz międzymetalicznych występuje kilka etapów. W pierwszym z nich następuje jednoczesny wzrost warstw NiAl<sub>3</sub> oraz Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, ale warstwy NiAl<sub>3</sub> rosną znacznie szybciej powstając na drodze dyfuzji reaktywnej zachodzącej zgodnie z równaniem: Ni + 3Al  $\rightarrow$  NiAl<sub>3</sub>. Po wyczerpaniu aluminium warstwa faz składa się z regularnych warstw Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (przylegających do warstw niklu), nieregularnych warstw NiAl<sub>3</sub> oraz obszaru reakcji składającego się z cząstek NiAl<sub>3</sub> w osnowie roztworu stałego  $\alpha$  (rys. 65a i 68). W następnym etapie następuje transformacja, podczas której rozrastają się warstwy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Zachodzi ona poprzez dyfuzję niklu do warstw NiAl<sub>3</sub> zgodnie z równaniem: Ni + NiAl<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Nieregularny kształt granicy NiAl<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> świadczy o nierównomiernej szybkości reakcji (rys. 70).



**Rys. 70.** Nieregularny kształt granicy NiAl<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> w kompozycie po 2 h wygrzewania w temperaturze 620°C

Ponieważ większa część dyfundujących atomów jest wykorzystywana do formowania i wzrostu warstw Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, skutkuje to deficytem atomów Ni potrzebnych do rozbudowy warstwy NiAl<sub>3</sub>. Dlatego wraz z upływem czasu wygrzewania, warstwy NiAl<sub>3</sub> stają się coraz cieńsze w stosunku do warstw Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, aż zanikają zupełnie. Stabilną strukturą w temperaturze 620°C są warstwy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni (rys. 65b). Na rysunku 71 przedstawiono zmiany grubości warstw Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> oraz NiAl<sub>3</sub> +  $\alpha$ w zależności od czasu wygrzewania w temperaturze 620°C.



**Rys. 71**. Grubość warstw Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> oraz NiAl<sub>3</sub> +  $\alpha$  w funkcji czasu wygrzewania w temperaturze 620°C

Zależność pomiędzy grubością warstwy faz międzymetalicznych, a czasem wygrzewania może być wyrażona zaprezentowanym wcześniej ogólnym równaniem (2). Wiadomym jest, że gdy wykładnik potęgi jest równy 1, to proces jest kontrolowany przez reakcje chemiczne, natomiast gdy jest równy 0,5 – to proces jest kontrolowany głównie przez dyfuzję objętościową. Stwierdzono, że oba mechanizmy miały miejsce podczas formowania warstw Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Pierwszy z nich, występujący przez pierwsze pół godziny wygrzewania, charakteryzował się linearnym przyrostem grubości warstwy i odpowiadał reakcjom na granicach faz. Drugi, występujący po pół godziny wygrzewania, charakteryzował się parabolicznym kształtem, co jest charakterystyczne dla dyfuzji objętościowej (rys. 71). Wyniki te są całkowicie zbieżne z pracami Wojewody i Zięby [239, 240] oraz Pieraggiego [408]. Znając gęstość aluminium oraz fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> [126] i wiedząc, że udział wagowy niklu w fazie Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> wynosi 0,58, można zastosować wzór (6) i obliczyć grubość warstwy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, która powstanie po całkowitym przetransformowaniu warstwy aluminium w fazę Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>:

$$X = \frac{\rho_{Al}}{\rho_i} \cdot \frac{d_{Al}}{1 - w} = \frac{2.7}{4.66} \cdot \frac{d_{Al}}{1 - 0.58} = 1.38d_{Al}$$
(20)

gdzie: x – grubość warstwy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>,  $d_{Al}$  – grubość folii aluminiowej,  $\rho_{Al}$  – gęstość aluminium (2,7 g/cm<sup>3</sup>),  $\rho_i$  – gęstość fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (4,66 g/cm<sup>3</sup>), w – zawartość niklu w fazie Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>.

Zgodnie ze wzorem (20) po zastosowaniu folii aluminiowej o grubości 0,15 mm (tak jak w niniejszych badaniach) i po jej całkowitym przereagowaniu powinno się teoretycznie otrzymać warstwy fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> o grubości 0,207 mm. W rzeczywistości grubość takich warstw po 50 h wygrzewania była bardzo zbliżona i wynosiła 0,212 mm. W tabeli 39 przedstawiono charakterystykę kompozytów warstwowych o osnowie niklu, z fazami międzymetalicznymi niklowo-aluminiowymi, które były wytwarzane w temperaturze 620°C.

*Tabela 39.* Charakterystyka kompozytów warstwowych o osnowie niklu, z fazami międzymetalicznymi niklowo-aluminiowymi, wytwarzanych w temperaturze 620℃

Czas	Początkowa	Grub	Grubość warstw, mm		Udział		
wygrzewania w temp. 620°C, h	grubość warstw niklu, mm	Ni	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	$NiAl_3 + \alpha$	obj. faz, %	Występujące fazy	
0.17	0,4	0,397	0.019	0 1 2 5	27,8	Al, α, NiAl₃,	
0,17	0,6	0,597	0,018	0,155	20,4	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	
0.33	0,4	0,395	0.034	0 1 2 0	28,0	Al, α, NiAl₃,	
0,55	0,6	0,596	0,034	0,120	20,5	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	
0.5	0,4	0,395	0.050	0 105	28,2		
0,5	0,6	0,595	0,050	0,050 0,105	20,7	α, INIAI3, INI2AI3	
1	0,4	0,392	0.100	0,109 0,048 -	28,6	α, NiAl <sub>3</sub> , Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	
I	0,6	0,593	0,109		20,9		
2	0,4	0,372	0 1 2 0	0 0.025	30,5	α, NiAl₃, Ni₂Al₃	
2	0,6	0,581	0,139	0,025	22,0		
F	0,4	0,376	0 165	0.000	31,6	NiAl <sub>3</sub> , Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	
5	0,6	0,575	0,105	0,009	23,2		
10	0,4	0,359	0 1 9 5	0.005	34,5		
10	0,6	0,560	0,165	0,005	25,3	INIAI3, INI2AI3	
20	0,4	0,350	0,200 0	0.200	0	36,4	
20	0,6	0,549		26,7	INI2/413		
50	0,4	0,338	0.212	0	38,5		
50	0,6	0,537	0,212 0	0,212 0	2 0	28,3	INI2AI3

W kolejnym etapie badań przystąpiono do wytwarzania kompozytów zawierających fazę Ni<sub>3</sub>Al. Po przeanalizowaniu danych literaturowych, a w szczególności prac Zhu [126], Almana [143], Kima [177] oraz Wanga [189-191] stwierdzono, że należy przeprowadzić wygrzewanie próbek w temperaturze 1150°C. Do badań używano kompozytów, które wcześniej były przez 2 h wygrzewane w 620°C i wytwarzane przy zastosowaniu folii aluminiowej o grubości 0,08 mm. Doświadczalnie ustalono, że 4 h przetrzymywania w temperaturze 1150°C jest czasem optymalnym. Mikrostruktura tak wytwarzanych kompozytów składała się z naprzemiennych warstw niklu oraz Ni<sub>3</sub>Al (rys. 72).



**Rys. 72.** Mikrostruktura warstwy faz międzymetalicznych uformowanych po dwuetapowym wygrzewaniu (przez 2 h w 620°C a następnie przez 4 h w 1150°C)

Czasami w środkowych obszarach warstwy faz można zauważyć bardzo cienkie warstewki fazy NiAl oraz pory (rys. 72). Występowanie porowatości wynika prawdopodobnie ze zmian gęstości powstających faz. Wyliczenia Susana [409] pokazują, że w przypadku przereagowania 75% at. Ni z 25% at. Al i po utworzeniu fazy Ni<sub>3</sub>Al powinna występować około 9% porowatość. Według Misiołka [410] niektóre pory mogą być formowane jako wynik działania efektu Kirkendalla, który występuje w układzie Ni-Al. Także obecność ciekłej fazy podczas reakcji syntezy faz może być przyczyną występowania niewielkich jam skurczowych. Na rysunku 73 pokazano wynik mikroanalizy rentgenowskiej fazy Ni<sub>3</sub>Al.



Rys. 73. Wynik punktowej mikroanalizy rentgenowskiej fazy Ni<sub>3</sub>Al

Badania dyfraktometryczne potwierdziły, że kompozyty po 4 h wygrzewania w temperaturze 1150°C zawierały nikiel, Ni₃Al oraz NiAl (rys. 74).



Rys. 74. Dyfraktogram kompozytu wygrzewanego w temperaturze 1150°C przez 4 h

Według Zhu [126] występują trzy etapy podczas formowania warstw Ni<sub>3</sub>Al. W pierwszym z nich w temperaturze niższej od 660°C pojawia się faza ciekła po roztopieniu się roztworu α. Przyspiesza to reakcję formowania fazy NiAl<sub>3</sub>. W temperaturze 854°C faza NiAl<sub>3</sub> ulega przemianie perytektycznej (rys. 20) i przy stale obecnej fazie ciekłej przebiega rozrost warstw fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Po osiągnięciu temperatury 1133°C faza Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> ulega dekompozycji i następuje drugi etap formowania, w którym pomiędzy warstwami niklu a mieszaniną składającą się z fazy ciekłej i fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> powstaje warstwa fazy NiAl. Na tym etapie zanika faza ciekła. W ostatnim, trzecim etapie, na drodze dyfuzji w stanie stałym, atomy niklu i aluminium przemieszczają się w przeciwnych kierunkach i powstaje faza Ni<sub>3</sub>Al. Po odpowiednio długim czasie cała warstwa składa się z fazy Ni<sub>3</sub>Al sprawia, że ciągłe warstewki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które były obecne w kompozytach po wygrzewaniu w temperaturze 620°C, rozpadają się pod wpływem naprężeń powierzchniowych na drobne wtrącenia występujące równomiernie w całej objętości warstwy faz (rys. 75).



**Rys. 75.** Wtrącenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> występujące w środkowym obszarze warstwy faz międzymetalicznych

Analiza liniowa zawartości pierwiastków, wykonana w poprzek granicy Ni/Ni<sub>3</sub>Al, wykazała obecność aluminium w warstwach niklu, co dowodzi, że tylko część aluminium przereagowała w warstwy Ni<sub>3</sub>Al (rys. 76).



**Rys. 76.** Analiza liniowa w poprzek granicy Ni/Ni<sub>3</sub>Al oraz cząstki fazy Ni<sub>3</sub>Al występujące w warstwie metalowej

Okazało się, że część aluminium wdyfundowała do warstw niklu, tworząc roztwór stały  $\gamma$  zawierający do 7,5% at. Al oraz cząstki fazy Ni<sub>3</sub>Al. Rozmiary tych cząstek były relatywnie małe (od 0,2 do 1 µm) i w sposób ciągły zmniejszały się w głąb warstw niklu. Obecność cząstek fazy Ni<sub>3</sub>Al w warstwach niklu blisko granicy z fazą Ni<sub>3</sub>Al była opisywana wcześniej przez Almana [142] i Wanga [189-191]. Cząstki te, posiadając uporządkowaną sieć krystaliczną L1<sub>2</sub> o parametrze a = 3570 nm, są koherentne z osnową o sieci A1 i parametrze a = 3524 nm. Wykazują przy tym zależność typu sześcian-przy-sześcianie z osnową niklową, w której płaszczyzny (001) oraz kierunki [100] fazy Ni<sub>3</sub>Al oraz osnowy są równoległe do siebie.

Znając gęstość fazy Ni<sub>3</sub>Al [409] i wiedząc, że udział wagowy niklu w fazie Ni<sub>3</sub>Al wynosi 0,87, można zastosować wzór (6) i obliczyć grubość warstwy, która powstanie po całkowitym przetransformowaniu warstwy aluminium w fazę Ni<sub>3</sub>Al:

$$X = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{i}} \cdot \frac{d_{Al}}{1 - w} = \frac{2.7}{7.5} \cdot \frac{d_{Al}}{1 - 0.87} = 2.77 d_{Al}$$
(21)

gdzie: *x* – grubość warstwy Ni<sub>3</sub>Al, *d*<sub>Al</sub> – grubość folii aluminiowej,  $\rho_{Al}$  – gęstość aluminium,  $\rho_i$  – gęstość fazy Ni<sub>3</sub>Al (7,5 g/cm<sup>3</sup>), *w* – zawartość niklu w fazie Ni<sub>3</sub>Al.

Zgodnie ze wzorem (21) po zastosowaniu folii aluminiowej o grubości 0,08 mm (tak jak w niniejszych badaniach) i po jej całkowitym przereagowaniu powinno się teoretycznie otrzymać warstwy fazy Ni<sub>3</sub>Al o grubości 0,222 mm. W rzeczywistości grubość warstw była nieco mniejsza, co było zapewne spowodowane częściowym wdyfundowaniem aluminium do warstw niklu. W tabeli 40 przedstawiono charakterystykę kompozytów warstwowych o osnowie niklu z fazami międzymetalicznymi niklowo-aluminiowymi, które były wytwarzane w temperaturze 1150°C.

*Tabela 40.* Charakterystyka kompozytów warstwowych o osnowie niklu z fazami międzymetalicznymi niklowo-aluminiowymi wytwarzanych w temperaturze 1150°C

Czas	Początkowa	Grubość	warstw, mm	
wygrzewania w temp. 1150°C, h	grubość warstw niklu, mm	Ni	Ni₃Al + NiAl	Udział obj. faz, %
4	0,4	0,254	0,218	46
4	0,6	0,457	0,215	32

# 5.3.7. Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie niklu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-niklowymi

Występowanie różnych faz uformowanych podczas syntezy w temperaturze 620°C oraz 1150°C można potwierdzić na drodze pomiarów twardości. Dlatego badania właściwości mechanicznych kompozytów warstwowych o osnowie niklu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-niklowymi rozpoczęto od pomiarów twardości faz i ich mieszanin. W tabeli 41 przedstawiono uzyskane wyniki.

Faza	Twardość HV0,1
NiAl₃	510
Ni <sub>2</sub> AI <sub>3</sub>	734÷784
NiAl	860
Ni₃Al	554÷586
Mieszanina faz: roztwór stały $\alpha$ + NiAl $_3$	155
Mieszanina faz: roztwór stały γ + Ni₃Al	280
Nikiel	230

Tabela 41. Wyniki pomiarów twardości faz występujących w kompozytach

W przypadku mieszanin nie było możliwe wykonanie selektywnych pomiarów twardości dla poszczególnych faz ze względu na ich znaczną dyspersję. Duże fluktuacje twardości faz Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> oraz Ni<sub>3</sub>Al wynikają z ich niejednorodności strukturalnej oraz możliwego zróżnicowania stosunku niklu do aluminium, gdyż obie te fazy są niestechiometryczne i występują w pewnych zakresach stężeń (rozdz. 2.3.4.). Uzyskane rezultaty pozwalają jednak stwierdzić, że warstwy dominującej po wyżarzaniu w temperaturze 620°C fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> są około 3 razy twardsze od warstw niklu. Warstwy fazy Ni<sub>3</sub>Al, które dominują po wyżarzaniu w temperaturze 1150°C, mają nieco mniejszą twardość, tym niemniej są około 2,5 razy twardsze od warstw niklu. Warstwy faz międzymetalicznych (a szczególnie Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>) nadają wysoką twardość i sztywność kompozytom, podczas gdy nieprzereagowany nikiel zapewnia im wytrzymałość i plastyczność.

## Próba rozciągania w temperaturze pokojowej

Na rysunku 77 pokazano przykładowe krzywe rozciągania dla kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) po wygrzewaniu przez 2 h w temperaturze 620°C oraz Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) po wygrzewaniu przez 4 h w 1150°C.



**Rys. 77.** Krzywe rozciągania kompozytów warstwowych Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) oraz Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) w temperaturze pokojowej

Krzywe rozciągania dla kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) miały charakterystyczny ząbkowany kształt powyżej granicy plastyczności (krzywa 1 na rys. 77), który był spowodowany pęknięciami w warstwach faz międzymetalicznych. Krzywe rozciągania dla kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) były odmienne i charakteryzowały się jednorodnością przyrostu naprężenia oraz bardzo dużym odkształceniem plastycznym (krzywa 2 na rys. 77). W tabeli 42 przedstawiono właściwości mechaniczne kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) uzyskane w próbach rozciągania.

**Tabela 42.** Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych Ni- $(Ni_2AI_3 + NiAI_3)$  wyzna-czone w próbach rozciągania

Czas wygrzewania w 620°C, h	Początkowa grubość warstw niklu, mm	R <sub>0,2</sub> , MPa	R <sub>m</sub> , MPa	A, %
0.17	0,4	115	318	27
0,17	0,6	120	328	29
0.22	0,4	116	376	23
0,33	0,6	120	416	25
0.5	0,4	124	405	19
0,5	0,6	126	465	21
1	0,4	130	483	14
I	0,6	132	539	15
2	0,4	136	615	10
2	0,6	135	630	12
	0,4	140	267	8
5	0,6	139	302	10
10	0,4	146	245	7
10	0,6	144	294	9
20	0,4	156	228	6
20	0,6	152	291	8
50	0,4	164	225	6
50	0,6	161	285	7

Analizując wyniki prób rozciągania można, zauważyć, że kompozyty Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) charakteryzują się wzrostem granicy plastyczności, który następuje wraz ze wzrostem udziału objętościowego warstw faz międzymetalicznych (rys. 78).



**Rys. 78.** Wpływ czasu wygrzewania w temperaturze 620°C na umowną granicę plastyczności kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>AI<sub>3</sub> + NiAI<sub>3</sub>)

Jednak dopiero po 10 h wygrzewania wartość R<sub>0,2</sub> jest większa dla kompozytów niż dla czystego niklu. Wśród badanych kompozytów najwyższą granicę plastyczności mają te, które były wygrzewane przez 50 godzin. Wynika to z faktu, że w kompozytach tych oprócz niklu występują niemal wyłącznie warstwy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> o stosunkowo wysokiej granicy plastyczności (tab. 4).

Na wartość maksymalnego naprężenia uzyskiwanego przez kompozyty podczas rozciągania rzutuje wartość naprężenia potrzebnego do odkształcenia warstw faz międzymetalicznych oraz wartość naprężenia związanego z umocnieniem warstw niklu (rys. 77). Można także zauważyć znaczny wpływ czasu wygrzewania na wytrzymałość na rozciąganie (rys. 79).



**Rys. 79.** Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) w funkcji czasu wygrzewania w temperaturze 620°C

Przez pierwsze dwie godziny wygrzewania wytrzymałość na rozciąganie rosła, osiagneła maksimum i następnie gwałtownie spadła do osiagniecia minimum – po 50 h. Wzrost był rezultatem przemian strukturalnych i zwiększania objętości wysokowytrzymałych warstw faz międzymetalicznych. Spadek wytrzymałości był efektem degradacji warstw faz miedzymetalicznych, spowodowanej przez wtrącenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które występowały wtedy w postaci ciągłych warstw na nowo powstałych granicach Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Dlatego miejsca zerwania próbek wygrzewanych dłużej niż 2 h były ekstremalnie postrzepione, a niemal wszystkie granice Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> były rozwarstwione. Bardzo podobne rezultaty otrzymał Xia [192], który badając kompozyty Ni-Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> stwierdził, że w zależności od techniki wytwarzania osiągały one wytrzymałość na rozciąganie od 580 do 722 MPa po 1 h wygrzewania w 620°C, a następnie następował w nich spadek wytrzymałości do 210 MPa, po czasie dłuższym niż 3 h. Z drugiej jednak strony Alman [142-144] utrzymywał, że wytrzymałość na rozciąganie kompozytów Ni-Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> po 2 h wygrzewania wynosiła tylko 220 MPa. Taka duża rozbieżność wyników spowodowana była zapewne przez dodatkową obróbkę w temperaturze 800°C, zastosowaną przez Almana w celu usunięcia porowatości.

Analizowano także mechanizm deformacji plastycznej kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>), obserwując zmiany topografii wypolerowanych ścianek próbek, zachodzące podczas odkształcania. Stwierdzono przy tym, że nie różnił się on zbytnio od mechanizmów niszczenia kompozytów omawianych w poprzednich rozdziałach. W początkowym etapie na powierzchniach ziaren niklu pojawiały się pasma poślizgu, a jednocześnie nie udało się zaobserwować żadnych zmian w warstwach faz międzymetalicznych. Po przekroczeniu granicy plastyczności warstw faz międzymetalicznych pojawiły się w nich pęknięcia, przy czym w kompozytach wygrzewanych do 2 h dominowały pęknięcia poprzeczne, natomiast po dłuższym czasie występowały zarazem pęknięcia poprzeczne, jak i wzdłużne (rys. 80).



**Rys. 80.** Topografia kompozytu Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) po próbie rozciągania z widocznymi wzdłużnymi i poprzecznymi pęknięciami w warstwach faz międzymetalicznych

Możliwość odkształcania się niklu zawężała się do stref pomiędzy pęknięciami w warstwach faz międzymetalicznych. Ograniczało to sposobność rotacji ziaren niklu i wymuszało odkształcenie w pasmach ścinania. Jak już wcześniej wspomniano, takie zachowanie jest charakterystyczne dla większości kompozytów składających się z warstw kruchych oraz plastycznych [143, 194]. Dalsze odkształcanie kompozytów powodowało wzrost ilości pęknięć w warstwach faz i umożliwiało znaczne lokalne odkształcanie się niklu. W zależności od grubości jego warstw, szybciej lub wolniej, następował wzrost ilości pasm poślizgu w okolicach pęknięć. Ponieważ pęknięcia działały jak karby (rys. 80 zdjęcie SEM) to w konsekwencji silnego odkształcenia niklu dochodziło do rozrywania jego warstw. Identyczny mechanizm deformacji plastycznej dla kompozytów Ni-Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> został szczegółowo przebadany i opisany przez Rawersa [145, 146]. Wielkość uzyskiwanych przez kompozyty wydłużeń była silnie uzależniona od grubości zastosowanych warstw niklu oraz od czasu wygrzewania w temperaturze 620°C (rys. 81).



**Rys. 81.** Wpływ czasu wygrzewania w temperaturze 620°C na wydłużenie kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>)

Oczywiście czas wygrzewania wpływał na skład i strukturę warstw faz międzymetalicznych. Dlatego największe wydłużenia miały kompozyty po najkrótszym czasie wygrzewania (wynoszącym 0,17 h), składające się z niklu, cienkich warstewek faz międzymetalicznych i dużej ilości plastycznego roztworu stałego na bazie aluminium. Gwałtowny spadek wydłużenia następował wraz ze wzrostem grubości warstw fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Po czasie wygrzewania dłuższym niż 5 h na obniżenie plastyczności kompozytów wpływały także wtrącenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> występujące w postaci ciągłych warstewek na nowo powstałych granicach Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Dlatego minimalnym wydłużeniem charakteryzowały się kompozyty po 50 h wygrzewania, które zarazem miały najgrubsze warstwy fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> oraz zawierały znaczne ilości tlenków w ich środkowych obszarach.

Zupełnie inaczej podczas prób rozciągania zachowywały się kompozyty Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl). Świadczy o tym kształt krzywych rozciągania (rys. 77), na których nie pojawiały się wahania naprężenia, a co za tym idzie, nie występowało intensywne pękanie warstw faz międzymetalicznych. Materiały takie znacznie umacniały się odkształceniowo i wykazywały bardzo duże wydłużenia. W tabeli 43 przedstawiono właściwości mechaniczne kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) uzyskane w próbach rozciągania.

Tabela 43	I. Właściwości mechaniczne	kompozytów	warstwowych	Ni-(Ni <sub>3</sub> Al + NiAl)	) wyzna-
czone w pi	róbach rozciągania				

Czas wygrzewania w 620°C, h	Czas wygrzewania w 1150°C, h	Początkowa grubość warstw niklu, mm	R <sub>0,2</sub> , MPa	R <sub>m</sub> , MPa	A, %
2	4	0,4	265	875	24
Z	4	0,6	257	826	27

Analizując wyniki, można zauważyć, że wraz ze spadkiem grubości warstw niklu kompozyty Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) charakteryzują się wzrostem granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie. Wyniki prac Wanga [189-191] dowodzą, że po zastosowaniu 12-krotnie cieńszych folii niklowych i 15-krotnie cieńszych folii aluminiowych od tych, którymi posługiwał się autor, można uzyskać kompozyty Ni-Ni<sub>3</sub>Al, których granica plastyczności wynosi 341 MPa, a wytrzymałość na rozciąganie aż 1050 MPa. Oczywiście, przyrost właściwości wytrzymałościowych następuje kosztem właściwości plastycznych, dlatego wydłużenie kompozytów spada wraz ze spadkiem grubości warstw niklu z 27 do 24%, a w kompozytach Wanga wynosi 18%. Tak wysokie właściwości wytrzymałościowe i plastyczne kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) są rezultatem szczególnego mechanizmu deformacji, który różnił się zasadniczo od wszystkich omawianych dotychczas. Zgodnie z klasyfikacją Ritchie'go (rys. 14f) był to mechanizm, w którym pękanie następowało po okresie równomiernego odkształcania plastycznego warstw i przewężeniu (rys. 82).



**Rys. 82.** Przekrój wzdłużny w miejscu zerwania kompozytu Ni-(Ni<sub>3</sub>AI + NiAI) z widocznym przewężeniem

Było to możliwe, ponieważ jak wspomniano w poprzednim rozdziale warstwy fazy Ni<sub>3</sub>Al mogą być koherentne z warstwami niklu i ulegać wspólnie deformacji plastycznej. Obserwacje zmian topografii wypolerowanych próbek, które zachodziły podczas odkształcania, dowiodły, że w początkowym etapie na powierzchniach ziaren niklu pojawiły się pasma poślizgu, a jednocześnie nie zauważono żadnych zmian w warstwach fazy Ni<sub>3</sub>Al. Jednak po przekroczeniu granicy plastyczności faz międzymetalicznych pojawiły się także w nich pasma poślizgu (rys. 83).



**Rys. 83.** Pasma poślizgu w ziarnach fazy Ni<sub>3</sub>Al powstałe podczas deformacji plastycznej

Co więcej, dyslokacje z warstw niklu, które spiętrzały się na granicach Ni/Ni<sub>3</sub>Al, były w stanie po uzyskaniu odpowiedniego naprężenia na czole spiętrzenia uruchamiać dyslokacje w warstwach Ni<sub>3</sub>Al (rys. 84).



**Rys. 84.** Pasma poślizgu w warstwie niklu oraz Ni₃Al w sąsiedztwie granicy międzyfazowej

Według Wanga [189] rezultatem tego była także redukcja koncentracji naprężeń na granicach między ziarnami fazy Ni<sub>3</sub>Al, które były prostopadłe do warstw niklu. Skutecznie zapobiegało to powstawaniu pęknięć poprzecznych w kompozycie wzdłuż granic Ni<sub>3</sub>Al/Ni<sub>3</sub>Al. Także obecność cząstek fazy Ni<sub>3</sub>Al w warstwach niklu (lub roztworu stałego  $\gamma$ ) blisko granicy z warstwami Ni<sub>3</sub>Al (rys. 76) nie utrudniała odkształcania plastycznego. Wyniki prac Sikki [405] dowodzą, że podczas deformacji dyslokacje przemieszczające się w osnowie niklowej, przecinają te wydzielenia, a nie zapętlają się na nich.

Po wygrzewaniu w temperaturze 1150°C ciągłe warstewki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które były przyczyną spadku właściwości mechanicznych kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>), zmieniły się w odizolowane wtrącenia wewnątrz warstw fazy Ni<sub>3</sub>Al oraz na granicach Ni<sub>3</sub>Al/Ni<sub>3</sub>Al lub Ni<sub>3</sub>Al/NiAl (rys. 75). Podczas rozciągania koncentracja naprężeń wokół cząstek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powodowała powstawanie niewielkich pęknięć na granicach Ni<sub>3</sub>Al/Ni<sub>3</sub>Al lub Ni<sub>3</sub>Al/NiAl. Sprawiało to, że ziarna fazy Ni<sub>3</sub>Al mogły łatwiej odkształcać się razem z połączonymi z nimi warstwami niklu. Dlatego oczywiste jest, że tak duże umocnienie odkształceniowe jakie można zauważyć podczas rozciągania tych kompozytów (rys. 77) jest spowodowane wspólnym odkształcaniem się połączonych warstw niklu oraz warstw fazy Ni<sub>3</sub>Al.

### Próba rozciągania w temperaturze podwyższonej

Do rozciągania w temperaturze 300 oraz 500°C używano próbek z kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>), które były wygrzewane przez 2 h w temperaturze 620°C, natomiast do rozciągania w temperaturze 700°C używano próbek z kompozytów, które były wygrzewane przez 5 h, ponieważ nie występował w nich roztwór stały niklu w aluminium, który mógłby się roztopić. Na rysunku 85 pokazano przykładowe krzywe rozciągania dla kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) oraz Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) uzyskane w temperaturze 700°C.



**Rys. 85.** Krzywe rozciągania kompozytów warstwowych Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) oraz Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) uzyskane w temperaturze 700°C

Podobnie jak w przypadku rozciągania w temperaturze pokojowej, krzywe uzyskane dla kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) miały charakterystyczny ząbkowany kształt, spowodowany powstającymi pęknięciami w warstwach faz międzymetalicznych, a krzywe dla kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) były gładkie i to niezależnie od temperatury badania. W tabeli 44 przedstawiono właściwości mechaniczne obu rodzajów kompozytów uzyskane w próbach rozciągania w temperaturze 300, 500 oraz 700°C.

Kompozyt	Początkowa grubość warstw niklu, mm	Temperatura deformacji, °C	R <sub>0,2</sub> , MPa	R <sub>m</sub> , MPa	A, %
		300	129	596	13
	0,4	500	97	337	17
		700	45	245	21
NI-(NI2AI3 + INIAI3)		300	131	553	15
	0,6	500	104	308	18
		700	52	224	25
		300	281	822	21
	0,4	500	297	769	18
		700	334	645	14
NI-(NI₃AI + NIAI)		300	275	804	22
	0,6	500	283	752	20
		700	315	617	15

**Tabela 44.** Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) oraz Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) wyznaczone w próbach rozciągania w temperaturze podwyższonej

Analizując wyniki prób, można zauważyć, że kompozyty Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) charakteryzują się stopniowym spadkiem granicy plastyczności, który następuje wraz ze wzrostem temperatury odkształcania. Jest to zjawisko charakterystyczne dla większości kompozytów warstwowych z fazami międzymetalicznymi [143, 154, 171, 181, 206, 229]. Jednak kompozyty Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) wykazują odmienną tendencję i wraz ze wzrostem temperatury odkształcania rośnie ich granica plastyczności (rys. 86).



**Rys. 86.** Wpływ temperatury na umowną granicę plastyczności kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>AI<sub>3</sub> + NiAI<sub>3</sub>) oraz Ni-(Ni<sub>3</sub>AI + NiAI)

Spowodowane jest to anormalną zależnością granicy plastyczności od temperatury, występującą dla fazy Ni<sub>3</sub>Al [405]. Zjawiskiem tym zajmował się Karnthaler [411], który stwierdził, że jest ono spowodowane zablokowaniem możliwości ruchu oraz rozmnażania się superdyslokacji występujących w uporządkowanych sieciach krystalicznych Ni<sub>3</sub>Al. Podczas odkształcania w temperaturze pokojowej superdyslokacje dysocjują na dwie lub więcej dyslokacji, a te już mogą się przemieszczać. W temperaturze podwyższonej mechanizm ten jest utrudniony. Dlatego najwyższą granicę plastyczności miał kompozyt Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) wytwarzany z blachy niklowej o grubości 0,4 mm, który miał największy udział objętościowy fazy Ni<sub>3</sub>Al. W temperaturze 700°C była ona około 7-krotnie wyższa niż dla kompozytu Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>).

Wraz ze wzrostem temperatury odkształcania spada wytrzymałość na rozciąganie obu rodzajów kompozytów (rys. 87).



**Rys. 87.** Wpływ temperatury na wytrzymałość na rozciąganie kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>AI<sub>3</sub> + NiAI<sub>3</sub>) oraz Ni-(Ni<sub>3</sub>AI + NiAI)

Do temperatury 300°C spadek ten jest niewielki, natomiast w temperaturze wyższej jest gwałtowny, szczególnie dla kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>). Spowodowane jest to przede wszystkim gwałtownym obniżeniem właściwości wytrzymałościowych osnowy niklowej w wyższej temperaturze [362]. Niemniej jednak wytrzymałość na rozciąganie kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) w temperaturze 700°C jest około 3-krotnie wyższa niż kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>), a nawet porównywalna z ich wytrzymałością w temperaturze pokojowej.

Badania fraktograficzne próbek z kompozytu Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) wykazały, że do temperatury 500°C mechanizm niszczenia był identyczny jak w temperaturze pokojowej – następowało kruche pękanie warstw faz międzymetalicznych oraz odkształcanie warstw coraz bardziej plastycznego niklu. W próbkach, które były odkształcane w temperaturze 700°C stwierdzono znacznie mniejszą ilość pęknięć w warstwach faz międzymetalicznych, co jednoznacznie świadczyło o uplastycznieniu także tych warstw. Podobne spostrzeżenia poczynili wcześniej także Rawers i Alman [139-146] podczas rozciągania kompozytów Ni-Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> w zakresie temperatury od 25 do 650°C. Badania mechanizmu deformacji kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl), w temperaturze pokojowej, wykazały, że warstwy niklu mogły odkształcać się razem z warstwami Ni<sub>3</sub>Al. Wraz ze wzrostem temperatury zdolność wspólnego odkształcania się warstw niklu, warstw fazy Ni<sub>3</sub>Al oraz cząstek fazy Ni<sub>3</sub>Al w warstwach niklu (lub roztworu stałego γ) ulegała stopniowemu zmniejszaniu. Sprawiało to, że powstawały miejsca skoncentrowanych naprężeń na granicach faz, które nie podlegały relaksacji. Dlatego w warstwach fazy Ni<sub>3</sub>Al pojawiały się poprzeczne peknięcia wzdłuż granic ziaren. W rezultacie, wydłużenie kompozytów Ni-(Ni₃Al + NiAl) spadało wraz ze wzrostem temperatury odkształcania (rys. 88).



**Rys. 88.** Wpływ temperatury na wydłużenie kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) oraz Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl)

Badania fraktograficzne próbek z kompozytu Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) wykazały, że do temperatury 300°C obraz przełomów był bardzo zbliżony do otrzymanych w temperaturze pokojowej – plastyczne warstwy niklu przewężały się, a warstwy Ni<sub>3</sub>Al pękały transkrystalicznie (rys. 89a).



**Rys. 89.** Obraz przełomów próbek z kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>AI + NiAI) odkształcanych w temperaturze: a) 300 i b) 700°C

W próbkach badanych w temperaturze 500 i 700°C warstwy fazy Ni<sub>3</sub>Al pękały transkrystalicznie lub po granicach ziaren, natomiast warstwy niklu wykazywały przełomy ciągliwe z dużą ilością jamek wyrwań zmieniających się od małych do dużych, wraz ze wzrostem temperatury (rys. 89b). Podobne spostrzeżenia poczynił także Wang [191] podczas rozciągania kompozytów Ni-Ni<sub>3</sub>Al w zakresie temperatury od 20 do 800°C.

#### Próba zginania

Na rysunku 90 pokazano przykładowe krzywe w układzie obciążenieprzemieszczenie uzyskane podczas zginania równoległego i prostopadłego do warstw kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) oraz Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl), uzyskanych z niklu o grubości 0,4 mm.



**Rys. 90.** Krzywe uzyskane w próbach zginania trójpunktowego dla kompozytów Ni-fazy międzymetaliczne badanych w dwóch prostopadłych kierunkach

Uzyskane krzywe miały całkowicie różne kształty w zależności od kierunku obciążenia. Gdy było ono równoległe do warstw kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>), krzywe wzrastały prostoliniowo do granicy plastyczności a następnie wykazywały pewne odchylenie. Przed osiągnięciem siły maksymalnej widoczne były wahania obciążenia, które były spowodowane inicjowaniem pęknięć. Po osiągnięciu siły maksymalnej powstawało główne pęknięcie i następował skokowy spadek obciążenia. Z analizy wynikało, że powstałe pęknięcie przebiegało przez wszystkie warstwy jednocześnie, powodując zniszczenie próbki, która wykazywała ograniczone odkształcenie plastyczne (rys. 90). Krzywe zginania dla próbek z kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) uzyskane w kierunku równoległym do warstw miały podobny kształt. Zakres odkształcenia plastycznego był znacznie większy i co za tym idzie, następowało większe umocnienie odkształceniowe. Potwierdziły to wyniki uzyskane w próbach rozciągania, w których warstwy fazy Ni<sub>3</sub>Al mogą podlegać deformacji plastycznej wraz z połączonymi z nimi warstwami niklu. Podczas obciążania równoległego do warstw, nie stwierdzono występowania delaminacji w żadnym z obu rodzajów kompozytów.

Przy obciążeniu prostopadłym do warstw kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>), wykresy obciążenie-przemieszczenie, wykazywały niemal prostoliniową zależność, aż do osiągnięcia maksymalnej siły, w którym to punkcie było inicjowane pęknięcie na powierzchni i następował skokowy spadek obciążenia. Powstałe pęknięcie propagowało się w warstwie niklu, ale nie przebiegało na wskroś próbki. Było ono zatrzymywane i odchylane przez kruche warstwy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> lub NiAl<sub>3</sub>, co powodowało delaminacje. Dalsze obciążanie skutkowało powstawaniem kilku poprzecznych pęknięć w warstwie faz międzymetalicznych oraz kolejnych pęknięć w następnej warstwie niklu. Taki proces niszczenia kolejnych warstw był powtarzany do czasu aż wszystkie warstwy popękały, co skutkowało schodkowym kształtem krzywych uzyskiwanych w próbach zginania (rys. 90). Przedstawiony mechanizm niszczenia jest bardzo zbliżony do mechanizmów niszczenia kompozytów warstwowych na osnowie tytanu opisanych w poprzednich rozdziałach i jest określany w literaturze jako typowy [107].

Nieco inaczej wyglądały krzywe uzyskane podczas zginania w kierunku prostopadłym do warstw kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>AI + NiAI). Wykazywały one znacznie wieksza ilość spadków obciażenia, po których następowały okresy umacniania odkształceniowego. Spadki obciążenia odpowiadały propagowaniu pęknięć w warstwach niklu oraz powstawaniu delaminacji wzdłuż granic Ni<sub>3</sub>Al/NiAl lub Ni<sub>3</sub>Al/Ni<sub>3</sub>Al. Takie delaminacje z jednej strony sprawiały, że jednostronnie uwolnione warstwy fazy Ni<sub>3</sub>Al mogły odkształcać się plastycznie (podobnie jak podczas próby rozciągania), a z drugiej strony redukowały naprężenia związane z pęknięciami i utrudniały ich propagację do następnych warstw. Dlatego kolejne spadki obciążenia następowały po okresach odkształcenia plastycznego i po osiągnięciu krytycznych naprężeń potrzebnych do renukleacji pęknięć w następnych warstwach. Podobne sekwencje zdarzeń występujące podczas testów zginania kompozytów warstwowych opisywali wcześniej Cao [98, 198] oraz Pozuelo i Carreno [25-28, 40]. W tabeli 45 przedstawiono wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie kompozytów warstwowych o osnowie niklu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-niklowymi. Wytrzymałość na zginanie była obliczana z zależności (10).

Rodzai	Początkowa	Wytrzymałość na zginanie, MPa		
kompozytu	grubość warstw niklu, mm	Prostopadle do warstw	Równolegle do warstw	
	0,4	422	480	
$NI-(NI_2AI_3 + NIAI_3)$	0,6	368	405	
	0,4	575	607	
$NI-(NI_3AI + NIAI)$	0,6	481	526	

**Tabela 45.** Wytrzymałość na zginanie kompozytów warstwowych Ni- $(Ni_2AI_3 + NiAI_3)$  oraz Ni- $(Ni_3AI + NiAI)$  w dwóch prostopadłych kierunkach

Analizując wyniki prób zginania trójpunktowego, można zauważyć, że wszystkie kompozyty obciążane równolegle do warstw mają nieco wyższą wytrzymałość na zginanie niż analogiczne obciążane prostopadle do warstw. Wynika to z różnych mechanizmów ich niszczenia. Jednocześnie zauważono, że wytrzymałość na zginanie kompozytów wzrasta wraz ze zwiększającym się udziałem objętościowym warstw faz międzymetalicznych. Dlatego najwyższą wytrzymałość na zginanie zarówno w kierunku prostopadłym, jak i równoległym do warstw, mają kompozyty Ni-(Ni<sub>3</sub>AI + NiAI) wytwarzane z niklu o grubości 0,4 mm.

## Próba udarności

Próbki łamano w kierunku prostopadłym oraz równoległym do warstw. Wyniki testów przedstawiono w tabeli 46.

**Tabela 46.** Udarność kompozytów warstwowych Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) oraz Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) w dwóch prostopadłych kierunkach

Bodzai	Początkowa	Udarnos	ić, J/cm²	
kompozytu	grubość warstw niklu, mm	Prostopadle do warstw	Równolegle do warstw	
	0,4	45	19	
$NI-(INI_2AI_3 + INIAI_3)$	0,6	58	26	
	0,4	128	32	
Ni-(Ni₃AI + NiAI)	0,6	155	43	

Badania wykazały, że udarność obu rodzajów kompozytów wzrastała wraz ze wzrostem udziału objętościowego warstw niklu. Rezultat ten nie jest zaskakujący ponieważ nikiel jest jednym z metali o największej udarności, która wynosi około 280 J/cm<sup>2</sup> [412]. Analizując wyniki prób odporności na działanie naprężeń dynamicznych, można zauważyć także, że wszystkie kompozyty testowane prostopadle do warstw mają znacznie wyższą udarność niż analogiczne badane równolegle do warstw. W próbkach z obu rodzajów kompozytów badanych równolegle do warstw, zainicjowanie mikropęknięć w karbach powodowało powstanie głównych pęknięć i ich łatwą poprzeczną propagację we wszystkich warstwach faz międzymetalicznych jednocześnie. Wyginanie próbek w czasie odkształcania powodowało rozszerzanie pęknięć, a zarazem inicjowało proces dekohezji w warstwach niklu i w konsekwencji prowadziło do zniszczenia (rys. 91a).



**Rys. 91.** Mechanizmy niszczenia próbek, występujące podczas testów udarności: a) jednoczesne pękanie wszystkich warstw, b) wielokrotne poprzeczne pękanie warstw faz międzymetalicznych oraz c) delaminacje wzdłuż granic Ni<sub>3</sub>Al/NiAI lub Ni<sub>3</sub>Al/Ni<sub>3</sub>Al

Stosunkowo niską udarność kompozytów z karbami naciętym prostopadle do warstw można tłumaczyć tym, że po popękaniu warstw faz międzymetalicznych, wszystkie warstwy niklu jednocześnie ulegały rozrywaniu, a deformacja plastyczna dokonywała się w bardzo ograniczonych obszarach próbek bezpośrednio pod karbami. Jednak pomimo podobnych mechanizmów niszczenia można zauważyć, że kompozyty, w których występowały warstwy faz Ni<sub>3</sub>Al + NiAl mają o około 60% wyższą udarność niż kompozyty zawierające warstwy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub> (tab. 46). Wynikało to najprawdopodobniej z podatności fazy Ni<sub>3</sub>Al do deformacji plastycznej, a tym samym do absorbowania większej energii uderzenia.

W próbkach z kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) badanych prostopadle do warstw, kolejne warstwy niklu (zaczynając od strony karbu) były rozciągane i pojawiały się liczne poprzeczne pęknięcia w warstwach faz międzymetalicznych (rys. 91b). Nie występowało tu jedno główne pęknięcie. W rezultacie, odkształcanie niklu było zlokalizowane w pasmach ścinania występujących pomiędzy pęknięciami w warstwach faz, co prowadziło do jego umocnienia i w konsekwencji pękania. Jednak konieczność odkształcania plastycznego niklu – warstwa po warstwie – aż do ich rozdzielenia oraz kilkakrotnie większy obszar deformacji plastycznej niż w przypadku kompozytów badanych równolegle do warstw, jest przyczyną przeszło dwukrotnie większej energii potrzebnej do złamania kompozytów testowanych prostopadle do warstw.

Próbki z kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) odkształcane prostopadle do warstw wykazywały najwyższą udarność, która była około 2,5-krotnie większa niż dla próbek z kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>). Za tak wysokie właściwości odpowiedzialny był specyficzny mechanizm deformacji, zwany w literaturze mechanizmem predelaminacji [40]. Polegał on na powstawaniu delaminacji wzdłuż granic Ni<sub>3</sub>Al/NiAl lub Ni<sub>3</sub>Al/Ni<sub>3</sub>Al przed dotarciem do nich poprzecznych pęknięć (rys. 91c). Skutkowało to uwolnieniem warstw Ni<sub>3</sub>Al, które mogły się odkształcać plastycznie wraz z warstwami niklu, redukowało naprężenia związane z pęknięciami i utrudniało ich propagację do następnych warstw. Pojawianie się pęknięć w każdej kolejnej warstwie następowało po okresach odkształcenia plastycznego i po zaabsorbowaniu dużej ilości energii uderzenia. Niemniej jednak najwyższa udarność uzyskana dla kompozytu Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) była prawie o połowę mniejsza od udarności czystego niklu.

### 5.3.8. Omówienie wyników badań kompozytów o osnowie niklu

W temperaturze 620°C, na granicy nikiel-aluminium, przebiega w stanie stałym proces tworzenia faz międzymetalicznych. Wygrzanie pakietów odpowiednio dobranych pod względem grubości naprzemiennie ułożonych blaszek niklowych i folii aluminiowych prowadzi do całkowitego przereagowania aluminium i pozwala uzyskać kompozyty warstwowe nikiel-fazy międzymetaliczne. Występują tylko dwie fazy międzymetaliczne: Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> i NiAl<sub>3</sub> oraz roztwór stały niklu w aluminium ( $\alpha$ ). Ponieważ w temperaturze 620°C najniższą energię formowania ma faza Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, jej ilość zwiększa się kosztem pozostałych faz wraz z wydłużaniem czasu reagowania. Po 20 h wygrzewania cała warstwa składa się już tylko z fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Zauważono także, że warstwy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> powstają od strony niklu i rozrastając się spychają warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (które występowały na powierzchni folii aluminiowych) do środka nowo utworzonych warstw faz międzymetalicznych. Podczas formowania kompozytów w temperaturze 620°C dyfuzja aluminium do warstw niklu zachodzi na bardzo niewielką głębokość, ponieważ większość dyfundujących atomów jest wykorzystywana do formowania i wzrostu warstw Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>.

Aby uzyskać kompozyty, w których występuje faza Ni<sub>3</sub>Al należy je wygrzewać w temperaturze 1150°C. Dla zastosowanych w niniejszej pracy grubości blaszek niklowych i folii aluminiowych optymalnym czasem reakcji są 4 h, po których wytworzone kompozyty składają się z warstw niklu oraz Ni<sub>3</sub>Al. Czasami w środkowych obszarach warstw faz występuja także cienkie warstewki fazy NiAl i pory bedace efektem zmian gestości powstajacych faz oraz niewielkie jamy skurczowe. Występowanie fazy ciekłej podczas kolejnych etapów formowania warstwy Ni<sub>3</sub>Al sprawia, że ciągłe warstewki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które były obecne w kompozytach po wygrzewaniu w temperaturze 620°C, rozpadają się pod wpływem naprężeń powierzchniowych na drobne wtrącenia występujące równomiernie w całej objętości warstwy Ni<sub>3</sub>Al. Badania ujawniły także obecność aluminium w powierzchniowych warstwach niklu, co dowodzi, że nie całe aluminium zostaje przekonwertowane w warstwy Ni<sub>3</sub>Al. Część wdyfundowuje do warstw niklu, tworząc warstwe pośrednia składajaca się z roztworu stałego  $\gamma$  oraz relatywnie małych cząstek fazy Ni₃Al, których wielkość w sposób ciągły zmniejsza się w głąb warstw niklu. Czastki te sa koherentne zarówno z roztworem γ, jak i niklowa osnowa. Rezultaty powyższych badań pozwalają stwierdzić, że struktura i skład fazowy kompozytów nikiel-fazy międzymetaliczne aluminiowo-niklowe zależą od czasu i temperatury wygrzewania. Warstwy, dominującej po wyżarzaniu w temperaturze 620°C fazy Ni₂Al₃, są około 3 razy twardsze od warstw niklu. Warstwy fazy Ni<sub>3</sub>Al, która dominuje po wygrzewaniu w temperaturze 1150°C, mają nieco mniejszą twardość, ale i tak są około 2,5 razy twardsze od niklu. Dlatego warstwy faz międzymetalicznych nadają wysoką twardość i sztywność kompozytom, podczas gdy nieprzereagowany nikiel zapewnia im wytrzymałość i plastyczność. Kompozyty Ni-(Ni2Al3 + NiAl3) charakteryzują się stałym wzrostem granicy plastyczności, który następuje wraz ze wzrostem udziału objętościowego warstw faz międzymetalicznych. Jednak dopiero po 10 h wygrzewania, gdy warstwy faz składają się niemal wyłącznie z Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> wartość R<sub>0.2</sub> jest większa dla kompozytów niż dla czystego niklu. Występuje także ścisła korelacja pomiędzy czasem wygrzewania a wytrzymałością na rozciąganie. Przez pierwsze 2 h wygrzewania w temperaturze 620°C wytrzymałość rośnie osiągając maksymalną wartość 630 MPa, a następnie po dłuższym czasie spada, osiągając po 50 h minimalną wartość 230 MPa. Wzrost jest rezultatem przemian strukturalnych i zwiększania objętości wysokowytrzymałych warstw faz międzymetalicznych. Spadek wytrzymałości jest efektem degradacji warstw faz, spowodowanej przez wtrącenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

które występują w postaci ciągłych warstw na nowo powstałych granicach Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, i podczas odkształcania powodują powstawanie wzdłużnych i poprzecznych pęknięć oraz rozwarstwień. Te same czynniki wpływają na właściwości plastyczne kompozytów. Dlatego największe wydłużenia mają kompozyty Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) po najkrótszym czasie wygrzewania (maksymalna wartość A = 29%). Składają się one z niklu, cienkich warstewek faz międzymetalicznych i dużej ilości plastycznego roztworu stałego niklu w aluminium. Gwałtowny spadek wydłużenia (do minimalnej wartości 6%) następuje wraz ze wzrostem grubości warstw fazy Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> i po pojawieniu się znacznych ilości tlenku aluminium w ich środkowych obszarach.

Zupełnie inaczej podczas prób rozciągania zachowują się kompozyty Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl). Materiały takie znacznie umacniają się odkształceniowo i wykazują bardzo duże wydłużenie (do 27%). Charakteryzują się one wzrostem granicy plastyczności (do 265 MPa) i wytrzymałości na rozciąganie (do 875 MPa), który następuje wraz ze wzrostem udziału objętościowego warstw faz międzymetalicznych. Tak wysokie właściwości wytrzymałościowe i plastyczne kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) są rezultatem szczególnego mechanizmu deformacji, który różni się zasadniczo od występujących w innych, badanych w niniejszej pracy materiałach. Polega on na wspólnej deformacji plastycznej warstw fazy Ni<sub>3</sub>Al z warstwami niklu, które są ze soba koherentne. Po wygrzewaniu w temperaturze 1150°C ciągłe warstewki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które są przyczyną spadku właściwości mechanicznych kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>), zmieniają się w odizolowane wtrącenia wewnątrz warstw fazy Ni<sub>3</sub>Al oraz na granicach Ni<sub>3</sub>Al/Ni<sub>3</sub>Al lub Ni<sub>3</sub>Al/NiAl. Podczas rozciągania koncentracja naprężeń wokół czastek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powoduje powstawanie niewielkich peknieć. Sprawia to, że ziarna fazy Ni<sub>3</sub>Al zostają jednostronnie uwolnione i mogą odkształcać się razem z połączonymi z nimi warstwami niklu. Dlatego też tak duże umocnienie odkształceniowe jakie można zauważyć podczas rozciągania tych kompozytów jest spowodowane wspólnym odkształcaniem się połączonych warstw Ni oraz Ni<sub>3</sub>Al. Próby rozciagania w podwyższonej temperaturze wykazały kolejne różnice miedzy obydwoma rodzajami kompozytów. Kompozyty Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) charakteryzują się stopniowym spadkiem granicy plastyczności, który następuje wraz ze wzrostem temperatury odkształcania. Kompozyty Ni-(Ni<sub>3</sub>AI + NiAI) wykazują odmienną tendencję – ze wzrostem temperatury odkształcania rośnie ich granica plastyczności. Spowodowane jest to anormalną zależnością granicy plastyczności od temperatury, występującą dla fazy Ni<sub>3</sub>Al. Dlatego w temperaturze 700°C kompozyty o największym udziale objętościowym fazy Ni<sub>3</sub>Al mają granicę plastyczności około 7-krotnie wyższą niż kompozyty Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>). Wraz ze wzrostem temperatury odkształcania spada wytrzymałość na rozciąganie obu rodzajów kompozytów. Niemniej jednak wytrzymałość na rozciąganie kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) w temperaturze 700°C jest około 3-krotnie wyższa niż kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>), a nawet porównywalna z ich wytrzymałością w temperaturze pokojowej. W temperaturze 700°C następuje uplastycznienie warstw faz Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> oraz NiAl<sub>3</sub>,

dlatego wydłużenie kompozytów zawierających te fazy wzrasta nawet do 25%. Odwrotna tendencja występuje w kompozytach Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl). Wraz ze wzrostem temperatury zdolność wspólnego odkształcania się warstw niklu oraz warstw fazy Ni<sub>3</sub>Al ulega stopniowemu zmniejszaniu. Sprawia to, że zwiększa się koncentracja napreżeń na granicach faz, które nie mogą być zrelaksowane. Dlatego w warstwach fazy Ni<sub>3</sub>Al pojawiaja się poprzeczne pęknięcia wzdłuż granic ziaren. W rezultacie wydłużenie kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>AI + NiAI) spada wraz ze wzrostem temperatury odkształcania, osiągając minimalną wartość wynosząca 14% w temperaturze 700°C. Próby zginania trójpunktowego oraz próby udarności potwierdziły wyniki uzyskane w próbach rozciągania pokazujące, że warstwy fazy Ni<sub>3</sub>Al mogą podlegać deformacji plastycznej wraz z połączonymi z nimi warstwami niklu. Sprawia to, że kompozyty Ni-(Ni3Al + NiAl) maja wyższa wytrzymałość zarówno na zginanie (maksymalnie 575 MPa prostopadle do warstw i 607 MPa równolegle do warstw), jak i udarność (do 155 J/cm<sup>2</sup> prostopadle do warstw i 43 J/cm<sup>2</sup> równolegle do warstw) w porównaniu do kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>). Za tak wysoką udarność prostopadle do warstw, która jest około 2,5-krotnie większa niż dla próbek z kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>), odpowiedzialny jest specyficzny mechanizm deformacji zwany mechanizmem predelaminacji. Polega on na powstawaniu delaminacji wzdłuż granic Ni<sub>3</sub>Al/NiAl lub Ni<sub>3</sub>Al/Ni<sub>3</sub>Al przed dotarciem do nich poprzecznych pęknięć. Skutkuje to uwolnieniem warstw Ni<sub>3</sub>Al, które mogą się odkształcać plastycznie wraz z warstwami niklu, redukcją naprężenia związaną z pęknięciami i utrudnieniem ich propagacji do następnych warstw. Renukleacja peknięć w każdej kolejnej warstwie następuje po okresach odkształcenia plastycznego i po zaabsorbowaniu dużej ilości energii uderzenia. Chociaż najwyższa udarność uzyskana dla kompozytu Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) jest duża, to jest równocześnie o połowę mniejsza od udarności czystego niklu.

# 5.3.9. Kształtowanie struktury kompozytów o osnowie żelaza z fazami międzymetalicznymi

Według danych literaturowych najczęściej spotykanymi kompozytami warstwowymi o osnowie żelaza z fazami międzymetalicznymi są materiały powstałe w wyniku reakcji z aluminium [207-211]. W niniejszych badaniach postanowiono wykorzystać miedź, która łatwo łączy się na drodze dyfuzji z żelazem, ale z drugiej strony nie tworzy z nim żadnych faz międzymetalicznych (rys. 16 – układ równowagi fazowej). Zatem w kompozytach warstwowych żelazo-miedź nie występowałyby żadne fazy wzmacniające. Wykazano jednak w rozdziale 5.3.1, że miedź reaguje szybko z tytanem tworząc szereg faz międzymetalicznych. Dlatego kompozyty warstwowe o osnowie żelaza formowano z trzech metali ułożonych w pakiety w następującej kolejności: żelazo-miedź-tytan-miedź-żelazo. W celu przeanalizowania procesów zachodzących podczas formowania kompozytów w pierwszym etapie badań wygrzewano próbki w temperaturze 850°C przez 0,5 h, chłodzono je razem z piecem i badano złącza, które powstały w wyniku dyfuzji w stanie stałym. Dyfuzja zachodziła pomiędzy warstwami miedzi i dwoma substratami: żelazem oraz tytanem. W złączach dyfuzyjnych na styku żelaza i miedzi zgodnie z przewidywaniami stwierdzono obecność roztworów stałych. Złącza dyfuzyjne na styku tytanu i miedzi składały się z pięciu oddzielnych warstw (rys. 92).



**Rys. 92.** Mikrostruktura złącz Fe-Cu oraz Ti-Cu powstałych w wyniku dyfuzji w stanie stałym po 0,5 h wygrzewania w temperaturze 850°C

Badania z użyciem mikroanalizatora rentgenowskiego wykazały, że patrząc od strony miedzi były to warstwy faz TiCu<sub>4</sub>, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, TiCu i Ti<sub>2</sub>Cu oraz warstwa eutektoidu Ti<sub>2</sub>Cu + roztwór stały miedzi w tytanie ( $\alpha$ ). Badania dyfraktometryczne potwierdziły obecność tych faz (rys. 93).



Rys. 93. Dyfraktogram kompozytu wygrzewanego w temperaturze 850°C przez 0,5 h

Faza ciekła w układzie Ti-Cu (rys. 15) pojawia się już w temperaturze 875°C, w której to występuje przemiana eutektyczna zachodząca zgodnie ze wzorem:  $L \rightarrow TiCu_4 + Ti_3Cu_4$ . Dlatego podczas wytwarzania kompozytów z żelaza, miedzi

i tytanu, które wstępnie były wygrzewane w temperaturze 850°C przez 0,5 h, a następnie w temperaturze 900°C, reakcje zachodziły z udziałem fazy ciekłej (podobnie jak podczas wytwarzania kompozytów o osnowie tytanu z fazami miedziowo-tytanowymi, które były opisane w rozdziale 5.3.1). Stosowano trzy doświadczalnie dobrane czasy wygrzewania: 0,25; 0,5 oraz 2 h. Na rysunku 94 pokazano mikrostrukturę warstwy faz międzymetalicznych, która została uformowana po 0,25 h wygrzewania w temperaturze 900°C.



**Rys. 94.** Mikrostruktura obszaru reakcji w warstwie faz międzymetalicznych uformowana po 0,25 h wygrzewania w temperaturze 900°C

Charakterystyczną cechą tej mikrostruktury są obszary eutektyki TiCu<sub>4</sub> + Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> jednoznacznie świadczące o przejściu strefy reakcji w stan półpłynny oraz występowanie tylko faz z układu równowagi Ti-Cu. W temperaturze 900°C tytan i żelazo mają identyczny typ sieci krystalicznej (A2), jednak dyfuzja atomów miedzi zachodzi znacznie szybciej w kierunku tytanu niż w kierunku żelaza. Związane jest to z różnymi mechanizmami dyfuzji. Do żelaza, miedź dyfunduje wolno mechanizmem wakancyjnym wzdłuż linii dyslokacji oraz po granicach ziaren. Natomiast na styku miedź-tytan zachodzi szybko dyfuzja reaktywna. Hong [397] wykazał, że miedź jest głównym dyfundującym pierwiastkiem w układzie Ti-Cu, a badania Kundu [399] udowodniły także, że atomy miedzi dyfundują głębiej w sieci krystaliczne tytanu niż odwrotnie. Dlatego po 0,25 h wygrzewania w temperaturze 900°C warstwy tytanu całkowicie przereagowały, a warstwy miedzi, które pozostały, miały jeszcze grubość około 40  $\mu$ m. Stwierdzono także, że warstwy miedzi skutecznie zablokowały dyfuzję tytanu do żelaza, gdyż nie odnotowano obecności żadnych faz z układu równowagi Ti-Fe.

Po wydłużeniu czasu wygrzewania do 0,5 h warstwy czystej miedzi zniknęły całkowicie (rys. 95).



**Rys. 95.** Mikrostruktura obszaru reakcji w warstwie faz międzymetalicznych uformowana po 0,5 h wygrzewania w temperaturze 900°C

Zniknięcie bariery z miedzi ułatwiło dyfuzję żelaza do obszaru reakcji oraz tytanu do warstw żelaza i spowodowało pojawienie się faz z potrójnego układu równowagi Ti-Cu-Fe (rys. 18). Po 2 h wygrzewania w temperaturze 900°C stwierdzono, że warstwy faz międzymetalicznych uformowały się na drodze przemian zachodzących w stanie stałym (rys. 96).



**Rys. 96.** Mikrostruktura obszaru reakcji w warstwie faz międzymetalicznych uformowana po 2 h wygrzewania w temperaturze 900°C

Badania z użyciem mikroanalizatora rentgenowskiego wykazały, że od strony żelaza występowały cienkie warstwy fazy TiFe<sub>2</sub> zawierające 0,2% at. Cu. Pod nimi występowały dosyć grube warstwy fazy zawierającej 49,6% at. Ti, 30,1% at. Fe oraz 20,3% at. Cu. Wykorzystując trójkąt składu sporządzony przez van Beeka (rys. 18), stwierdzono, że jest to faza TiFe (rys. 97).



Rys. 97. Wynik punktowej mikroanalizy rentgenowskiej fazy TiFe zawierającej miedź

Tak duża zawartość miedzi w tej fazie może dziwić, lecz zgodnie z wynikami prac van Beeka [376] w TiFe może rozpuścić się aż do 38% at. miedzi.

Środkowe obszary warstw faz międzymetalicznych składały się z mieszaniny wielu różnych faz. Osnowę stanowiły fazy: TiCu, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> oraz TiCu<sub>4</sub> (zawierające do około 0,1% at. Fe), natomiast owalne cząstki widoczne na rysunku 96 składały się z fazy Ti<sub>2</sub>Cu zwierającej do około 0,4% at. Fe. Badania dyfraktometryczne potwierdziły obecność tych faz (rys. 98).



**Rys. 98.** Dyfraktogram kompozytu żelazo-fazy międzymetaliczne wygrzewanego w temperaturze 900°C przez 2 h

W rezultacie zastosowanego procesu wytwarzania oraz po doświadczalnym dobraniu odpowiednich parametrów (temperatury 900°C i czasu 2 h) powstawał finalny produkt będący kompozytem, który składał się z warstw żelaza i warstw wielofazowego stopu trójskładnikowego (rys. 99).



**Rys. 99.** Wielowarstwowa struktura kompozytu wytworzonego z folii Fe, Cu oraz Ti uzyskanego po 2 h wygrzewania w temperaturze 900℃

## 5.3.10. Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie żelaza z fazami międzymetalicznymi

Badania właściwości mechanicznych kompozytów rozpoczęto od pomiarów twardości faz i ich mieszanin. W tabeli 47 przedstawiono uzyskane wyniki.

**Tabela 47.** Wyniki pomiarów twardości faz oraz mieszaniny występujących w kompozytach żelazo-fazy międzymetaliczne

Faza	Twardość HV0,1
TiFe	681
Mieszanina faz: Ti₂Cu, TiCu, Ti₃Cu₄ oraz TiCu₄	520÷572
Żelazo	154

Wyniki badań pozwoliły na stwierdzenie, że warstwy faz międzymetalicznych są około 4 razy twardsze od warstw żelaza. Najtwardsze były warstwy fazy TiFe występujące pomiędzy warstwami żelaza i wielofazową mieszaniną. Różnice w pomiarach twardości mieszaniny wynikały z jej niejednorodności strukturalnej, co zarazem uniemożliwiało selektywne pomiary twardości poszczególnych faz wchodzących w jej skład.

Próby rozciągania kompozytów przeprowadzano, używając próbek przygotowanych do analizy mechanizmów deformacji. Dlatego ich zewnętrzne powierzchnie były wypolerowane i trawione. Na rysunku 100 przedstawiono przykładową krzywą rozciągania kompozytu żelazo-fazy międzymetaliczne.



Rys. 100. Krzywa rozciągania kompozytu warstwowego żelazo-fazy międzymetaliczne

Krzywe rozciągania miały ząbkowany kształt w zakresie powyżej granicy plastyczności. Było to spowodowane powstawaniem pęknięć, którym towarzyszyły głośne efekty dźwiękowe słyszalne podczas testu. Podczas analizy mechanizmów deformacji, rozciągane próbki obciążano i odciążano kilkakrotnie oraz poddawano obserwacjom mikroskopowym po każdym etapie odkształcania plastycznego. W początkowym etapie zauważono, że na powierzchniach ziaren żelaza pojawiały się pasma poślizgu bez żadnych widocznych zmian w warstwach faz międzymetalicznych. W kolejnym etapie stwierdzono pojawienie się niewielkich pęknięć w warstwach kruchych faz TiFe<sub>2</sub> oraz TiFe pomiędzy warstwami żelaza i wielofazową mieszaniną. Ponieważ fazy układu Ti-Cu charakteryzują się wyższą plastycznością od faz z innych układów [223-231, 400], mieszanina faz Ti<sub>2</sub>Cu, TiCu, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> oraz TiCu<sub>4</sub> była w stanie zablokować w pewnym zakresie propagację poprzecznych pęknięć (rys. 101).



Rys. 101. Mikropęknięcie zatrzymane na granicy TiFe/mieszanina faz

Stwierdzono, że warstwy składające się z mieszaniny faz nie są w stanie efektywnie odkształcać się plastycznie w zbyt dużym zakresie. Dlatego powstawanie poprzecznych pęknięć w tych warstwach było charakterystyczną cechą dalszego odkształcania kompozytu (rys. 102).



Rys. 102. Poprzeczne pęknięcie warstwy faz międzymetalicznych

Wraz z permanentnym przyrostem ilości poprzecznych pęknięć w warstwach faz międzymetalicznych, warstwy żelaza przejmowały całe zewnętrzne obciążenie. Ponieważ nie następowało rozwarstwianie kompozytów, swobodne odkształcanie warstw metalu było blokowane przez połączone z nimi warstwy faz międzymetalicznych. Dlatego deformacja plastyczna warstw żelaza była ograniczona tylko do mikroobszarów pomiędzy pęknięciami w sąsiadujących warstwach faz międzymetalicznych, a to z kolei wymuszało odkształcanie w pasmach ścinania (rys. 103).



Rys. 103. Deformacja warstwy żelaza w pasmach ścinania pomiędzy pęknięciami

Umocnienie odkształceniowe widoczne na krzywej rozciągania (rys. 100) było spowodowane odkształceniem plastycznym warstw żelaza. Takie zachowanie
jest charakterystyczne dla kompozytów składających się z warstw kruchych oraz plastycznych, co zostało także potwierdzone w przypadku kompozytów omawianych w poprzednich rozdziałach. Ponieważ pęknięcia działały jak karby, w konsekwencji silnego lokalnego odkształcenia żelaza dochodziło do zrywania jego warstw, kończącego się rozdzieleniem próbek kompozytów. W tabeli 48 przedstawiono właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie żelaza z fazami międzymetalicznymi.

**Tabela 48.** Właściwości mechaniczne kompozytów warstwowych o osnowie żelaza z fazami międzymetalicznymi wyznaczone w próbach rozciągania, zginania i udarności

Próba rozciągania			Próba zginania		Próba udarności	
R <sub>0,2</sub> , MPa	R <sub>m</sub> , MPa	A, %	Wytrzymałość na zginanie, MPa		Udarność, J/cm <sup>2</sup>	
			Prostopadle do warstw	Równolegle do warstw	Prostopadle do warstw	Równolegle do warstw
187	280	4,9	173	215	82	28

Warstwowe kompozyty o osnowie żelaza charakteryzowały się około 8-krotnie mniejszym wydłużeniem niż czyste żelazo, ale zarazem wyższą granicą plastyczności oraz wyższą wytrzymałością na rozciąganie.

Na rysunku 104 pokazano przykładowe krzywe w układzie obciążenieprzemieszczenie uzyskane podczas zginania równoległego i prostopadłego do warstw kompozytu.



**Rys. 104.** Krzywe uzyskane w próbach zginania trójpunktowego w dwóch prostopadłych kierunkach dla próbek z kompozytów żelazo-fazy międzymetaliczne

Krzywe zginania dla próbek, uzyskane podczas obciążania prostopadłego do warstw, zawierały po kilka gwałtownych spadków obciążenia, które były związane z pękaniem kolejnych warstw faz międzymetalicznych oraz zakresy, w których następowało plastyczne odkształcanie się warstw żelaza. Poprzeczne pęknięcia powstające w warstwach faz wytwarzały znaczną koncentrację naprężeń w obszarach występowania kruchej fazy TiFe. Powodowało to powstawanie rozległych delaminacji wzdłuż warstw TiFe (rys. 105).



**Rys. 105.** Pęknięcia w warstwach faz oraz delaminacja wzdłuż warstwy TiFe w kompozycie powstała podczas próby zginania trójpunktowego prostopadłego do warstw

Rezultatem takiego mechanizmu deformacji była relatywnie niska wytrzymałość na zginanie kompozytów obciążanych prostopadle do warstw (tab. 48). Krzywe zginania dla próbek uzyskane podczas obciążania równoległego do warstw wzrastały aż do osiągnięcia maksymalnej siły, w którym to punkcie było inicjowane główne pęknięcie i następował skokowy spadek obciążenia. Z analizy wynikało, że powstałe pęknięcie przebiegało przez wszystkie warstwy jednocześnie, powodując rozdzielenie próbek, które wykazywały ograniczone odkształcenie plastyczne. Podczas obciążania równoległego do warstw nie zauważono występowania pęknięć wzdłuż warstw fazy TiFe.

Próby udarności potwierdziły obserwacje dokonane podczas prób zginania, co dowodziło, że takie same mechanizmy zachodziły podczas odkształcania z dużą i małą prędkością. Kompozyty testowane prostopadle do warstw miały przeszło trzykrotnie wyższą udarność niż analogicznie badane równolegle do warstw (tab. 48). Za tak dużą różnicę odpowiedzialny był mechanizm predelaminacji występujący podczas odkształcania prostopadłego do warstw. Polegał on na powstawaniu delaminacji wzdłuż warstw fazy TiFe przed dotarciem do nich poprzecznych pęknięć. Skutkowało to uwolnieniem warstw żelaza, które mogły się odkształcać plastycznie, redukowało naprężenia związane z pęknięciami i utrudniało ich propagację do następnych warstw. Dlatego udarność kompozytów żelazo-fazy międzymetaliczne w kierunku prostopadłym do warstw była wyższa od udarności większości stali, ale zarazem około trzykrotnie mniejsza od udarności czystego żelaza.

#### 5.3.11. Omówienie wyników badań kompozytów o osnowie żelaza

Podjeto próbe wytworzenia kompozytów o osnowie żelaza z wykorzystaniem miedzi, która łatwo łaczy sie z nim na drodze dyfuzji, ale zarazem nie tworzy żadnych faz międzymetalicznych. Dlatego aby powstały wzmacniające fazy musi zostać w tym przypadku zastosowany trzeci reagent. Wybór padł na tytan, który jak wykazano we wcześniejszych rozdziałach reaguje szybko z miedzią. W konsekwencji reakcji zachodzących pomiędzy blaszkami żelaza oraz miedzianymi i tytanowymi foliami w temperaturze 900°C, powstają kompozyty. Po 0,25 h reakcji warstwy tytanu przereagowują całkowicie, pozostawiając cienkie (ok. 40 µm) warstwy miedzi. Charakterystyczną cechą powstałej struktury są obszary eutektyki TiCu<sub>4</sub> + Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> jednoznacznie świadczące o przejściu strefy reakcji w stan półpłynny oraz występowanie faz tylko z układu równowagi Ti-Cu. Po wydłużeniu czasu wygrzewania do 0,5 h warstwy czystej miedzi znikają całkowicie, co ułatwia dyfuzję żelaza do obszaru reakcji oraz tytanu do warstw żelaza i powoduje pojawienie się faz z potrójnego układu równowagi Ti-Cu-Fe. Po 2 h wygrzewania w temperaturze 900°C warstwy faz międzymetalicznych formują się ostatecznie na drodze przemian zachodzących w stanie stałym. Od strony żelaza występują warstwy faz TiFe<sub>2</sub> oraz TiFe (zawierające dodatkowo miedź), a środkowe obszary składają się z mieszaniny wielu różnych faz (TiCu<sub>4</sub>, TiCu, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> oraz Ti<sub>2</sub>Cu zawierających dodatkowo żelazo). W rezultacie zastosowanego procesu wytwarzania powstaje kompozyt, który składa się z warstw żelaza i warstw wielofazowego stopu trójskładnikowego. Twardość wielofazowych warstw jest około 4 razy wyższa od warstw żelaza. Kompozyty o osnowie żelaza charakteryzują się około 8-krotnie mniejszym wydłużeniem niż czyste żelazo, ale zarazem wyższą granicą plastyczności oraz wyższą wytrzymałością na rozciąganie. Zauważono, że podczas deformacji plastycznej podczas rozciągania, mieszanina faz Ti<sub>2</sub>Cu, TiCu, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> oraz TiCu<sub>4</sub> jest w stanie zablokować w pewnym zakresie propagację poprzecznych pęknięć powstających w kruchych warstwach TiFe<sub>2</sub> oraz TiFe. O znacznej kruchości tych faz świadczą także wyniki prób zginania oraz udarności w kierunku prostopadłym do warstw, podczas których powstają rozległe delaminacje wzdłuż warstw TiFe.

### 5.4. Potencjalne możliwości aplikacji kompozytów warstwowych o osnowie tytanu, niklu lub żelaza z fazami międzymetalicznymi

Kompozyty warstwowe o osnowie tytanu, a szczególnie z fazami aluminiowotytanowymi mogą być implementowane w konstrukcjach lekkich, np. rakietowych lub lotniczych, ponieważ charakteryzują się niższą gęstością od czystego

tytanu. Są one zarazem wytrzymałe na działanie obciażeń statycznych, jak i po odpowiednim uformowaniu moga być odporne na działanie napreżeń dynamicznych, osiągając udarność wyższą od monolitycznego tytanu. Dlatego mogą być także używane jako bariery przeciwwybuchowe lub materiały kuloodporne [93, 124, 159]. Kompozyty o osnowie tytanu z fazami miedziowo-tytanowymi charakteryzują się znacznie wyższą wytrzymałością, porównywalną nawet do wytrzymałości stali konstrukcyjnych. Charakteryzuja się one wiekszą gestościa od tytanu, ale zarazem mniejszą od stali. Prawdopodobnie mogą znaleźć zastosowanie jako tłumiki drgań [4, 94]. Kompozyty warstwowe o osnowie niklu z fazami aluminiowo-niklowymi są materiałami, które charakteryzują się bardzo dużym wzrostem właściwości wytrzymałościowych w porównaniu do czystego niklu. Z powodzeniem moga one pracować w wysokiej temperaturze i dlatego sa alternatywa dla drogich superstopów [142, 179, 191]. Szczególnie kompozyty zawierające fazę Ni<sub>3</sub>Al mogą znaleźć zastosowanie jako materiały żaroodporne i żarowytrzymałe. Materiały takie w temperaturze pokojowej zachowują się jak plastyczne stopy, natomiast w temperaturze podwyższonej zwiększają się ich właściwości wytrzymałościowe, a spadają właściwości plastyczne. Kompozyty warstwowe o osnowie stosunkowo taniego żelaza sa materiałami, które moga być atrakcyjne z powodów ekonomicznych. Jednak w praktycznych aplikacjach częściej są spotykane kompozyty, w których stosowana jest stal (np. konstrukcyjna lub nierdzewna). Materiały takie charakteryzują się większą sztywnością i wytrzymałościa od materiałów monolitycznych, natomiast ich warstwy zewnetrzne zachowuja właściwości charakterystyczne dla materiałów wyjściowych. Czyni je to materiałami przyszłości, które mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle energetycznym, chemicznym, petrochemicznym, okrętowym oraz spożywczym [138].

Aplikacja wyników badań wiązałaby się także z koniecznością wytwarzania dużych arkuszy kompozytów warstwowych typu metal-fazy międzymetaliczne. Byłoby to bardzo trudne metodą jaka była zastosowana w badaniach laboratoryjnych ze względu na konieczność wywierania nacisku w warunkach wysokiej próżni i dość wysokiej temperatury. Stosowane są jednak alternatywne metody, w których nie jest konieczne wygrzewanie w piecu próżniowym, np.: zgrzewanie folii pod naciskiem w efekcie nagrzewania oporowego [93, 157] lub wytwarzanie elastycznych form z zespawanych blach stalowych, pomiędzy którymi są umieszczane pakiety folii i po wypompowaniu powietrza oraz zaspawaniu uzyskiwana jest statyczna próżnia [259]. Zastosowanie powyższych metod znacznie uprościłoby proces wytwarzania kompozytów warstwowych i obniżyło koszty.

# 

Inspiracją do przeprowadzenia badań eksperymentalnych, dotyczących możliwości kształtowania właściwości mechanicznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie metalowej, było studium literaturowe, uwzględniające stosowanie tego typu materiałów w budowie i eksploatacji maszyn.

W świetle analizy literaturowej wydaje się uzasadnione, że zamiast ceramiki lub polimerów w kompozytach warstwowych o osnowie metalowej warto stosować wybrane fazy międzymetaliczne. Jednak pomimo znacznej ilości publikacji naukowych, dotyczących wytwarzania kompozytów warstwowych o osnowie metalowej z fazami międzymetalicznymi, brak jest publikacji uwzględniających kompleksową analizę możliwości kształtowania struktury tego rodzaju kompozytów poprzez wygrzewanie w temperaturze niższej od temperatury inicjacji reakcji SHS między foliami metali, sterowania czasem wygrzewania lub odpowiedniego chłodzenia po zakończeniu reakcji syntezy. Analiza ta powinna dotyczyć również układów równowagi faz, właściwości poszczególnych faz międzymetalicznych w nich występujących oraz przemian fazowych zachodzących w czasie formowania kompozytów, poczynając od nagrzewania, poprzez wygrzewanie dyfuzyjne, syntezę faz międzymetalicznych i etap chłodzenia.

Z tego też względu autor podjął się tej analizy, wybierając cztery układy równowagi: Ti-Cu, Ti-Cu-Fe, Ti-Al oraz Ni-Al, na bazie których wytwarzano kompozyty o osnowie tytanu, niklu lub żelaza z fazami międzymetalicznymi. Dobór metali osnowy miał na celu uzyskanie kompozytów o małej gęstości (z osnową tytanową), żarowytrzymałych (z osnową niklową) oraz relatywnie tanich (z osnową żelazną). Zarazem wszystkie te kompozyty musiały charakteryzować się wysokimi właściwościami mechanicznymi, a szczególnie wysoką wytrzymałością na rozciąganie, dużą udarnością oraz wysoką twardością warstw faz międzymetalicznych.

Wyniki badań pozwoliły na sformułowanie wniosków mających charakter poznawczy i użytkowy.

1. W zależności od warunków przebiegu reakcji syntezy faz międzymetalicznych, można sterować strukturą wytwarzanych kompozytów poprzez regulowanie czasem wygrzewania w odpowiedniej temperaturze albo poprzez odpowiednie chłodzenie po zakończeniu reakcji syntezy. Jeśli reakcje przebiegają w stanie stałym, tak jak podczas formowania kompozytów Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub>) w temperaturze 620°C, przyrost grubości warstw faz międzymetalicznych, a co za tym idzie strukturę kompozytów, można regulować tylko czasem wygrzewania. Jeśli reakcje przebiegają z udziałem fazy ciekłej, to aby sterować strukturą kompozytów nie można dopuścić do inicjacji reakcji SHS w całej objętości reagujących metali. Dogrzanie substratów, tak jak w przypadku kompozytów Ti-Al<sub>3</sub>Ti oraz Ti-(Al<sub>3</sub>Ti + Al), do temperatury niższej od topnienia aluminium sprawia, że ciecz pojawia się lokalnie i reakcja nie zachodzi gwałtownie. Pozwala to na przerwanie reakcji i pozostawienie warstewek nieprzereagowanego aluminium. W przypadku zachodzenia reakcji o niewielkich entalpiach tworzenia faz, tak jak podczas formowania kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe, można sterować strukturą kompozytów poprzez wydłużanie lub skracanie czasu ekspozycji reagentów w odpowiednio dobranej temperaturze oraz stosując przyspieszone chłodzenie, co w konsekwencji prowadzi do powstawania struktury nierównowagowej oraz faz metastabilnych. W niektórych przypadkach, tak jak podczas wytwarzania kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) oraz Fe-fazy międzymetaliczne potrójnego układu Ti-Cu-Fe, aby uzyskać pożądaną strukturę konieczne jest takie dobranie temperatury i czasu wygrzewania, aby po przebiegu reakcji z udziałem fazy ciekłej mogły jeszcze zajść przemiany w stanie stałym.

- 2. Znaczny wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów uzyskiwanych z zastosowaniem aluminium ma obecność warstewek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które znajdowały się na powierzchni filii aluminiowych, a które są przemieszczane przez wzrastające warstwy faz międzymetalicznych do środka nowo powstałych warstw. Nagromadzenie cząstek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powoduje powstawanie wzdłużnych pęknięć i rozwarstwień w czasie odkształcania, co wpływa na obniżenie właściwości mechanicznych kompozytów Ni-Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> oraz Ti-Al<sub>3</sub>Ti. Występowanie fazy ciekłej podczas kolejnych etapów formowania kompozytów Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) sprawia, że ciągłe warstewki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rozpadają się pod wpływem naprężeń powierzchniowych na drobne wtrącenia występujące równomiernie w całej objętości warstwy faz. Takie równomiernie rozmieszczone wtrącenia nie wpływają już znacząco na właściwości wytrzymałościowe kompozytów.
- 3. Porównując ze sobą kompozyty o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi oraz aluminiowo-tytanowymi, można stwierdzić, że pierwsze z nich charakteryzują się większą wytrzymałością. Jednak kompozyty z fazami aluminiowo-tytanowymi charakteryzują się lepszym stosunkiem wytrzymałości do gęstości oraz większą udarnością.
- 4. Porównując kompozyty o osnowie niklu z fazami Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + NiAl<sub>3</sub> oraz Ni<sub>3</sub>Al + NiAl, można stwierdzić, że dużo lepszymi właściwościami mechanicznymi zarówno w temperaturze otoczenia, jak i podwyższonej charakteryzują się kompozyty, w których występuje faza Ni<sub>3</sub>Al. Związane jest to z koherencją tej uporządkowanej fazy z niklową osnową. Dlatego kompozyty Ni-(Ni<sub>3</sub>Al + NiAl) zachowują się bardziej jak stopy niż jak kompozyty warstwowe, wykazując znaczne umocnienie odkształceniowe oraz duże wydłużenie.
- 5. Podczas deformacji plastycznej kompozytów Fe-fazy międzymetaliczne, mieszanina faz Ti<sub>2</sub>Cu, TiCu, Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> oraz TiCu<sub>4</sub> jest w stanie zablokować

w pewnym zakresie propagację poprzecznych pęknięć powstających w kruchych warstwach TiFe<sub>2</sub> oraz TiFe.

Tezę naukową pracy udowodniono, wykazując, że możliwe jest kształtowanie w szerokim zakresie struktury i właściwości mechanicznych warstwowych materiałów kompozytowych składających się z metali oraz faz międzymetalicznych uzyskiwanych na drodze wysokotemperaturowych reakcji zachodzących na granicy pomiędzy tytanem a aluminium, tytanem a miedzią, niklem a aluminium oraz żelazem, miedzią a tytanem. Dowiedziono również, że możliwe jest wyznaczenie funkcji matematycznych opisujących zależność wytrzymałości na rozciąganie oraz zginanie od grubości zastosowanych reagentów, co umożliwia prognozowanie właściwości mechanicznych uzyskiwanych kompozytów warstwowych.

Rozwiązano wszystkie zaplanowane zadania szczegółowe, co pozwoliło na sformułowanie szerokiej charakterystyki badanych kompozytów warstwowych oraz w pełni wyczerpało założony cel pracy.

Innowacyjny charakter monografii wynika z faktu, że kompozyty tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe, opracowane w 2006 roku, i wnikliwie badane przez kolejne lata są pomysłem autorskim. Także teoretyczne koncepcje na temat możliwości kształtowania struktury i właściwości mechanicznych kompozytów tytan-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe zostały przeprowadzone wyłącznie przez autora, a badania eksperymentalne potwierdziły słuszność jego założeń. W odróżnieniu od większości prac poświęconych kompozytom o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi aluminiowo-tytanowymi, wytwarzano je w temperaturze niższej od temperatury inicjacji reakcji SHS oraz w dosyć krótkich czasach, co umożliwiło pozostawienie warstw nieprzereagowanego aluminium. Po raz pierwszy dokonano porównania kompozytów o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi oraz aluminiowo-tytanowymi. Dokonano także porównania kompozytów o osnowie niklu z różnymi fazami międzymetalicznymi z układu równowagi Ni-Al. Udowodniono, że w układach równowagi, w których nie występują fazy międzymetaliczne – co ma miejsce w układzie żelazo-miedź – możliwe jest zastosowanie odpowiednio dobranego trzeciego reagenta (w tym przypadku – tytanu), który zapewnia powstanie pożądanych faz wzmacniających.

Wyniki pracy pozwalają na określenie kierunków dalszych badań kompozytów warstwowych o osnowie metalowej z fazami międzymetalicznymi. Pożądane byłoby przeanalizowanie możliwości kształtowania struktury i właściwości mechanicznych kompozytów warstwowych z innych układów równowagi niż przedstawione w niniejszej pracy. Należałoby także zastosować do wytwarzania kompozytów warstwowych stopy. Materiały takie mogłyby się charakteryzować bardzo interesującymi właściwościami, a dodatkowo można by jeszcze modyfikować ich właściwości mechaniczne stosując obróbki cieplne.

## LITERATURA

- [1] El Gayar E.S., Jones M.P., *Metallurgical investigation of an iron plate found in 1837 in the Great Pyramid at Gizeh, Egypt.* Historical Metallurgy, 23, 1989, pp. 75-83.
- [2] Homer, *Iliada*, Wydawnictwo Zielona Sowa, 2009.
- [3] Maddin R., Muhly J.D., Wheeler T.S., *How the iron age began*, Scientific American, 237, 1977, pp. 122-131.
- [4] Lesuer D.R., Syn C.K., Sherby O.D., Wadsworth J., Lewandowski J.J., Hunt W.H., Mechanical behaviour of laminated metal composites, International Materials Reviews, 41, 1996, pp. 169-197.
- [5] Wadsworth J., Kum D.W., Sherby O.D., Welded Damascus steels and a new breed of laminated composites, Metal Progress, 129, 1986, pp. 61-67.
- [6] Temple R., *Geniusz Chin 3000 lat nauki, odkryć i wynalazków*, Wydawnictwo Ars Polona, Warszawa 1994.
- [7] Wadsworth J., Lesuer D.R., Ancient and modern laminated composites from the Great Pyramid of Gizeh to Y2K, Materials Characterization, 45, 2000, pp. 289-313.
- [8] Smith C.S., A history of metallography: the development of ideas on the structure of metals before 1890, University of Chicago Press, 1960.
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Japanese\_sword
- [10] Pepin D.E.J., *The Japanese sword: weapon and work of art*, 1977, http://www.samuraisword.com
- [11] Piaskowski J., *The manufacture of mediaeval damascened knives*, Journal of the Iron and Steel Institute, 202, 1964, pp. 561-568.
- [12] Burakowski T., O stali damasceńskiej słów kilka, Inżynieria Powierzchni, 3, 2009, s. 41-43.
- [13] Burakowski T., Wierzchoń T., Surface Engineering of Metals Principles, Equipment, Technologies, CRC Press, New York 1999.
- [14] http://www.rzutek.phpzilla.net/Lufa.htm
- [15] Herzberg R.W., *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*, Wiley, New York 1983.
- [16] Jimenez J.A., Ruano O.A., Smirnov O.M., Sherby O.D., *Microstructural studies of a roll-bonded laminated ultrahigh carbon steel bar*, Materials Characterization, 27, 1991, pp. 141-145.
- [17] Potapow I.N., Lebedew V.N., Kobalew A.G., Kuznetsow A.A., Bykow A.A., Klyuchnikow R.M., *Laminated metal composites: a textbook*, Metallurgiya, Moskwa 1986.
- [18] Itoh T., Tokizane M., Wadsworth J., Sherby O.D., *Manufacture and mechanical properties of laminated and monolithic fine-grained high-carbon superplastic bearing steel*, Journal of Mechanical Working Technology, 2, 1981, pp. 105-123.

- [19] Kum D.W., Oyama T., Wadsworth J., Sherby O.D., The impact properties of laminated composites containing ultrahigh carbon (UHC) steels, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 31, 1983, pp. 173-186.
- [20] Kum D.W., Oyama T., Ruano O.A., Sherby O.D., Development of ferrous laminated composites with unique microstructure by control of carbon diffusion, Metallurgical Transactions A, 17, 1986, pp. 1517-1521.
- [21] Lee S., Wadsworth J., Sherby O.D., *Impact properties of a laminated composite based on ultrahigh carbon steel and Hadfield manganese steel*, Mechanics Research Communication, 31, 1990, pp. 233-248.
- [22] Lee S., Wadsworth J., Sherby O.D., *Tensile properties of laminated composites based on ultrahigh carbon steel*, Journal of Composite Materials, 25, 1991, pp. 842-853.
- [23] Lesuer D.R., Riddle R.A., Gogolewski R.P, Syn C.K., Cunningham B.J., *Fracture toughness and impact properties of laminated metal composites*, 3rd International Conference on Composites Engineering, New Orleans 1996.
- [24] Lesuer D.R., Syn C.K., Sherby O.D., Wadsworth J., *Advanced Materials and Processing*, The Minerals, Metals and Materials Society, 1998.
- [25] Carreno F., Chao J., Pozuelo M., Ruano O.A., *Microstructure and fracture properties of an ultrahigh carbon steel-mild steel laminated composites*, Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 1135-1140.
- [26] Pozuelo M., Carreno F., Ruano O.A., *Innovative ultrahigh carbon steel laminates with outstanding mechanical properties*, Materials Science Forum, 426-432, 2003, pp. 883-888.
- [27] Pozuelo M., Carreno F., Ruano O.A., Delamination effect on the impact toughness of an ultrahigh carbon-mild steel laminate composite, Composites Science and Technology, 66, 2006, pp. 2671-2676.
- [28] Pozuelo M., Carreno F., Capeda-Jimenez C.M., Ruano O.A., Effect of hot rolling on bonding characteristics and impact behaviour of a laminated composite material based on UHCS-1.35 pct C, Metallurgical and Materials Transactions A, 39, 2008, pp. 666-671.
- [29] Nambu S., Michiuchi M., Inoue J., Koseki T., *Effect of interfacial bonding strength on tensile ductility of multilayered steel composites*, Composite Science and Technology, 69, 2009, pp. 1936-1941.
- [30] Maslyuk V.A., Napara-Volgina S.G., Orlova L.N., Golovkova M.E., *Production conditions and properties of layered materials type of composite based on a stainless steel-steel*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 41, 2002, pp. 136-141.
- [31] Sherby O.D., Lee S., Koch R., Sumi T., Wolfenstine J., *Multilayered composites based* on ultrahigh carbon steel and brass, Materials and Manufacturing Processes, 5, 1990, pp. 363-376.
- [32] Tsai H.C., Wolfenstine J., Sherby O.D., Elevated temperature mechanical behaviour of an ultrahigh carbon steel/brass laminated composite, Composites, 22, 1991, pp. 373-379.

- [33] Ohasi Y., Wolfenstine J., Koch R., Sherby O.D., *Fracture behaviour of a laminated steel-brass composite in bend tests*, Materials Science and Engineering A, 151, 1992, pp. 37-44.
- [34] Lee S., Oyama T., Wadsworth J., Sherby O.D., Impact properties of a laminated composite based on ultrahigh carbon steel and brass, Materials Science and Engineering A, 154, 1992, pp. 133-137.
- [35] Syn C.K., Lesuer D.R., Wolfenstine J., Sherby O.D., Layer thickness effect on ductile tensile fracture of ultrahigh carbon steel-brass laminates, Metallurgical Transactions A, 24, 1993, pp. 1647-1653.
- [36] Ravichandran K.S., Sahay S.S., Byrne J.G., Strength and ductility of microscale brasssteel multilayered composites, Scripta Materialia, 35, 1996, pp. 1135-1140.
- [37] Takuda H., Fujimoto H., Hatta N., Formabilities of steel/aluminium alloy laminated composite sheets, Journal of Materials Science, 33, 1998, pp. 91-97.
- [38] Takuda H., Hatta N., *Numerical analysis of the formability of an aluminium 2024 alloy sheet and its laminates with steel sheets*, Metallurgical and Materials Transactions A, 29, 1998, pp. 2829-2834.
- [39] Uścinowicz R., Analiza procesu pełzania metalowego kompozytu dwuwarstwowego Al-Zn, Kompozyty, 3, 2008, s. 262-268.
- [40] Cepeda-Jimenez C.M., Pozuelo M., Garcia-Infanta J.M., Ruano O.A., Carreno F., Interface effects on the fracture mechanism of a high-toughness aluminium-composite laminate, Metallurgical and Materials Transactions A, 40, 2009, pp. 69-79.
- [41] Hassan H.A., Lewandowski J.J., Abd El-Latif M.H., Effect of changes in test temperature of fatigue crack propagation of Al6090/SiCp-Al6013 laminated metal composites, Metallurgical and Materials Transactions A, 35, 2004, pp. 2291-2303.
- [42] Syn C.K., Lesuer D.R., Sherby O.D., Enhancing tensile ductility of a particulatereinforced aluminium metal matrix composite by lamination with Mg-9%Li alloy, Materials Science and Engineering A, 206, 1996, pp. 201-207.
- [43] Choi I.D., Matlock D.K., Olson D.L., *An analysis of diffusion-induced porosity in Cu-Ni laminate composites*, Materials Science and Engineering A, 124, 1990, pp. 15-18.
- [44] Choi I.D., Matlock D.K., Olson D.L., Creep behaviour of nickel-copper laminate composites with controlled composition gradients, Metallurgical Transactions A, 21, 1990, pp. 2513-2519.
- [45] Dutcher J.R., Lee S., England C.D., Stegeman G.I., Falco C.M., *Elastic properties of Cu-Co multilayers*, Materials Science and Engineering A, 126, 1990, pp. 13-18.
- [46] Kaneko Y., Sakakibara H., Hashimoto S., Microstructure and Vickers hardness of Co/Cu multilayers fabricated by electrodeposition, Journal of Materials Science, 43, 2008, pp. 3931-3937.
- [47] Labat S., Bocquet F., Gilles B., Thomas O., Stresses and interfacial structure in Au-Ni and Ag-Cu metallic multilayers, Scripta Materialia, 50, 2004, pp. 717-721.
- [48] Li Y.P., Tan J., Zhang G.P., Interface instability within shear bands in nanoscale Au/Cu multilayers, Scripta Materialia, 59, 2008, pp. 1226-1229.

- [49] Ebrahimi F., Zhai Q., Kong D., *Mechanical properties of Cu/Ag multilayered composites*, Materials Science and Engineering A, 255, 1998, pp. 20-32.
- [50] Tanaka K., Takeichi N., Tanaka H., Kuriyama N., Ueda T.T., Tsukahara M., Miyamura H., Kikuchi S., Investigation of micro-structural transition through disproportionation and recombination during hydrogenation and dehydrogenation in Mg/Cu super-laminates, Journal of Materials Science, 43, 2008, pp. 3812-3816.
- [51] Yang G.W., Liu B.X., Observation of mesh-like pattern in the immiscible Fe-Cu multilayers upon rapid thermal annealing, Journal of Materials Science Letters, 20, 2001, pp. 2109-2112.
- [52] Yasuda M., Kikuchi S., Effect of annealing on the strength of Ag/Fe and Ag/Ni superlaminates produced by foil metallurgy, Materials Science and Engineering A, 387-389, 2004, pp. 783-788.
- [53] Kang B.C., Kim H.Y., Kwon O.Y., Hong S.H., *Bilayer thickness effects on nanoindentation behaviour of Ag/Ni* multilayers, Scripta Materialia, 57, 2007, pp. 703-706.
- [54] Siqueira E.C., de Lima O.F., *Coupling phenomena and vortex transitions in superconducting Ni/Nb multilayers*, Journal of Materials Science, 42, 2007, pp. 2318-2322.
- [55] Wang, W., Singh R.N., *Tribological behavior of Ni/Sn metallic multilayer composites*, Journal of Materials Engineering and Performance, 7, 1997, pp. 27-32.
- [56] Wenchao W., Singh R.N., *Fatigue crack growth in a Ni-Sn multilayered composite*, Materials Science and Engineering A, 251, 1998, pp. 184-191.
- [57] Wenchao W., Singh R.N., Influence of the microstructure on the mechanical properties of Ni/Sn multilayered composites, Materials Science and Engineering A, 271, 1999, pp. 306-314.
- [58] Huang C.A., Chen C.Y., Hsu C.C., Lin C.S., *Characterisation of Cr-Ni multilayers electroplated from a chromium(III)-nickel(II) batch using pulse current*, Scripta Materialia, 57, 2007, pp. 61-64.
- [59] Hodge A.M., Kumar M., Martin L.P., Campbell G.H., Intermetallic layer formation and its effect on the mechanical behaviour of laminated Ta-Au composites, Materials Science and Engineering A, 494, 2008, pp. 276-280.
- [60] Nakayama T., Yamamoto K., Satoh H., Konno T.J., Clemens B.M., Sinclair R., Structure and corrosion properties of Al/Si and Fe/Zr multilayers, Materials Science and Engineering A, 198, 1995, pp. 19-24.
- [61] Kolomiets A.T., Bega N.D., Okun I.Y., Rogul T.G., Firstov S.A., *Effect of annealing on structure formation in Cr-V layered composites*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 44, 2005, pp. 169-174.
- [62] Park J.S., Lim H.K., Park E.S., Shin H.S., Lee W.H., Kim W.T., Kim D.H., Fracture behaviour of bulk metallic glass/metal laminate composites, Materials Science and Engineering A, 417, 2006, pp. 239-242.

- [63] Ajayan M., Schadler L. S., Braun P.V., *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Wainhaim, 2003.
- [64] Groza J.R., Shackelford J.F., Lavernia E.J., Powers M.T., *Materials Processing Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [65] Somekh R.E., Greer A.L., *Metallic Multilayers*, Materials Science and Technology, Vol. 15, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [66] Cho H., Kim H.Y., Miyazaki S., *Alloying process of sputter-deposited Ti/Ni multilayer thin films*, Materials Science and Engineering A, 438-440, 2006, pp. 699-702.
- [67] Cho H., Kim H.Y., Miyazaki S., Fabrication and characterisation of Ti-Ni shape memory thin films using Ti/Ni multilayer technique, Science and Technology of Advanced Materials, 6, 2005, pp. 678-683.
- [68] Zhang L., Xie C., Wu J., Oxidation behaviour of sputter-deposited Ti-Ni thin films at elevated temperatures, Materials Characterization, 58, 2007, pp. 471-478.
- [69] Gachon J.C., Rogachev A.S., Grigoryan H.E., Illarionova E.V., Kuntz J.J., Kovalev D.Y., Nosyrev A.N., Sachkova N.V., Tsygankov P.A., On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms, Acta Materialia, 53, 2005, pp. 1225-1231.
- [70] Garcia V.H., Mors P.M., Scherer C., *Kinetics of phase formation in binary thin films: the Ni/Al case*, Acta Materialia, 48, 2000, pp. 1201-1206.
- [71] Cui B.Z., Xin Y., Han K., Structure and transport properties of nanolaminate Cu-Nb composite foils by a simple fabrication route, Scripta Materialia, 56, 2007, pp. 879-882.
- [72] Mara N.A., Bhattacharyya D., Hoagland R.G., Misra A., *Tensile behaviour of 40 nm Cu/Nb nanoscale multilayers*, Scripta Materialia, 58, 2008, pp. 874-877.
- [73] Mara N.A., Misra A., Hoagland R.G., Sergueeva A.V., Tamayo T., Dickerson P., Mukherjee A.K., *High-temperature mechanical behaviour /microstructure correlation* of Cu/Nb nanoscale multilayers, Materials Science and Engineering A, 493, 2008, pp. 274-282.
- [74] Misra A., Verdier M., Lu Y.C., Kung H., Mitchell T.E., Nastasi M., Embury J.D., Structure and mechanical properties of Cu-X (X = Nb, Cr, Ni) nanolayered composites, Scripta Materialia, 39, 1998, pp. 555-560.
- [75] Srinivasan D., Subramanian P.R., Kirkendall porosity during thermal treatment of Mo-Cu nanomultilayers, Materials Science and Engineering A, 459, 2007, pp. 145-150.
- [76] Wen S.P., Zong R.L., Zeng F., Gao Y., Pan F., *Evaluating modulus and hardness* enhancement in evaporated Cu/W multilayers, Acta Materialia, 55, 2007, pp. 345-351.
- [77] Hattori T., Kaneko Y., Hashimoto S., Wear-induced microstructure in Ni/Cu nanomultilayers, Journal of Materials Science, 43, 2008, pp. 3923-3930.
- [78] Kim C., Qadri S.B., Lubitz P., Schlesinger T.E., Cammarata R.C., Edelstain A.S., Lonbeam-sputtered Cu/Ni and Fe/Ni multilayers, Materials Science and Engineering A, 126, 1990, pp. 25-28.

- [79] Hutten A., Mrozek S., Heitmann S., Hempel T., Bruckl H., Reiss G., Evolution of the GMR-effect amplitude in copper/permalloy-multilayered thin films, Acta Materialia, 47, 1999, pp. 4245-4252.
- [80] Knoedler H.L., Lucas G.E., Levi C.G., Morphological stability of copper-silver multilayer thin films at elevated temperatures, Metallurgical and Materials Transactions A, 34, 2003, pp. 1043-1054.
- [81] McKeown J., Misra A., Kung H., Hoagland R.G., Nastasi M., *Microstructures and strength of nanoscale Cu-Ag multilayers*, Scripta Materialia, 46, 2002, pp. 593-598.
- [82] Fu E.G., Li N., Misra A., Hoagland R.G., Wang H., Zhang X., Mechanical properties of sputtered Cu/V and Al/Nb multilayer films, Materials Science and Engineering A, 493, 2008, pp. 283-287.
- [83] Weihs T.P., Barbee T.W., Wall M.A., *Hardness and thermal processing of Cu/Zr and Cu/Cu-Zr nanoscale multilayer foils*, Acta Materialia, 45, 1997, pp. 2307-2315.
- [84] Li Q., Effect of dislocation source length on yield strength of nanostructured metallic multilayer thin films, Materials Science and Engineering A, 493, 2008, pp. 288-291.
- [85] Misra A., Demkowicz M.J., Zhang X., Hoagland R.G., *The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites*, JOM, 9, 2007, pp. 62-65.
- [86] Misra A., Demkowicz M.J., Wang J., Hoagland R.G., *The multiscale modeling of plastic deformation in metallic nanolayered composites*, JOM, 4, 2008, pp. 39-42.
- [87] Misra A., Hirth J.P., Hoagland R.G., *Length-scale-depend deformation mechanisms in incoherent metallic multilayered composites*, Acta Materialia, 53, 2005, pp. 4817-4824.
- [88] Misra A., Hoagland R.G., *Plastic flow stability of metallic nanolaminate composites*, Journal of Materials Science, 42, 2007, pp. 1765-1771.
- [89] Misra A., Kung H., Embury J.D., Preface to the viewpoint set on: deformation and stability of nanoscale metallic multilayers, Scripta Materialia, 50, 2004, pp. 707-710.
- [90] Zhou X.W., Wadley H.N.G., Johnson R.A., Larson D.J., Tabat N., Cerezo A., Petford-Long A.K., Smith G.D.W., Clifton P.H., Martens R.L., Kelly T.F., Atomic scale structure of sputtered metal multilayers, Acta Materialia, 49, 2001, pp. 4005-4015.
- [91] Li X.F., Zhang K.F., Wang G.F., Preparation and tensile properties of amorphous Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub>/nano-Ni laminated composites, Materials Letters, 61, 2007, pp. 4901-4905.
- [92] Thompson G.B, Banerjee R., Dregia S.A., Fraser H.L., *Phase stability of bcc Zr in Nb/Zr thin film multilayers*, Acta Materialia, 51, 2003, pp. 5285-5294.
- [93] Vecchio K.S., Synthetic multifunctional materials for structural + ballistic and blast protection, Pentagon Report A118034, 2005.
- [94] Vecchio K.S., Synthetic multifunctional metallic-intermetallic laminate composites, JOM, 57, 2005, pp. 25-31.
- [95] Agrawal D.C., Raj R., *Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface*, Acta Metallurgica, 37, 1989, pp. 1265-1270.

- [96] Shieu F.S., Raj R., Sass S.L., Control of the mechanical properties of metal-ceramic interfaces through interfacial reactions, Acta Metallurgica et Materialia, 38, 1990, pp. 2215-2224.
- [97] Shaw M.C., Marshall D.B., Dadkhah M.S., Evans A.G., Cracking and damage mechanisms in ceramic/metal multilayers, Acta Metallurgica et Materialia, 41, 1993, pp. 3311-3322.
- [98] Huang K., Li W., Xie B., Rao P., Peng C., Chen D., Wu J., Preparation and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al laminated ceramic matrix, Journal of Wuhan University of Technology, 26, 2011, pp. 891-896.
- [99] Shen Y.L., Suresh S., *Steady-state creep of metal-ceramic multilayered materials*, Acta Materialia, 44, 1996, pp. 1337-1348.
- [100] Hwu K.L., Derby B., Fracture of metal/ceramic laminates I transition from single to multiple cracking, Acta Materialia, 47, 1999, pp. 529-543.
- [101] Hwu K.L., Derby B., *Fracture of metal/ceramic laminates II crack growth resistance and toughness*, Acta Materialia, 47, 1999, pp. 545-563.
- [102] Deng X., Cleveland C., Karcher T., Koopman M., Chawla N., Chawla K.K., Nanoindentation behaviour of nanolayered metal-ceramic composites, Journal of Materials Engineering and Performance, 14, 2005, pp. 417-423.
- [103] Singh G., Yu Y., Ernst F., Raj R., Shear strength and sliding at a metal-ceramic (aluminium-spinel) interface at ambient and elevated temperatures, Acta Materialia, 55, 2007, pp. 3049-3057.
- [104] Chawla N., Singh D.R.P., Shen Y.L., Tang G., Chawla K.K., Indentation mechanics and fracture behaviour of metal/ceramic nanolaminate composites, Journal of Materials Science, 43, 2008, pp. 4283-4390.
- [105] Zuo K.H., Jiang D.L., Lin Q.L., *Mechanical properties of Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni laminated composites, Materials Letters, 60, 2006, pp. 1265-1268.
- [106] http://pl.wikipedia.org/wiki/Współczynnik\_rozszerzalności, http://www.zssio.pl/userfiles/pdf/publikacje\_nauczycieli/materialy\_stosowane\_na\_ powłoki\_przeciwzuzyciowe.pdf, http://www.kmimp.agh.edu.pl/pliki/TEC-Dyl.pdf
- [107] Dalgleish B.J., Trumble K.P., Evans A.G., *The strength and fracture of alumina bonded with aluminium alloys*, Acta Metallurgica et Materialia, 37, 1989, pp. 1923-1931.
- [108] Sowiecki R., Tomassi P., Hudycz M., *Wytwarzanie kompozytu wielowarstwowego Al-Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Inżynieria Materiałowa, 3, 2006, s. 655-657.
- [109] Mitkov M., Janković D., Kićević D., *Microstructure and strength of solid state bonded Ni-Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*Ni*<sub>3</sub>Al laminates, Materials Science Forum, 282-283, 1998, pp. 233-238.
- [110] Zuo K.H., Jiang D.L., Lin Q.L., Fabrication and interfacial structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni laminar ceramics, Ceramics International, 32, 2006, pp. 613-616.
- [111] Kobyakov V.P., Fabrication, microstructure and properties of chemical vapour deposited AIN/Mo laminated composites, Journal of Materials Science, 32, 1997, pp. 4347-4353.

- [112] Johnson A.J.W., Briant C.L., Bull C.W., Kumar K.S., Compressive behaviour of Ti-6Al-4V/TiC layered composites: Experiments and modelling, TMS, 2001.
- [113] Hall B.J., Schaffer G.B., Ning Z., McPhee W.A.G., Miller D.N., Drennan J., Cumming D.J., Al/AIN layered composites by direct nitration of aluminium, Journal of Materials Science Letters, 22, 2003, pp. 1627-1630.
- [114] Bhattacharyya D., Mara N.A., Hoagland R.G., Misra A., *Nanoindentation and microstructural studies of Al/TiN multilayers with uniequal volume fractions*, Scripta Materialia, 58, 2008, pp. 981-984.
- [115] http://www.plasticseurope.org
- [116] http://pl.wikipedia.org/wiki/Tworzywa\_sztuczne
- [117] Alderliesten R., Campoli G., Benedictus R., Modelling cyclic shear deformation of fibre/epoxy layers in fibre metal laminates, Composites Science and Technology, 67, 2007, pp. 2545-2555.
- [118] Khalili S.M.R., Mittal R.K., Kalibar S.G., A study of the mechanical properties of steel/aluminium/GRP laminates, Materials Science and Engineering A, 412, 2005, pp. 137-140.
- [119] Kulkarni R.R., Chawla K.K., Vaidya U.K., Koopman M.C., Eberhardt A.W., Characterisation of long fibre thermoplastic/metal laminates, Journal of Materials Science, 43, 2008, pp. 4391-4398.
- [120] Caprino G., Lopresto V., laccarino P., A simple mechanistic model to predict the macroscopic response of fiberglass-aluminium laminates under low-velocity impact, Composites: Part A, 38, 2007, pp. 290-300.
- [121] Vogelesang L.B., Development of a new hybrid material (ARALL) for aircraft structure, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 22, 1983, pp. 492-496.
- [122] Vlot A., *Glare: history of the development of a new aircraft material*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [123] Vermeeren C., Around Glare: a new aircraft material in context, Springer, 2002.
- [124] Li T., Jiang F.C., Olevsky E.A., Vecchio K.S., Meyers M.A., Damage evolution in Ti6Al4V-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate composites, Materials Science and Engineering A, 443, 2007, pp. 1-15.
- [125] Ward-Close C.M., Minor R., Doorbar P.J., *Intermetallic-matrix composites a review*, Intermetallics, 4, 1996, pp. 217-229.
- [126] Zhu P., Li J.C, Liu C.T., *Combustion reaction in multilayered nickel and aluminium foils*, Materials Science and Engineering A, 239-240, 1997, pp. 532-539.
- [127] Stolarz S., Wysokotopliwe związki i fazy, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1974.
- [128] Przybyłowicz K., *Metaloznawstwo*, WNT, Warszawa 2012.
- [129] Blitz W., Uber die Bildungswarmen intermetallischer Verbindungen, Zeitschrift fur Metallkunde, 29, 1937, s. 73-85.
- [130] Weibke F., Kubaschewski O., Thermochemie der Legierungen, Berlin 1942.

- [131] Kubaschewski O., *Free energy and phase diagrams*, Thermodynamics of Nuclear Materials, Vienna 1962, pp. 219-231.
- [132] Terpiłowski J., Termodynamiczna charakterystyka międzymetalicznych faz typu daltonidowego i bertolidowego, Archiwum Hutnictwa, 3, 1958, s. 97-104.
- [133] Kapustinskij A.F., Tiermochimija spławow, Roczniki chemii, 34, 1960, c. 683-697.
- [134] Kubaschewski O., Dench A., The heats of formation in the system titaniumaluminium and titanium-iron, Acta Metallurgica, 3, 1955, pp. 346-359.
- [135] Aoki K., Izumi O., Improvement of room temperature ductility of the Ll₂ intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al by boron addition, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 43, 1979, pp. 1190-1196.
- [136] Deevi S., Sikka V., Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing and applications, Intermetalics, 4, 1996, pp. 357-375.
- [137] Walston W., Darolia R., *Impact resistance of NiAl alloys*, Structural Intermetalics, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 1997.
- [138] Bystrzycki J., Garbacz H., Przetakiewicz W., Kurzydłowski K., *Prace badawcze w obszarze faz międzymetalicznych*, Inżynieria Materiałowa, 1, 2001, pp. 8-10.
- [139] Rawers J.C., Alman D.E., Hawk J.A., Layered metal-intermetallic-composites formed by SHS reactions, International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, 2, 1993, pp. 12-24.
- [140] Rawers J.C., Maupin H.E., *Metal-intermetallic composites formed by reactionsintering metal foils*, Journal of Materials Science Letters, 12, 1993, pp. 637-639.
- [141] Rawers J.C., Hansen J.S., Alman D.E., Hawk J.A., Formation of sheet metalintermetallic composites by self-propagating high-temperature reactions, Journal of Materials Science Letters, 13, 1994, pp. 1357-1360.
- [142] Alman D.E., Hawk J.A., Petty A.V., Rawers J.C., *Processing intermetallic composites by self-propagating high temperature synthesis*, JOM, 46, 1994, pp. 31-35.
- [143] Alman D.E., Dogan C.P., Hawk J.A., Rawers J.C., Processing, structure and properties of metal-intermetallic layered composites, Materials Science and Engineering A, 192-193, 1995, pp. 624-632.
- [144] Alman D.E., Rawers J.C., Hawk J.A., Microstructural and failure characteristics of metal-intermetallic layered sheet composites, Metallurgical and Materials Transactions A, 26, 1995, pp. 589-599.
- [145] Rawers J.C., Alman D.E., Fracture characteristics of metal/intermetallic laminar composites produced by reaction sintering and hot pressing, Composites Science and Technology, 54, 1995, pp. 379-384.
- [146] Rawers J.C., Perry K., *Crack initiation in laminated metal-intermetallic composites*, Journal of Materials Science, 31, 1996, pp. 3501-3506.
- [147] Adharapurapu R.R., Vecchio K.S., Jiang F., Rohatgi A., Effects of ductile laminate thickness, volume friction, and orientation on fatigue-crack propagation in Ti-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate composites, Metallurgical and Materials Transactions A, 36, 2005, pp. 1595-1608.

- [148] Adharapurapu R.R., Vecchio K.S., Rohatgi A., Jiang F., *Fracture of Ti-Al*<sub>3</sub>*Ti metalintermetallic laminate composites: effects of lamination on resistance-curve behaviour*, Metallurgical and Materials Transactions A, 36, 2005, pp. 3217-3236.
- [149] Banerjee R., Dregia S.A., Fraser H.L., *Stability of f.c.c. titanium/aluminium multilayers*, Acta Materialia, 47, 1999, pp. 4225-4231.
- [150] Banerjee R., Zhang X.D., Dregia S.A., Fraser H.L., *Phase stability in Al/Ti multilayers*, Acta Materialia, 47, 1999, pp. 1153-1161.
- [151] Cao J., Feng J.C., Li Z.R., Microstructure and fracture properties of reaction-assisted diffusion bonding of TiAl intermetallic with Al/Ni multilayer foils, Journal of Alloys and Compounds, 466, 2008, pp. 363-367.
- [152] Harach D.J., Vecchio K.S., Microstructure evolution in metal-intermetallic laminate (MIL) composites synthesized by reactive foil sintering in air, Metallurgical and Materials Transactions A, 32, 2001, pp. 1493-1505.
- [153] Jakob A., Speidel M.O., *Development of foil metallurgy technique for production of AlTi*, Materials Science and Technology, 10, 1994, pp. 845-847.
- [154] Jakob A., Speidel M.O., Microstructure and tensile properties of TiAl compounds formed by reactive foil metallurgy, Materials Science and Engineering A, 189, 1994, pp. 129-136.
- [155] Jiang F., Kulin R.M., Vecchio K.S., Use of Brazilian disc test to determine properties of metallic-intermetallic laminate composites, JOM, 62, 2007, pp. 35-40.
- [156] Li T., Grignon F., Benson D.J., Vecchio K.S., Olevsky E.A., Jiang F., Rohatgi A., Schawarz R.B., Meyers M.A., Modeling the elastic properties and damage evolution in Ti-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites, Materials Science and Engineering A, 374, 2004, pp. 10-26.
- [157] Li T., Olevsky E.A., Meyers M.A., The development of residual stresses in Ti6Al4V-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites, Materials Science and Engineering A, 473, 2008, pp. 49-57.
- [158] Oh J., Sung S.G., Lee S., Kim N.J., Fabrication of multilayered titanium aluminide sheets by self-propagating high-temperature synthesis reaction using hot rolling and heat treatment, Journal of Materials Science, 38, 2003, pp. 3647-3651.
- [159] Peng L.M., Li H., Wang J.H., Processing and mechanical behaviour of laminated titanium-titanium tri-aluminide (Ti-Al<sub>3</sub>Ti) composites, Materials Science and Engineering A, 406, 2005, pp. 309-318.
- [160] Peng L.M., Wang J.H., Li H., Zhao J.H., He L.H., Synthesis and microstructural characterization of Ti-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites, Scripta Materialia, 52, 2005, pp. 243-248.
- [161] Price R.D., Jiang F., Kulin R.M., Vecchio K.S., Effects of ductile phase volume fraction on the mechanical properties of Ti-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites, Materials Science and Engineering A, 528, 2011, pp. 3134-3146.

- [162] Rohatgi A., Harach D.J., Vecchio K.S., Harvey K.P., Resistance-curve and fracture behaviour of Ti-Al<sub>3</sub>Ti metallic-intermetallic laminate (MIL) composites, Acta Materialia, 51, 2003, pp. 2933-2957.
- [163] van Heerden D., Josell D., Shechtman D., *The formation of f.c.c. titanium in titanium-aluminium multilayers*, Acta Materialia, 44, 1996, pp. 297-306.
- [164] Xu L., Cui Y.Y., Hao Y.L., Yang R., *Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples*, Materials Science and Engineering A, 435-436, 2006, pp. 638-647.
- [165] Ding H.S., Lee J.M., Lee B.R., Kang S.B., Nam T.H., Effects of subsequent heat treatment on the shape memory behaviours of a Ti/Ni sheet fabricated by bonding and cold rolling of Ti/Ni multilayers, Materials Science and Engineering A, 444, 2007, pp. 265-270.
- [166] Tomus D., Tsuchiya K., Inuzuka M., Sasaki M., Imai D., Ohmori T., Umemoto M., Fabrication of shape memory TiNi foils via Ti/Ni ultrafine laminates, Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 489-494.
- [167] Mamalis A.G., Szalay A., Vaxevanidis N.M., Pantelis D.I., Macroscopic and microscopic phenomena of nickel/titanium "shape memory" bimetallic strips fabricated by explosive cladding and rolling, Materials Science and Engineering A, 188, 1994, pp. 267-275.
- [168] Konieczny M., Mola R., *Wytwarzanie oraz struktura kompozytu warstwowego tytanfazy międzymetaliczne*, Inżynieria Materiałowa, 6, 2007, s. 898-901.
- [169] Konieczny M., Zmiany struktury podczas formowania kompozytu warstwowego tytan fazy międzymetaliczne, Kompozyty, 2, 2008, s. 168-171.
- [170] Konieczny M.: Processing and microstructural characterisation of laminated Tiintermetallic composites synthesised using Ti and Cu foils, Materials Letters, 62, 2008, 2600-2602.
- [171] Rudnitskii N.P., Studies on the strength and plasticity of Ti-Nb-based laminated composites in a temperature range of 290-1700 K, Strength of Materials, 34, 2002, pp. 612-616.
- [172] Anselmi-Tamburini U., Munir Z.A., *The propagation of a solid-state combustion wave in Ni-Al foils*, Journal of Applied Physics, 66, 1989, pp. 5039-5045.
- [173] Banerjee R., Fain J.P., Anderson P.M., Fraser H.L., Influence of crystallographic orientation and layer thickness on fracture behaviour of Ni/Ni<sub>3</sub>Al multilayered thin films, Scripta Materialia, 44, 2001, pp. 2629-2633.
- [174] Chung D.S., Kim J.K., Enoki M., In-situ fabrication and fracture characteristics of structural gradient Ni/Ni-aluminide//Ti/Ti-aluminide layered materials, Materials Science Forum, 475-479, 2005, pp. 1521-1524.
- [175] Dyer T.S., Munir Z.A., *The synthesis of nickel aluminides by multilayer self-propagating combustion*, Metallurgical and Materials Transactions B, 26, 1995, pp. 603-610.
- [176] Edelstain A.S., Everett R.K., Richardson G.R., Qadri S.B., Foley J.C., Perepezko J.H., *Reaction kinetics and biasing in Al/Ni multilayers*, Materials Science and Engineering A, 195, 1995, pp. 13-19.

[177]	Kim H.Y., Chung D.S., Hong S.H., <i>Reaction synthesis and microstructures of NiAl/Ni micro-laminated composites</i> , Materials Science and Engineering A, 396, 2005, pp. 376-384.
[178]	Kim H.Y., Chung D.S., Hong S.H., Intermixing criteria for reaction synthesis of Ni/Al multilayered microfoils, Scripta Materialia, 54, 2006, pp. 1715-1719.
[179]	Kim H.Y., Chung D.S., Enoki M., Hong S.H., <i>Tensile and fracture properties of NiAl/Ni</i> micro-laminated composites prepared by reaction synthesis, Journal of Materials Research, 21, 2006, pp. 1141-1149.
[180]	Konieczny M., Mola R., Thomas P., Kopciał M., <i>Processing, microstructure and properties of laminated Ni-intermetallic composites synthesised using Ni sheets and Al foils</i> , Archives of Metallurgy and Materials, 56, 2011, pp. 693-702.
[181]	Konieczny M., Microstructural characterisation and mechanical response of laminated Ni-intermetallic composites synthesised using Ni sheets and Al foils, Materials Characterization, 2012, 70, pp. 117-124.
[182]	Li M., Soboyejo W.O., An investigation of the effect of ductile-layer thickness on the fracture behaviour of nickel aluminide microlaminates, Metallurgical and Materials Transactions A, 31, 2000, pp. 1385-1399.
[183]	Li Y., Zhao J., Zeng G., Guan C., He X., <i>Ni/Ni<sub>3</sub>Al microlaminate composite produced by EB-PVD and the mechanical properties</i> , Materials Letters, 58, 2004, pp. 1629-1633.
[184]	Mizuuchi K., Inoue K., Sugioka M., Itami M., Lee J.H., Kawahara M., <i>Properties of Ni-aluminides-reinforced Ni-matrix laminates synthesized by pulsed-current hot pressing (PCHP)</i> , Materials Science and Engineering A, 428, 2006, pp. 169-174.
[185]	Qiu X., Liu R., Guo S., Graeter J., Kecskes L., Wang J., <i>Combustion synthesis reactions in cold-rolled Ni/Al and Ti/Al multilayers</i> , Metallurgical and Materials Transactions A, 40, 2009, pp. 1541-1546.
[186]	Qiu X., Wang J., Experimental evidence of two-stage formation of Al <sub>3</sub> Ni in reactive Ni/Al multilayer foils, Scripta Materialia, 56, 2007, pp. 1055-1058.
[187]	Sauvage X., Dinda G.P., Wilde G., Non-equilibrium intermixing and phase transformation in severely deformed Al/Ni multilayers, Scripta Materialia, 56, 2007, pp. 181-184.
[188]	Tixier-Boni S., van Swygenhoven H., Hardness enhancement of sputtered Ni <sub>3</sub> Al/Ni multilayers, Thin Solid Films, 342, 1999, pp. 188-193.
[189]	Wang H., Han J., Du S., Northwood D.O., <i>Effects of Ni foil thickness on the microstructure and tensile properties of reaction synthesized multilayer composites</i> , Materials Science and Engineering A, 445-446, 2007, pp. 517-525.
[190]	Wang H., Han J., Du S., Northwood D.O., Reaction synthesis of nickel/aluminide multilayer composites using Ni and Al foils: microstructures, tensile properties, and

- deformation behaviour, Metallurgical and Materials Transactions A, 38, 2007, pp. 409-419.
- [191] Wang H., Han J., Du S., Northwood D.O., *Reaction synthesis of Ni/Ni<sub>3</sub>Al multilayer* composites using Ni and Al foils: High-temperature tensile properties and

*deformation behaviour*, Journal of Materials Processing Technology, 200, 2008, pp. 433-440.

- [192] Xia Z., Liu J., Zhu S., Zhao Y., Fabrication of laminated metal-intermetallic composites by interlayer in situ reaction, Journal of Materials Science, 34, 1999, pp. 3731-3735.
- [193] Xu W.H., Meng X.K., Yuan C.S., Ngan A.H.W., Wang K.L., Liu Z.G., The synthesis and mechanical property evaluation of Ni/Ni<sub>3</sub>Al microlaminates, Materials Letters, 46, 2000, pp. 303-308.
- [194] Bloyer D.R., Venkateswara Rao K.T., Ritchie R.O., Laminated Nb/Nb<sub>3</sub>Al composites: effect of layer thickness on fatigue and fracture behaviour, Materials Science and Engineering A, 239-240, 1997, pp. 393-398.
- [195] Bloyer D.R, Venkateswara Rao K.T., Ritchie R.O., *Fatigue-crack propagation behaviour of ductile/brittle laminated composites*, Metallurgical and Materials Transactions A, 30, 1999, pp. 633-642.
- [196] Bloyer D.R., Venkateswara Rao K.T., Ritchie R.O., Fracture toughness and R-curve behaviour of laminated brittle-matrix composites, Metallurgical and Materials Transactions A, 29, 1998, pp. 2483-2496.
- [197] Bloyer D.R., Venkateswara Rao K.T., Ritchie R.O., Resistance-curve toughening in ductile/brittle layered structures: Behaviour in Nb/Nb<sub>3</sub>Al laminates, Materials Science and Engineering A, 216, 1996, pp. 80-90.
- [198] Cao H., Lofvander J.P.A., Evans A.G., Rowe R.G., Skelly D.W., Mechanical properties of an in situ synthesized Nb/Nb<sub>3</sub>Al layered composite, Materials Science and Engineering A, 185, 1994, pp. 87-95.
- [199] Chung D.S., Enoki M., Kishi T., Microstructural analysis and mechanical properties of in situ Nb/Nb-aluminide layered materials, Science and Technology of Advanced Materials, 3, 2002, pp. 129-135.
- [200] Chung D.S., Tomita Y., Enoki M., Kishi T., Formation behaviour of aluminide layers during the formation of Nb/Nb-aluminide laminate materials from Nb and Al foil, Journal of the Japan Institute of Metals, 63, 1999, pp. 1043-1052.
- [201] Lucadamo G., Barmak K., Carpenter D.T., Rickman J.M., *Microstructure evolution during solid state reactions of Nb/Al multilayers*, Acta Materialia, 49, 2001, pp. 2813-2826.
- [202] Rowe R.G., Kelly D.W., The synthesis and evaluation of Nb<sub>3</sub>Al-Nb laminated composites, Intermetallic Matrix Composites, Pittsburgh 1992.
- [203] Gavens A.J., van Heerden D., Foecke T., Weihs T.P., Fabrication of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> microlaminate foils, Metallurgical and Materials Transactions A, 30, 1999, pp. 2959-2966.
- [204] Kajuch J., Short J., Lewandowski J.J., Deformation and fracture behaviour of Nb in Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Nb laminates and its effect on laminate toughness, Acta Metallurgica et Materialia, 43, 1995, pp. 1955-1967.

[205]	Kajuch J., Rigney J.D., Lewandowski J.J., <i>Processing and properties of Nb</i> ₅Si₃/Nb <i>laminates, Materials Science and Engineering A</i> , 155, 1992, pp. 59-65.
[206]	van Heerden D., Gavens A.J., Subramanian P.R., Foecke T., Weihs T.P., <i>The stability</i> of <i>Nb/Nb</i> <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> microlaminates at high temperature, Metallurgical and Materials Transactions A, 32, 2001, pp. 2363-2371.
[207]	Akdeniz M.V., Mekhrabov A.O., The effect of substitutional impurities on the evolution of Fe-Al diffusion layer, Acta Materialia, 46, 1998, pp. 1185-1192.
[208]	Levin A.A., Meyer D.C., Paufler P., <i>Structural modifications of laser deposited Fe-Al multilayers due to thermal treatment</i> , Journal of Alloys and Compounds, 297, 2000, pp. 59-67.
[209]	Mengheci P., Majni G., Di Cristoforo A., Checchetto R., Miotello A., Tosello C., Principi G., <i>Structural evolution of Fe-Al multilayers submitted to thermal annealing</i> , Thin Solid Films, 433, 2003, 205-210.
[210]	Naoi D., Kajihara M., Growth behaviour of Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> during reactive diffusion between Fe and Al at solid-state temperatures, Materials Science and Engineering A, 459, 2007, 375-382.
[211]	Reuther H., Structure, properties and applications of thin Fe-Al layers, Hyperfine Interactions, 111, 1998, pp. 135-140.
[212]	Konieczny M., Mola R., <i>Fabrication, microstructure and properties of laminated iron – intermetallic composites</i> , Steel Research International, 79, 2008, pp. 499-505.
[213]	Konieczny M., <i>Processing and structure of laminated iron – intermetallics composites</i> , Archives of Foundry Engineering, 8, 2008, pp. 71-76.
[214]	Phillips M.A., Clemens B.M., Nix W.D., A model for dislocation behaviour during deformation of Al/Al <sub>3</sub> Sc (fcc/L1 <sub>2</sub> ) metallic multilayers, Acta Materialia, 51, 2003, pp. 3157-3170.
[215]	Phillips M.A., Clemens B.M., Nix W.D., <i>Microstructure and nanoindentation hardness of Al/Al<sub>3</sub>Sc multilayers</i> , Acta Materialia, 51, 2003, pp. 3171-3184.
[216]	Dziadoń A., Mola R., Kompozyt warstwowy magnez-eutektyka odkształcany w próbie ściskania, Kompozyty, 4, 2008, s. 364-368.
[217]	Dziadoń A., Mola R., Błaż L., Formation of layered Mg/eutectic composite using diffusional process at the Al-Mg interface, Archives of Metallurgy and Materials, 56, 2011, pp. 677-684.
[218]	Mola R., Dziadoń A., Przemiany strukturalne na granicy Al-Mg podczas formowania kompozytu warstwowego metal-fazy międzymetaliczne, XXXIII Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Ustroń, 2005, pp. 327-332.
[219]	Mola R., Dziadoń A., Formation of Al-intermetallic phases layered composite - growth of intermetallics at the Al-Ni, Al-Cu, Al-Fe and Al-Mg interface, 6th European Conference of Young Research and Science Workers in Transport and Telecommunications, Žilina (Słowacja) 2005, pp. 81-84.

- [220] Dziadoń A., Konieczny M., Gajewski M., Formowanie kompozytu warstwowego miedź – fazy międzymetaliczne drogą wysokotemperaturowej syntezy, II Szkoła Letnia Inżynierii Powierzchni, Kielce 2001, pp. 221-230.
- [221] Dziadoń A., Konieczny M., Structural transformations at the Cu-Ti interface during synthesis of copper-intermetallics layered composite, Kovové Materiály-Metallic Materials, 42, 2004, pp. 42-50.
- [222] Dziadoń A., Konieczny M., Własności kompozytu warstwowego miedź-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe, Inżynieria Materiałowa, 6, 2003, pp. 639-641.
- [223] Konieczny M., Próba wykorzystania procesu wysokotemperaturowej syntezy faz międzymetalicznych do formowania kompozytu warstwowego miedź-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe, praca doktorska, Politechnika Świętokrzyska, 2005.
- [224] Konieczny M., Wpływ temperatury oraz kierunku odkształcenia na własności kompozytu warstwowego miedź-fazy międzymetaliczne miedziowo-tytanowe, III Szkoła Letnia Inżynierii Powierzchni, Kielce 2005, s. 215-221.
- [225] Konieczny M., Dziadoń A., Formation and properties of layered copper intermetallic phases composite, Materiálové Inžinierstvo (Materials Engineering), 12/4, 2005, pp. 10-12.
- [226] Konieczny M., Dziadoń A., Formation of layered copper intermetallic phases composite, 6th European Conference of Young Research and Science Workers in Transport and Telecommunications, Žilina (Słowacja) 2005, pp. 77-80.
- [227] Konieczny M., Dziadoń A., Analiza procesu deformacji plastycznej kompozytu warstwowego miedź-fazy międzymetaliczne, Inżynieria Materiałowa, 3, 2006, s. 761-764.
- [228] Konieczny M., Laminar copper-intermetallics composite generation and properties, Kompozyty, 4, 2006, pp. 52-55.
- [229] Konieczny M., Deformation mechanisms in copper-intermetallic layered composite at elevated temperatures, Kovové Materiály – Metallic Materials, 45, 2007, pp. 313-317.
- [230] Konieczny M., Dziadoń A., *Strain behaviour of copper-intermetallic layered composite*, Materials Science and Engineering A, 460-461, 2007, pp. 238-242.
- [231] Konieczny M., Dziadoń A., *Mechanical behaviour of multilayer metal-intermetallic laminate composite synthesised by reactive sintering of Cu/Ti foils*, Archives of Metallurgy and Materials, 52, 2007, pp. 555-562.
- [232] Dziadoń A., Konieczny M., Gajewski M., Iwan M., Rzączyńska Z., *Microstructure* evolution at the Cu-Ti interface during high temperature synthesis of copperintermetallic phases layered composite, Archives of Metallurgy and Materials, 54, 2009, pp. 455-466.
- [233] http://pl.wikipedia.org/wiki/Adhezja

[234]	Chen S., Ke F., Zhou M., Bai Y., Atomistic investigation of the effects of temperature and surface roughness on diffusion bonding between Cu and Al, Acta Materialia, 55, 2007, pp. 3169-3175.
[235]	Nakajima H., The discovery and acceptance of the Kirkendall effect: The result of a short research career, JOM, 49, 1997, pp. 15-19.
[236]	Paul A., Van Dal M.J.H., Kodentsov A.A., Van Loo F.J.J., <i>The Kirkendall effect in multiphase diffusion</i> , Acta Materialia, 52, 2004, pp. 623-630.
[237]	Bosco N.S., Zok F.W., <i>Critical interlayer thickness for transient liquid phase bonding in the Cu-Sn system</i> , Acta Materialia, 52, 2004, pp. 2965-2972.
[238]	Bosco N.S., Zok F.W., Strength of joints produced by transient liquid phase bonding in the Cu-Sn system, Acta Materialia, 53, 2005, pp. 2019-2027.
[239]	Wojewoda J., Zięba P., <i>Lutowanie dyfuzyjne niskotemperaturowe. I: Aspekty strukturalne</i> , Inżynieria Materiałowa, 1, 2004, s. 11-23.
[240]	Wojewoda J., Zięba P., Lutowanie dyfuzyjne niskotemperaturowe. II: Aspekty kinetyczne, Inżynieria Materiałowa, 1, 2004, s. 24-28.
[241]	Wojewoda J., Zięba P., <i>Microstructure and kinetics of the Ag</i> <sub>3</sub> Sn phase growth in Ag/Sn/Ag diffusion soldered interconnections, Inżynieria Materiałowa, 3-4, 2007, pp. 496-498.
[242]	Tanaka Y., Kajihara M., Watanabe Y., <i>Growth behaviour of compound layers during reactive diffusion between solid Cu and liquid Al</i> , Materials Science and Engineering A, 445-446, 2007, pp. 355-363.
[243]	Vazquez A.J., de Damborenea J.J., <i>Impact resistance of a new multilayer metal matrix composite</i> , Processing of Advanced Materials, 1, 1991, pp. 55-60.
[244]	Vazquez A.J., de Damborenea J.J., <i>Laminar composites of steel and zinc matrix: Charpy tests</i> , International Journal of Materials and Product Technology, 10, 1995, pp. 143-151.
[245]	Tu N.K., Thompson R.D., <i>Kinetics of interfacial reactions in bimetallic Cu-Sn thin films</i> , Acta Metallurgica, 30, 1982, pp. 947-952.
[246]	Tu P.L., Chan Y.C., Hung K.C., Lai J.K.L., <i>Growth kinetics of intermetallic compounds in chip scale package solder joint</i> , Scripta Materialia, 44, 2001, pp. 317-323.
[247]	Ghosh C., Paul A., <i>A physico-chemical approach in binary solid-state interdiffusion</i> , Acta Materialia, 55, 2007, pp. 1927-1939.
[248]	He P., Liu D., <i>Mechanism of forming interfacial intermetallic compounds at interface for solid state diffusion bonding of dissimilar materials</i> , Materials Science and Engineering A, 437, 2006, pp. 430-435.
[249]	Kan W., Wong H., Self-similar growth of multiple compound layers in binary diffusion couples with application to the "multi-foil" method, Acta Materialia, 50, 2002, pp. 3831-3844.
[250]	Colinet C., Pasturel A., Buschow K.H., <i>Entalpies of formation of Ti-Cu intermetallic and amorphous phases</i> , Journal of Alloys and Compounds, 247, 1997, pp. 15-19.

- [251] Weihs T.P., *Self-propagating reactions in multilayer materials*, Handbook of Thin Film Process Technology, IOP Publishing, Bristol, 1995.
- [252] Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion, Materials Science Reports, 3, 1989, pp. 277-365.
- [253] Philpot K.A., Munir Z.A., Holt J.B., *An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion*, Journal of Materials Science, 22, 1987, pp. 159-169.
- [254] Lee S.H., Lee J.H., Lee Y.H., Shin D.H., Kim Y.S., Effect of heating rate on the combustion synthesis of intermetallics, Materials Science and Engineering A, 281, 2000, pp. 275-285.
- [255] Zhu P., Li J.C.M., Liu C.T., *Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl*, Materials Science and Engineering A, 329-331, 2002, pp. 57-68.
- [256] Hebert R.J., Perepezko J.H., *Deformation-induced synthesis and structural transformations of metallic multilayers*, Scripta Materialia, 50, 2004, pp. 807-812.
- [257] Wang J., Besnoin E., Knio O.M., Weihs T.P., *Investigating the effect of applied pressure on reactive multilayer foil joining*, Acta Materialia, 52, 2004, pp. 5265-5274.
- [258] Syn C.K., Stoner S., Lesuer D.R., Sherby O.D., *High Performance Metal and Ceramic Composites*, Warrendale, TMS, 1994.
- [259] Przybyłowicz K., Wytwarzanie blach wielowarstwowych, patent P-212525.
- [260] Przybyłowicz K., Wytwarzanie rur wielowarstwowych, patent P-142442.
- [261] Luo J.G., Acoff V.L., Processing gamma-based TiAl sheet materials by cyclic cold roll bonding and annealing of elemental titanium and aluminium foils, Materials Science and Engineering A, 433, 2006, pp. 334-342.
- [262] Luo J.G., Acoff V.L., Using cold roll bonding and annealing to process Ti/Al multilayered composites from elemental foils, Materials Science and Engineering A, 379, 2004, pp. 164-172.
- [263] Anderson P.M., Bingert J.F., Misra A., Hirth J.P., *Rolling textures in nanoscale Cu/Nb multilayers*, Acta Materialia, 51, 2003, pp. 6059-6075.
- [264] Misra A., Hirth J.P., Hoagland R.G., Embury J.D., Kung H., Dislocation mechanisms and symmetric slip in rolled nano-scale metallic multilayers, Acta Materialia, 52, 2004, pp. 2387-2394.
- [265] Battezzati L., Antonione C., Fracchia F., *Ni-Al intermetallics produced by cold-rolling elemental sheets*, Intermetallics, 3, 1995, pp. 67-71.
- [266] Battezzati L., Pappaleopore P., Durbiano F., Gallino I., Solid state reactions in Al/Ni alternate foils induced by cold rolling and annealing, Acta Materialia, 47, 1999, pp. 1901-1914.
- [267] Ding H.S., Lee J.M., Lee B.R., Kang S.B., Nam T.H., Processing and microstructure of TiNi SMA strips prepared by cold roll-bonding and annealing of multilayer, Materials Science and Engineering A, 408, 2005, pp. 182-189.

- [268] Masahashi N., Komatsu K., Kimura G., Watanabe S., Hanada S., Fabrication of iron aluminium alloy/steel laminate by clad rolling, Metallurgical and Materials Transactions A, 37, 2006, pp. 1665-1673.
- [269] Masahashi N., Oku M., Watanabe S., Hanada S., Fabrication and corrosion properties of iron aluminium alloy/steel laminated composite prepared by clad rolling, Materials Science Forum, 539-543, 2007, pp. 866-871.
- [270] Oh J., Lee W.C., Pyo S.G., Park W., Lee S., Kim N.J., Microstructural analysis of multilayered titanium aluminide sheet by hot rolling and heat treatment, Metallurgical and Materials Transactions A, 33, 2002, pp. 3649-3659.
- [271] Peng X.K., Wuhrer R., Heness G., Yeung W.Y., On the interface development and fracture behaviour of roll bonded copper/aluminium metal laminates, Journal of Materials Science, 34, 1999, pp. 2029-2038.
- [272] Srivastava V.C., Singh T., Ghosh S., Jindal V., Microstructural characteristics of accumulative roll-bonded Ni-Al-based metal-intermetallic laminate composite, Journal of Materials Engineering and Performance, 21, 2012, pp. 1912-1918.
- [273] Quadir M.Z., Ferry M., Al-Buhamad O., Munroe P.R., Shear banding and recrystalization texture development in a multilayer Al sheet produced by accumulative roll bonding, Acta Materialia, 57, 2009, pp. 29-40.
- [274] Radchenko A.K., Gogaeva T.K., Multilayer steel composite prepared by rolling, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 42, 2003, pp. 336-340.
- [275] Sieber H., Park J.S., Weissmuller J., Perepezko J.H., Structural evolution and phase formation in cold-rolled aluminium-nickel multilayers, Acta Materialia, 49, 2001, pp. 1139-1151.
- [276] Yazar O., Ediz T., Ozturk T., Control of macrostructure in deformation processing of metal/metal laminates, Acta Materialia, 53, 2005, pp. 375-381.
- [277] Hokamoto K., Chiba A., Fujita M., Single-shot explosive welding technique for the fabrication of multilayered metal base composites: effect of welding parameters leading to optimum bonding condition, Composites Engineering, 5, 1995, pp. 1069-1079.
- [278] Barbee T.W., *Physics, Fabrication and Application of Multilayer Structures*, Plenum Press, New York 1988.
- [279] Rowe R.G., Skelly D.W., Larsen M., Heathcote J., Lucas G., Odette G.R., *High Temperature Silicides and Refractory Alloys*, MRS, Pittsburgh 1994.
- [280] Tench D., White J., Enhanced tensile strength for electrodeposited nickel-copper multilayer composites, Metallurgical Transactions A, 15, 1984, pp. 2039-2040.
- [281] Huang Q., Young D.P., Chan J.Y., Jiang J., Podlaha E.J., *Electrodeposition of FeCoNiCu/Cu compositionally modulated multilayers*, Journal of the Electrochemical Society, 149, 2002, pp. 349-354.
- [282] Huang Q., Young D.P., Podlaha E.J., *Magnetoresistance of electrodeposited FeCoNiCu/Cu multilayers*, Journal of Applied Physics, 94, 2003, pp. 1864-1867.
- [283] Ross C.A., *Electrodeposited multilayer thin films*, Annual Review of Materials Science, 24, 1994, pp. 159-188.

- [284] Wu M., Zhang J.J., Hunt W.H., Lewandowski J.J., Lavernia E.J., *Processing and Fabrication of Advanced Materials*, Part 4, TMS, Warrendale, 1995.
- [285] Lima C.R., Trevisan R.E., *Graded plasma spraying of premixed metalceramic powders* on metallic substrates, Journal of Thermal Spray Technology, 6, 1997, pp. 199-204.
- [286] Green W., Micunovic M., Mechanical Behaviour of Composites and Laminates, Springer, 1987.
- [287] Christensen R., *Mechanics of Composite Materials*, Wiley, New York 1990.
- [288] Gurvich M.R., Pipes R.B., *Strength size effect of laminated composites*, Composites Science and Technology, 55, 1995, pp. 93-105.
- [289] Mallick P.K., Composites Engineering Handbook, Marcel Dekker Inc., New York 1997.
- [290] Hoa S., Feng W., Hybrid Finite Element Method for Stress Analysis of Laminated Composites, Springer, 1998.
- [291] Meyers M., Chawla K., *Mechanical Behaviour of Materials*, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, New York 1998.
- [292] Berthelot J., Composite Materials, Mechanical Behaviour and Structural Analysis, Springer, 1999.
- [293] Altenbach H., Becker W., *Modern Trends in Composite Laminates Mechanics*, Springer, 2003.
- [294] Chou T.W., Materials Science end Technology, Structure and Properties of Composites, Vol. 13, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [295] Gibson R.F., Principles of Composite Material Mechanics, CRC Press, New York 2007.
- [296] Borisenko V.A., Bukhanovskii V.V., Grechanyuk N.I., Grechanyuk I.N., Mamuzic I., Osokin V.A., Rudnitskii N.P., *Temperature dependence of static mechanical properties* of an MDK-3 laminated composites, Strength of Materials, 37, 2005, pp. 416-421.
- [297] Grishaber R.B., Sergueeva A.V., Mishra R.S., Mukherjee A.K., *Laminated metal composites high temperature deformation behaviour*, Materials Science and Engineering A, 403, 2005, pp. 17-24.
- [298] Huang H., Spaepen F., *Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers*, Acta Materialia, 48, 2000, pp. 3261-3269.
- [299] Kokhanenko Y.V., Fesenko S.V., Influence of Young's moduli of a laminated composite with a periodic system of cracks on edge effects, International Applied Mechanics, 39, 2003, pp. 99-104.
- [300] Misra A., Zhang X., Hammon D., Hoagland R.G., *Work hardening in rolled nanolayered metallic composites*, Acta Materialia, 53, 2005, pp. 221-226.
- [301] Skorokhod V.V., Layered composites: structural classification, thermophysical and mechanical properties, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 42, 2003, pp. 437-446.
- [302] Winiarski B., Guz I., *Plane problem for layered composites with periodic array of interfacial cracks under compressive static loading*, International Journal of Fracture, 144, 2007, pp. 113-119.

- [303] Fingers R.T., Creep behaviour of thin laminates of iron-cobalt alloys for use in switched reluctance motors and generators, Ph.D. thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1998.
- [304] Wen S.P., Zeng F., Gao Y., Pan F., *Indentation creep behavior of nano-scale Ag/Co multilayers*, Scripta Materialia, 55, 2006, pp. 187-190.
- [305] Zhu X.Y., Luo J.T., Chen G., Zeng F., Pan F., Size dependence of creep behavior in nanoscale Cu/Co multilayer thin films, Journal of Alloys and Compounds, 506, 2010, pp. 434-440.
- [306] Brisset F., Valle R., Vassel A., Bowen P., *Effects of oxidation on the fatigue crack growth resistance and the interfacial properties of a Ti-MMC laminate composites*, Metallurgical and Materials Transactions A, 34, 2003, pp. 1705-1717.
- [307] Hassan H.A., Lewandowski J.J., Abd El-Latif M.H., Effect of lamination and changes in layer thickness on fatigue-crack propagation of lightweight laminated metal composites, Metallurgical and Materials Transactions A, 35, 2004, pp. 45-52.
- [308] Heathcote J., Odette G.R., Lucas G.E., Rowe R.G., Skelly D.W., On the micromechanics of low temperature strength and toughness of intermetallic/metallic microlaminate composites, Acta Materialia, 44, 1996, pp. 4289-4299.
- [309] Marouf B.T., Bagheri R., Mahmudi R., Role of interfacial fracture energy and laminate architecture on impact performance of aluminium laminates, Composites: Part A, 39, 2008, pp. 1685-1693.
- [310] Woodward R.L., Tracey S.R., Crouch I.G., *The response of homogeneous and laminated metallic sheet material to ballistic impact*, Journal de Physique III, 1, 1991, pp. 277-282.
- [311] He M.Y., Evans A.G., Hutchinson J.W., Interface cracking phenomena in constrained metal layers, Acta Materialia, 44, 1996, pp. 2963-2971.
- [312] Hoagland R.G., Kurtz R.J., Henager C.H., *Slip resistance of interfaces and the strength of metallic multilayer composites*, Scripta Materialia, 50, 2004, pp. 775-779.
- [313] Kim J.K., Yu T.X., Forming and failure behaviour of coated, laminated and sandwiched sheet metals: a review, Materials Processing Technology, 63, 1997, pp. 33-42.
- [314] Kucherov L., Ryvkin M., Interface crack in periodically layered bimaterial composite, International Journal of Fracture, 117, 2002, pp. 175-194.
- [315] Kundu C.K., Singha P.K., Post buckling analysis of laminated composite shells, Composite Structures, 78, 2007, pp. 316-324.
- [316] Li Y.P., Zhang G.P., Wang W., Tan J., Zhu S.J., On interface strengthening ability in metallic multilayers, Scripta Materialia, 57, 2007, pp. 117-120.
- [317] Liu L., Chua L.P., Ghista D.N., *Mesh-free radial basis function method for static, free vibration and buckling analysis of shear deformable composite laminates,* Composite Structures, 78, 2007, pp. 58-69.
- [318] Lou J., Ye F., Li M., Soboyejo W.O., *Ductile layer toughening of brittle intermetallic composites*, Journal of Materials Science, 37, 2002, pp. 3023-3034.

- [319] Muju S., Anderson P.M., Mendelsohn D.A., *Microcrack toughening in two-phase multilayered media*, Acta Materialia, 46, 1998, pp. 5385-5397.
- [320] Osman T.M., Lewandowski J.J., Lesuer D.R., The fracture resistance of layered DRA materials: influence of laminae thickness, Materials Science and Engineering A, 229, 1997, pp. 1-9.
- [321] Riddle R.A., Lesuer D.R., Syn C.K., Gogolewski R., Cunningham B., *Application of metal laminates to aircraft structures: prediction of penetration performance*, Finite Elements in Analysis and Design, 23, 1996, pp. 173-192.
- [322] Shariat B.A.S., Eslami M.R., Buckling of thick functionally graded plates under mechanical and thermal loads, Composite Structures, 78, 2007, pp. 433-439.
- [323] Shoykhet B., Grinfeld M.A., Hazzledine P.M., *Internal stresses and strains in coherent multilayers*, Acta Materialia, 46, 1998, pp. 3761-3766.
- [324] Sorensen B.F., Sarraute S., Jorgensen O., Horsewell A., *Thermally induced delamination of multilayers*, Acta Materialia, 46, 1998, pp. 2603-2615.
- [325] Thumma K.R., Beshers D.N., *Damping and acoustic harmonics in cracked laminated composites*, Metallurgical and Materials Transactions A, 26, 1995, pp. 2825-2831.
- [326] Tilbrook M.T., Reimanis I.E., Rozenburg K., Hoffman M., Effects of plastic yielding on crack propagation near ductile/brittle interfaces, Acta Materialia, 53, 2005, pp. 3935-3949.
- [327] Was G.S., Foecke T., *Deformation and fracture in microlaminates*, Thin Solid Films, 286, 1996, pp. 1-31.
- [328] Przybyłowicz K., Strukturalne aspekty odkształcania metali, WNT, Warszawa 2002.
- [329] Menezes S., Anderson D.P., *Wavelength-property correlation in electrodeposited ultrastructured Cu-Ni multilayers*, Journal of the Electrochemical Society, 137, 1990, pp. 440-444.
- [330] Adams D.P., Vill M., Tao J., Bilello J.C., Yalisove S.M., Controlling strength and toughness of multilayer films: A new multiscalar approach, Journal of Applied Physics, 74, 1993, pp. 1015-1021.
- [331] Bickerdike R.L., Clark D., Easterbrook J.N., Hughes G., Mair W.N., Partridge P.G., Ranson H.C., *Microstructures and tensile properties of vapor deposited aluminum alloys*, Part I, *Layered microstructures*, International Journal of Rapid Solidification, 1, 1985, pp. 305-325.
- [332] Snyder B.C., Wadsworth J., Sherby O.D., *Superplastic behaviour in ferrous laminated composites*, Acta Metallurgica, 32, 1984, pp. 919-932.
- [333] Blicharski M., Odkształcanie i pękanie, Wydawnictwo AGH, Kraków 2002.
- [334] Chawla K.K., Liaw P.K., Nucleation and propagation of fatigue cracks in Al-304 stainless steel laminate composite, Journal of Materials Science, 14, 1979, pp. 2143-2150.
- [335] Hoffman P.B., Gibeling J.C., *Near-threshold fatigue crack growth in aluminium composite laminates*, Scripta Metallurgica et Materialia, 32, 1995, pp. 901-906.

- [336] Ritchie R.O., *Mechanisms of fatigue crack-propagation in metals, ceramics and composites role of crack tip shielding*, Materials Science and Engineering A, 103, 1988, pp. 15-28.
- [337] Bonner B.P., Lesuer D.R., Syn C.K., Brown A.E., *Damping in multiphase inorganic materials*, ASM International, 1993, pp. 179-185.
- [338] Lesuer D.R., Syn C.K., Sherby O.D., Wadsworth J., Laminated metals composites fracture and ballistic impact behaviour, Proceedings of the 3rd Pacific RIM Conference on Advanced Materials and Processing, Honolulu 1998.
- [339] Aghdam M.M., Smith D.J., Pavier M.J., *Micromechanical modelling of layered systems containing titanium alloy and titanium MMC subjected to bending*, Materials Science and Technology, 16, 2000, pp. 848-852.
- [340] Ashbee K.H.G., On the propensity of laminates to delaminate, Journal of Materials Science, 43, 2008, pp. 6599-6603.
- [341] Biner S.B., A numerical analysis of failure characteristics of ductile layers in laminated composites, Journal of Materials Science, 33, 1998, pp. 3953-3963.
- [342] Biner S.B., *Mixed-mode fracture characteristics of a laminated metal matrix composite*, Journal of Materials Science, 36, 2001, pp. 2505-2510.
- [343] Biner S.B., Creep deformation and rupture behaviour of a laminated metal matrix composite, Journal of Materials Science, 37, 2002, pp. 3555-3558.
- [344] Buchholz F.G., Rikards R., Wang H., *Computational analysis of interlaminar fracture of laminated composites*, International Journal of Fracture, 86, 1997, pp. 37-57.
- [345] Cao H.C., Evans A.G., *On crack extension in ductile/brittle laminates*, Acta Metallurgica et Materialia, 39, 1991, pp. 2997-3005.
- [346] Chai H., Lawn B.R., *Cracking in brittle laminates from concentrated loads*, Acta Materialia, 50, 2002, pp. 2613-2625.
- [347] Fang L., Friedman L.H., Analytic treatment of metallic multilayer strength at all length scales: Influence of dislocation sources, Acta Materialia, 55, 2007, pp. 1505-1514.
- [348] Jha M., Charalambides P.G., A finite element analysis of fracture initiation in ductile/brittle periodically layered composites, International Journal of Fracture, 90, 1998, pp. 299-323.
- [349] Jinhua Y., Yiming F., Xianqiao W., Variational analysis of delamination growth for composite laminated cylindrical shells under circumferential concentrated load, Composites Science and Technology, 67, 2007, pp. 541-550.
- [350] Ladeveze P., Lubineau G., Violeau D., *A computational damage micromodel of laminated composites*, International Journal of Fracture, 137, 2006, pp. 139-150.
- [351] Mertins H., Lahann H.J., Orientation depend tensile deformation behaviour of twophase laminate composites: model analysis and finite element results, Acta Materialia, 44, 1996, pp. 977-989.
- [352] Pachajoa M.E., Frances M.K., Lee J.D., Stress and failure analysis of composite structures, Engineering Fracture Mechanics, 50, 1995, pp. 883-902.

- [353] Niezgoda T., Ochelski S., Barnat W., *Analiza pochłaniania energii uderzenia przez wybrane struktury kompozytowe*, Przegląd Mechaniczny, 9, 2006, s. 12-20.
- [354] Robbins J., Ding J., Gupta Y., *Load spreading and penetration resistance of layered structures a numerical study*, International Journal of Impact Engineering, 30, 2004, pp. 593-615.
- [355] Shen F., Lee K.H., Tay T.E., *Modelling delamination growth in laminated composites*, Composites Science and Technology, 61, 2001, pp. 1239-1251.
- [356] Dobrzański L., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, 2003.
- [357] Sieniawski J., Cyunczyk A., *Właściwości ciał stałych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 2009.
- [358] Sieniawski J., *Nickel and titanium alloys in aircraft turbine engines*, Advances in Manufacturing Science and Technology, 27, 2003, pp. 23-34.
- [359] Bylica A., Sieniawski J., Tytan i jego stopy, PWN, Warszawa 1985.
- [360] Lutjering G., Williams J.C., *Titanium*, Springer, New York 2003.
- [361] Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [362] Dobrzański L., Materiały metalowe, Stopy niklu i kobaltu, http://157.158.19.181/platforma//file.php/1/prezentacje/stopy%20niklu%20i%20 kobaltu.pdf
- [363] http://www.node81.tsi.net.pl/chemia
- [364] Murray J.L., *The Cu-Ti (Copper-Titanium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 4, 1983, pp. 81-95.
- [365] Laik A., Bhanumurthy K., Kale G.B., Kashyap B.P., *Diffusion characteristics in the Cu-Ti system*, International Journal of Materials Research, 6, 2012, pp. 661-672.
- [366] Anders E., Jarfors W., *The influence of carbon on the phases in the copper-titanium system and their precipitation*, Journal of Materials Science, 34, 1999, pp. 4533-4544.
- [367] Laughlin D.E., Cahn J.W., Spinodal decomposition in age hardening copper-titanium alloys, Acta Metallurgica, 23, 1975, pp. 329-339.
- [368] Williams J.C., Taggart R., Polonis D.H., *The morphology and substructure of Ti:Cu martensites*, Metallurgical Transactions, 1, 1970, pp. 2265-2270.
- [369] Sato T., Hukai S., Huang Y.C., *The Ms points of binary titanium alloys*, Journal of the Australian Institute of Metals, 5, 1960, pp. 149-153.
- [370] Giessen B.C., Szymanski D., *A metastable phase TiCu<sub>3</sub>(m)*, Journal of Applied Crystallography, 4, 1971, pp. 257-259.
- [371] Murty B.S., Mohan Rao M., Ranganathan S., *Differences in the glass forming ability of rapidly solidified and mechanically alloyed Ti-Ni-Cu alloys*, Materials Science and Engineering A, 196, 1995, pp. 237-241.
- [372] Baker H., Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook, Materials Park, 1992, p. 168.
- [373] Turchanin M.A., Agraval P.G., Nikolaenko I.Y., *Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system*, Journal of Phase Equilibria, 24, 2003, pp. 307-319.

[374]	Okamoto H., <i>Fe-Ti (iron-titanium</i> ), Journal of Phase Equilibria, 17, 1996, p. 369.
[375]	Aloman A., Batalu D., Cosmeleata G., Bololoi R., <i>Critical analysis of the Ti-Fe phase diagrams</i> , http://www.materia.ro/FACULTATE/STUDENT/ ARTICOLE/ 16.pdf
[376]	van Beek J.A., Kodentsov A.A., van Loo F.J., <i>Phase equilibria in the Cu-Fe-Ti system at 1123 K</i> , Journal of Alloys and Compounds, 217, 1995, pp. 97-103.
[377]	Raghavan V., <i>Cu-Fe-Ti (Copper-Iron-Titanium)</i> , Journal of Phase Equilibria, 23, 2002, pp. 172-174.
[378]	Klement W., Undercooling and phase transformations in Cu-Fe alloys, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 227, 1963, pp. 965-970.
[379]	Bachmaier A., Kerber M., Setman D., Pippan R., <i>The formation of supersaturated solid solutions in Fe-Cu alloys deformed by high-pressure torsion</i> , Acta Materialia, 60, 2012, pp. 860-871.
[380]	Qi M., Zhu M., Yang D.Z., On the supersaturated solid solution in the Fe-Cu binary system induced by high energy ball milling, Journal of Materials Science Letters, 13, 1994, pp. 966-968.
[381]	Ray R., Giessen B.C., Grant N.J., <i>The constitution of metastable titanium-rich Ti-Fe alloys: an order-disorder transition</i> , Metallurgical Transactions, 3, 1972, pp. 627-629.
[382]	Sumiyama K., Ezawa H., Nakamura Y., <i>Metastable Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub> alloys produced by vapor quenching</i> , Physica Status Solidi, 93, 1986, pp. 81-86.
[383]	Raghavan V., <i>Al-Ti (Aluminium-Titanium)</i> , Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 26, 2005, pp. 171-172.
[384]	Okamoto H., <i>Al-Ti (Aluminium-Titanium)</i> , Journal of Phase Equilibria, 14, 1993, pp. 120-121.
[385]	Batalu D., Cosmeleata G., Aloman A., <i>Critical analysis of the Ti-Al phase diagrams</i> , University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B, 68, 2006, pp. 77-90.
[386]	Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology. Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys IV/5, Springer, Berlin 1993.
[387]	Oehring M., Klassen T., Bormann R., <i>The formation of metastable Ti-Al solid solutions by mechanical alloying and ball milling</i> , Journal of Materials Research, 8, 1993, pp. 2819-2829.
[388]	Liu Y., Shi Q., Yang G., <i>Mechanism for metastable phase formation in undercooled Ti–Al peritectic alloys</i> , Materials Letters, 58, 2004, pp. 428-431.
[389]	Villars R., Calvert L.D., <i>Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases</i> , ASM International, Materials Park, Ohio 1991.
[390]	Okamoto H., <i>Al-Ni (aluminium-nickel)</i> , Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 25, 2004, p. 394.
[391]	Pasturel A., Colinet C., Paxton A.T., van Schlifgaarde M., <i>First-principles determination of the Ni-Al phase diagram</i> , Journal of Physics: Condensed Matter, 4, 1992, pp. 945-959.

- [392] Batalu D., Cosmeleata G., Aloman A., *Critical analysis of Al-Ni phase diagrams, Metalurgia International*, 11, 2006, pp. 36-45.
- [393] Tonejc, A., Rocak, D., Bonefacic, A., *Mechanical and structural properties of Al-Ni alloys rapidly quenched from the melt*, Acta Metallurgica, 19, 1971, pp. 311-316.
- [394] Chi N.V., Lap T.Q., Viet N.H, Cu N.M., Formation of metastable phases of the Ni-Al system by mechanical milling, Journal of Materials Online, 1, 2005, DOI: 10.2240/azojomo0133.
- [395] Cantor B., Cahn R.W., *Metastable alloy phases by co-sputtering*, Acta Metallurgica, 24, 1976, pp. 845-852.
- [396] Myagov V.G., Bykova L.E., Zharkov S.M., Bondarenko G.N., Formation of NiAl shape memory alloy thin films by a solid-state reaction, Solid State Phenomena, 138, 2008, pp. 377-384.
- [397] Hong S.J., Lee S., Yang H.Y., Lee H.M., Ko Y.K., Hong H.N., Soh H.S., Kim C.K., Yoon C.S., Ban K.S., Lee J.G., Effects of the dissolved oxygen in Ti films on Ti reactions in Cu/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si system upon annealing, Semiconductor Science and Technology, 19, 2004, pp. 1315-1321.
- [398] Apblett C., Muira D., Sullivan M., Ficalora P.J., *Reaction of Cu-Ti bilayer films in vacuum and hydrogen*, Journal of Applied Physics, 71, 1992, pp. 4925-4932.
- [399] Kundu S., Ghosh M., Laik A., Bhanumurthy K., Kale G.B., Chatterjee S., Diffusion bonding of commercially pure titanium to 304 stainless steel using copper interlayer, Materials Science and Engineering A, 407, 2005, pp. 154-160.
- [400] Eroglu M., Khan T., Orhan N., *Diffusion bonding between Ti-6Al-4V alloy and microduplex stainless steel with copper interlayer*, Materials Science and Technology, 18, 2002, pp. 68-72.
- [401] Folsom C.A., Zok F.W., Lange F.F., *Flexural properties of brittle multilayer materials: I Modeling*, Journal of the American Ceramic Society, 77, 1994, pp. 689-696.
- [402] Folsom C.A., Zok F.W., Lange F.F., *Flexural properties of brittle multilayer materials: II Experiments*, Journal of the American Ceramic Society, 77, 1994, pp. 2081-2087.
- [403] Yao W., Wu A., Zou G., Ren J., Formation processes of the bonding joint in Ti/Al diffusion bonding, Materials Science and Engineering A, 480, 2008, pp. 456-463.
- [404] Rawers J.C., Wrzesinski W.R., *Reaction-sintered hot-pressed TiAl*, Journal of Materials Science, 27, 1992, pp. 2877-2886.
- [405] Sikka V.K., Deevi S.C., Viswanathan S., Swindeman R.W., Santella M.L., Advances in processing of Ni<sub>3</sub>Al-based intermetallics and applications, Intermetallics, 8, 2000, pp. 1329-1337.
- [406] Huang W., Chang Y.A., A thermodynamic analysis of the Ni-Al system, Intermetallics, 6, 1998, pp. 487-498.
- [407] Róg G., Borchardt G., Wellen M., Loser W., Determination of the activities in the (Ni+Al) alloys in the temperature range 870 K to 920 K by a solid-state galvanic cell using a  $CaF_2$  electrolyte, The Journal of Chemical Thermodynamics, 35, 2003, pp. 261-268.

[408]	Pieraggi B., <i>Calculations of parabolic reaction rate constants</i> , Oxidation of Metals, 27, 1987, pp. 177-185.
[409]	Susan D.F., Misiolek W.Z., Marder A.R., <i>Reaction synthesis of Ni-Al-based particle composite coatings</i> , Metallurgical and Materials Transactions A, 32, 2001, pp. 379-390.
[410]	Misiolek W.Z., Steady state self-propagating high-temperature synthesis for high-temperature materials, TMS, Warrendale 1993.
[411]	Kernthaler H.P., Muhlbacher E.T., Rentenberger C., <i>The influence of the fault energies on the anomalous mechanical behaviour of Ni<sub>3</sub>Al alloys</i> , Acta Materialia, 44, 1996, pp. 547-560.
[412]	http://www.specialmetals.com/documents/Nickel.pdf

# KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH KOMPOZYTÓW WARSTWOWYCH O OSNOWIE METALOWEJ Z UDZIAŁEM FAZ MIĘDZYMETALICZNYCH

#### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań kompozytów warstwowych o osnowie tytanu z fazami międzymetalicznymi miedziowo-tytanowymi i aluminiowotytanowymi, niklu z fazami aluminiowo-niklowymi oraz żelaza z fazami potrójnego układu równowagi Ti-Cu-Fe. Stwierdzono, że analizy układów równowagi fazowej stopów oraz zapoznanie się z właściwościami poszczególnych faz, pozwalają odpowiednio dobrać parametry procesów wytwarzania kompozytów, które z kolei mają zasadniczy wpływ na właściwości mechaniczne omawianych materiałów. Prześledzono przemiany strukturalne zachodzące w podwyższonej temperaturze na styku reagujących metali oraz przeprowadzono identyfikację faz międzymetalicznych występujących w kompozytach. Przeanalizowano wpływ sposobu chłodzenia na powstającą strukturę oraz skład fazowy. Wykonano badania właściwości mechanicznych i szczegółowo prześledzono mechanizmy niszczenia kompozytów ze szczególnym uwzględnieniem sposobu propagacji pęknięć. Dowiedziono, że praktycznie przy każdym zestawieniu substratów można uzyskiwać kompozyty warstwowe charakteryzujące się unikatowymi właściwościami. Wykazano, że kompozyty takie mogą być wykorzystywane jako alternatywa dla ogólnodostępnych materiałów konstrukcyjnych.

## DESIGNING THE MECHANICAL PROPERTIES OF LAMINATED METAL-INTERMETALLICS COMPOSITES

#### Summary

This work summarises and details the research conducted on laminated titanium-intermetallics, nickel-intermetallics and iron-intermetallics composites. It was affirmed that profound analysis of phase diagrams permitted the parameters of processing to be well matched. Investigations were concerned with the progress of reactions and structural transformations at high temperature between reacting metals and the formed intermetallic compounds were identified in the reaction zones. Also the influence of the cooling rate on the microstructures and formed intermetallic phases was investigated. Tensile strength, flexural strength and impact toughness measurements were performed on the materials with different microstructures to establish their mechanical properties and fracture behaviour. Especially it was looked into the influence of the microstructure on the propagation of cracks. It was proved that almost all combinations of metals could be used to produce laminated metalintermetallic composites with unique properties. Therefore the laminated materials could be considered as an alternative to the commonly used structural materials.