

# dr inż. Damian Kalita

**Promotor:** dr hab. inż. Łukasz Rogal, prof. PAN

**Tytuł rozprawy:** Mikrostruktura, właściwości mechaniczne i efekt supersprężysty w stopach Ti-Nb-X wytwarzanych metalurgią proszków

**Tytuł rozprawy w języku angielskim:** Microstructure, mechanical properties and superelasticity in Ti-Nb-X alloys manufactured by powder metallurgy

**Słowa kluczowe:** stopy tytanu, stopy Ti-Nb, metalurgia proszków, wytwarzanie przyrostowe, druk 3D, supersprężystość, własności mechaniczne, mikrostruktura, przemiana martenzytyczna

**Keywords:** titanium alloys, Ti-Nb alloys, powder metallurgy, additive manufacturing, 3D printing, superelasticity, mechanical properties, microstructure, martensitic transformation

## Charakterystyka pracy w języku polskim

Stopy Ti-Nb-X (X=Mo, Ta) należą do zaawansowanej grupy materiałów konstrukcyjnych i funkcjonalnych. Wykazują efekt supersprężystości oraz posiadają wysoką odporność korozyjną, co niewątpliwie poszerza zakres ich stosowalności głównie jako implanty. Obecne trendy w technologii wytwarzania stopów tytanu koncentrują się na zastosowaniu metalurgii proszków oraz technik przyrostowych. Te innowacyjne metody oferują szerokie możliwości w otrzymywaniu elementów o skomplikowanej geometrii, których uzyskanie z zastosowaniem konwencjonalnych technik takich jak odlewanie, przeróbka plastyczna i późniejsze procesy obróbki skrawaniem często jest trudne lub nawet niemożliwe. Dane literaturowe wskazują jednak, że stopy  $\beta$ -Ti wytwarzane metodami proszkowymi posiadają podwyższoną wytrzymałość, ale obniżoną plastyczność i własności superelastyczne, w stosunku do tych wytwarzanych konwencjonalnymi metodami. Dlatego, celem niniejszej rozprawy było opracowanie technologii wytwarzania stopów Ti-Nb-X (X=Ta, Mo), wykazujących optymalną kombinację wytrzymałości, plastyczności i superelastyczności przy użyciu różnych metod proszkowych – klasycznej metalurgii proszków oraz nowo opracowanej technologii druku 3D.

Pierwsze podejście zakładało zastosowanie procesu mechanicznej syntezy w celu wytworzenia szeregu proszków o różnej zawartości pierwiastków stopowych, które następnie zostały skonsolidowane z zastosowaniem dwóch różnych metod: (i) spiekanie impulsowo plazmowe oraz (ii) prasowanie na gorąco. Drugą metodą wytwarzania była technika przyrostowa LENS (z ang. Laser Engineered Net Shaping), w której dzięki zastosowaniu sferycznych proszków czystych metali uzyskano próbki o różnym składzie chemicznym. Otrzymane materiały były następnie charakteryzowane z wykorzystaniem szeregu technik badawczych. Obserwacje mikrostrukturalne prowadzono z zastosowaniem mikroskopii optycznej oraz skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Ponadto skład fazowy materiałów analizowano z zastosowaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej. Temperatury przemiany martenzytycznej wyznaczono poprzez zastosowanie skaningowej kalorymetrii różnicowej. Z kolei stężenie tlenu w otrzymanych materiałach mierzono metodą IGF (z ang. inert gas fusion). Własności mechaniczne, a także superelastyczne analizowano w testach ściskania. Mechanizmy

deformacji w badanych materiałach analizowano z wykorzystaniem dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych.

Opracowane doświadczalnie warunki mechanicznej syntezy pozwoliły na uzyskanie proszków charakteryzujących się jednym z najniższych zanieczyszczeń tlenem jakie podaje literatura. Obie zastosowane metody spiekania umożliwiły wytworzenie materiałów o bardzo wysokiej gęstości względnej powyżej 99,5%. Mikrostruktura spiekanych stopów składała się z ziaren fazy  $\beta$ , wydzieleni fazy  $\alpha$  występujących na granicach tych ziaren oraz obszarów wzbogaconych w Nb. W celu poprawy jednorodności otrzymanych materiałów zastosowano dodatkowe wyżarzanie w temperaturze 1250°C przez okres 24 godzin. Pozwoliło to na rozpuszczenie obszarów bogatych w Nb, jak również fazy  $\alpha$ , jednak doprowadziło do utworzenia się wydzieleni węgla TiC występującego wewnątrz ziaren, jak również na ich granicach. Jego powstanie związane było z rozpuszczeniem się w osnowie węgla WC, który zaobserwowano w mielonych proszkach, a którego występowanie związane było z wykorzystaniem reaktora oraz kul mielących wykonanych ze spiekane węgla. Z kolei mikrostruktura materiałów otrzymanych metodą LENS składała się z kolumnowych, wydłużonych w kierunku osadzania, ziaren fazy  $\beta$ . Ich wysokość sięgała nawet kilku milimetrów, co związane było z procesem wzrostu epitaksjalnego. Jednak w mikrostrukturze tych materiałów zaobserwowano częściowo stopione cząstki proszku Nb, występujące głównie na granicach kolejnych warstw. W celu zwiększenia ich jednorodności również zastosowano dodatkowe wyżarzanie, w warunkach opracowanych dla stopów spiekanych.

Nieliniowe zmiany wartości granicy plastyczności wraz ze stężeniem Nb, obserwowane dla badanych materiałów, powiązano z występującymi w nich mechanizmami deformacji. Znaczący spadek granicy plastyczności obserwowany dla spiekane stopu Ti-20Nb (at.%) oraz Ti-23Nb otrzymanego w procesie LENS, związany był ze zmianą przeważającego mechanizmu z indukowanej naprężeniem przemiany martenzytycznej ( $\beta \rightarrow \alpha''$ ) na bliźniakowanie. Z drugiej strony, za wzrost wartości granicy plastyczności w przypadku spiekane stopu Ti-26Nb oraz wytworzonego przyrostowo Ti-31Nb odpowiedzialne było pojawienie się mechanizmu poślizgu. Pomimo, że obserwowana w literaturze plastyczność stopów  $\beta$ -Ti wytworzonych metodami metalurgii proszków jest niska, w tym przypadku stopy posiadały ją na umiarkowanym poziomie nie mniejszym niż 17% (przy ścisaniu).

Zjawisko superelastyczności zostało zaobserwowane w spiekanych stopach Ti-Nb zawierających 14 at.%. Cechowały się one odwracalnym odkształceniem wynoszącym 2,0% i 2,1% odpowiednio dla stopu spiekane metodą prasowania na gorąco oraz spiekane impulsowo plazmowego. Niestety efekt zastąpienia Nb przez Mo oraz Ta w przypadku wytworzonych materiałów był niższy niż ma to miejsce w przypadku stopów wytwarzanych konwencjonalnie. Materiały posiadały podobne własności mechaniczne, a różnice wynikały tylko z nieznacznie wyższych wartości odwracalnego odkształcenia. Najwyższą jego wartość dla spiekanych stopów, wynoszącą 2,2%, odnotowano dla Ti-8Nb-2Mo. W przypadku materiałów wytwarzanych przyrostowo najlepsze własności superelastyczne wykazywał stop Ti-19Nb, dla którego zaobserwowano 3,0% odkształcenia odwracalnego przy granicy plastyczności wynoszącej 669 MPa. Warto zaznaczyć, że zjawisko superelastyczności w wytwarzanych przyrostowo stopach  $\beta$ -Ti nie było jak dotąd opisane w literaturze.

Wyniki uzyskane w ramach niniejszej pracy wskazują na konieczność obniżenia zawartości pierwiastków stabilizujących fazę  $\beta$  w celu uzyskania materiałów wykazujących zjawisko superelastyczności metodami metalurgii proszków. Jest to związane z podwyższoną zawartością pierwiastków międzywęzłowych, które silnie wpływają na stabilność fazy  $\beta$ , a tym

samym na temperaturę przemiany martenzytycznej. Jest to również prawdziwe dla innych mechanizmów deformacji, gdyż zarówno bliźniakowanie jak i poślizg zaobserwowano przy niższej zawartości pierwiastków stopowych niż ma to miejsce w materiałach wytwarzanych konwencjonalnie.

### **The abstract of the thesis (in English)**

The  $\beta$ -phase Ti-Nb-X (X=Mo, Ta) alloys belong to an advanced group of structural and functional materials. They exhibit superelastic phenomenon and high corrosion resistance what make them promising candidates for the application in medicine as implants. The recent trends in the manufacturing technology of titanium alloys focus on the use of powder metallurgy as well as additive manufacturing. Those innovative methods offer great opportunities for the fabrication of components with complex geometries difficult or even impossible to obtain using the conventional subtractive techniques. However, the literature data indicate that the  $\beta$ -Ti alloys fabricated by the powder metallurgy and the additive manufacturing exhibit the higher strength but lower plasticity and deteriorated superelasticity in comparison to the conventionally fabricated materials. Therefore, the aim of the presented dissertation was to develop a fabrication technology of Ti-Nb-X (X=Ta, Mo) alloys exhibiting the optimal combination of strength, plasticity, and superelasticity using various powder processing methods – classical powder metallurgy and recently developed additive manufacturing.

The first approach assumed the use of mechanical alloying (MA) in order to prepare the series of powders, varied in chemical composition, and their sintering by two different methods: (i) spark plasma sintering (SPS) and (ii) hot pressing (HP). In the latter, the samples were fabricated using a Laser Engineered Net Shaping (LENS) AM method from the elemental Ti and Nb powders. The prepared materials were subjected to detailed investigation by means of several techniques. The microstructural observations were performed using optical microscopy as well as scanning and transmission electron microscopy. Phase composition of the alloys was investigated using X-ray diffraction. Transformation temperatures were studied by differential scanning calorimetry. The oxygen concentration in the materials was measured by use of the inert gas fusion technique. The mechanical and superelastic properties were analysed with the application of compressive tests. The deformation mechanisms that occurred in the materials were studied by the use of electron backscatter diffraction and in-situ deformation observations.

The developed MA conditions allowed to perform the synthesis without any process control agent, while avoiding the extensive cold welding, resulting in the powders with one of lowest oxygen contamination in the literature. Both applied sintering techniques resulted in a very high relative density of the compacts above 99.5%. The microstructure of the as-sintered materials consists of  $\beta$ -phase grains, precipitates of  $\alpha$ -phase appearing at the grain boundaries and the Nb-rich areas. In order to increase the chemical homogeneity of the alloys an additional annealing at 1250°C for 24h was proposed. This resulted in the disappearance of the  $\alpha$ -phase and of the regions enriched in Nb, giving humongous distribution of this element in the matrix. On the other hand, the formation of TiC carbides on the grain boundaries as well as inside them was observed. This resulted from the dissolution of WC carbides derived from the abrasion of the cemented tungsten carbide milling equipment used during the MA. On the other hand, the microstructure of LENS-fabricated materials consist of columnar, elongated into built direction grains with a height of up to a few mm. Their morphology resulted from the epitaxial grain growth mechanism. However, partially melted Nb particles may be also observed at the interfaces of the following layers. Therefore, the heat-treatment similar to that applied for as-sintered alloys was used in order to enhance the homogeneity of the samples.

The nonlinear changes in the yield strength (YS) of the investigated alloys, fabricated by the use of the both of the approaches, was related to the different deformation observed for them. The significant drop in the YS for the sintered Ti-20Nb and Ti-23Nb alloy prepared by the LENS was associated with the change from the stress-induced martensitic transformation (SIMT) mechanism to twinning. On the other hand the high YS for the sintered Ti-26Nb and LENS-fabricated Ti-31Nb alloys was related to the slip mechanism. Although the plasticity of the  $\beta$ -Ti alloys prepared by the PM route is typically low in this case all alloys possessed moderate ductility of above 17% (in compression).

The superelasticity was observed in the sintered materials when the concentration of Nb was reduced to 14 at.%. The recoverable strain of 2.0% and 2.1% was observed for the Ti-14Nb alloy sintered by the HP and the SPS, respectively. Unfortunately, the effect of the substitution of Nb by Ta and Mo was not as pronounced as that for the conventional materials, since the mechanical properties of the alloys were similar, and only a slight increase in superelasticity was observed. The maximum recoverable strain of 2.2% was observed for Ti-8Nb-2Mo. On the other hand, the superelastic effect was observed in Ti-19Nb fabricated by the LENS. The alloy exhibited a high recoverable strain of 3.0% and a YS of 669 MPa. It is worth mentioning that the superelasticity of the AM-fabricated  $\beta$ -Ti alloys was not reported in the literature so far.

The results obtained in the frame of the presented work show that in order to prepare the superelastic  $\beta$ -Ti alloys by the PM route, the concentration of  $\beta$ -stabilizers has to be reduced in comparison to the conventionally fabricated alloys. This is associated with the elevated level of the interstitial elements, which strongly affects the  $\beta$ -phase stability and transformation temperatures. This is also true for the other deformation mechanisms, since both the twinning and slip were observed in the investigated materials at a lower Nb content in comparison to the conventionally prepared alloys.

#### **Publikacje z zakresu pracy:**

1. D. Kalita, Ł. Rogal, T. Czeppe, A. Wójcik, A. Kolano-Burian, P. Zackiewicz, B. Kania, J. Dutkiewicz, Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Nb Alloys Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29, 1445-1452
2. D. Kalita, Ł. Rogal, P. Bobrowski, T. Durejko, T. Czujko, A. Antolak-Dudka, E. Cesari, J. Dutkiewicz, Superelastic behavior of Ti-Nb alloys obtained by the Laser Engineered Net Shaping (LENS) technique, *Materials*, 2020, 13(12), 2827
3. D. Kalita, Ł. Rogal, K. Berent, A. Góral, J. Dutkiewicz, Effect of Mo and Ta on the mechanical and superelastic properties of Ti-14Nb alloy prepared by mechanical alloying and spark-plasma sintering, *Materials*, 2021, 14(10), 2619