



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



# Symposium „Inżynieria materiałowa dla przemysłu”

## Kwazikrystaliczne stopy Al-Mn-Fe otrzymywane za pomocą metody szybkiej krystalizacji - struktura i własności

Katarzyna Stan

Promotor: Lidia Lityńska-Dobrzyńska, prof. PAN  
Promotor pomocniczy: dr Joanna Wojewoda-Budka

• Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

# Plan

## ● Wstęp

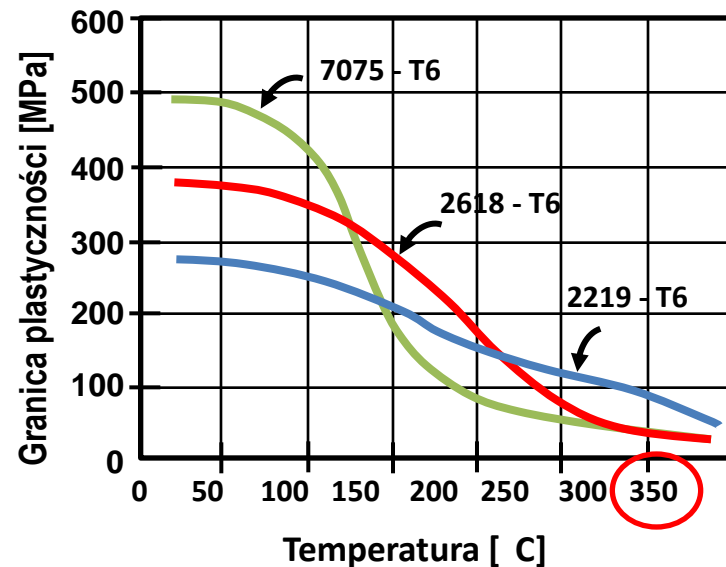
- Motywacja i cel pracy
- Wprowadzenie do zagadnienia

## ● Badania własne

- Wybór stopów
- Metoda otrzymywania
- Przykładowe wyniki
- Możliwe zastosowania

# Stopy aluminium

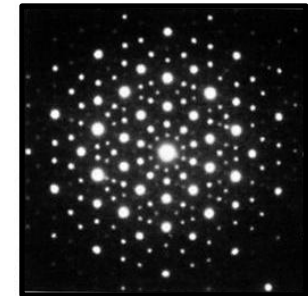
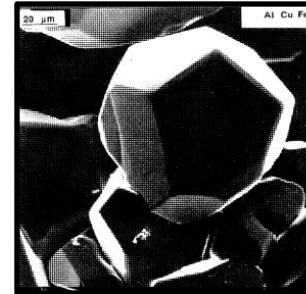
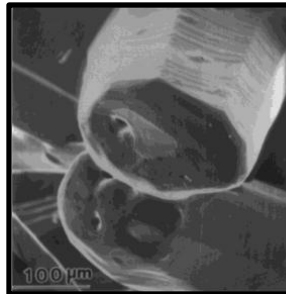
- Dobry stosunek wytrzymałości do gęstości
- Niska wytrzymałość w podwyższonej temperaturze



Umowna granica plastyczności dla stopów aluminium po wygrzewaniu przez 1000 godzin w temperaturach pomiędzy 0 a 350 °C

**Cel: opracowanie stopów aluminium o wysokiej wytrzymałości zdolnych do pracy w podwyższonej temperaturze**

# Kwazikryształy



## Własności mechaniczne



Wysoka twardość (HV 8-10 GPa) w temperaturze do 600 K



Wysoki moduł elastyczności (100 -200 GPa)

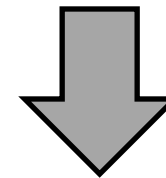


Niski współczynnik tarcia



Kruchość  $T < 0.8T_m$

Faza umacniająca



Stopy umacniane kwazikryształami

# Wykorzystanie kwazikryształów w stopach



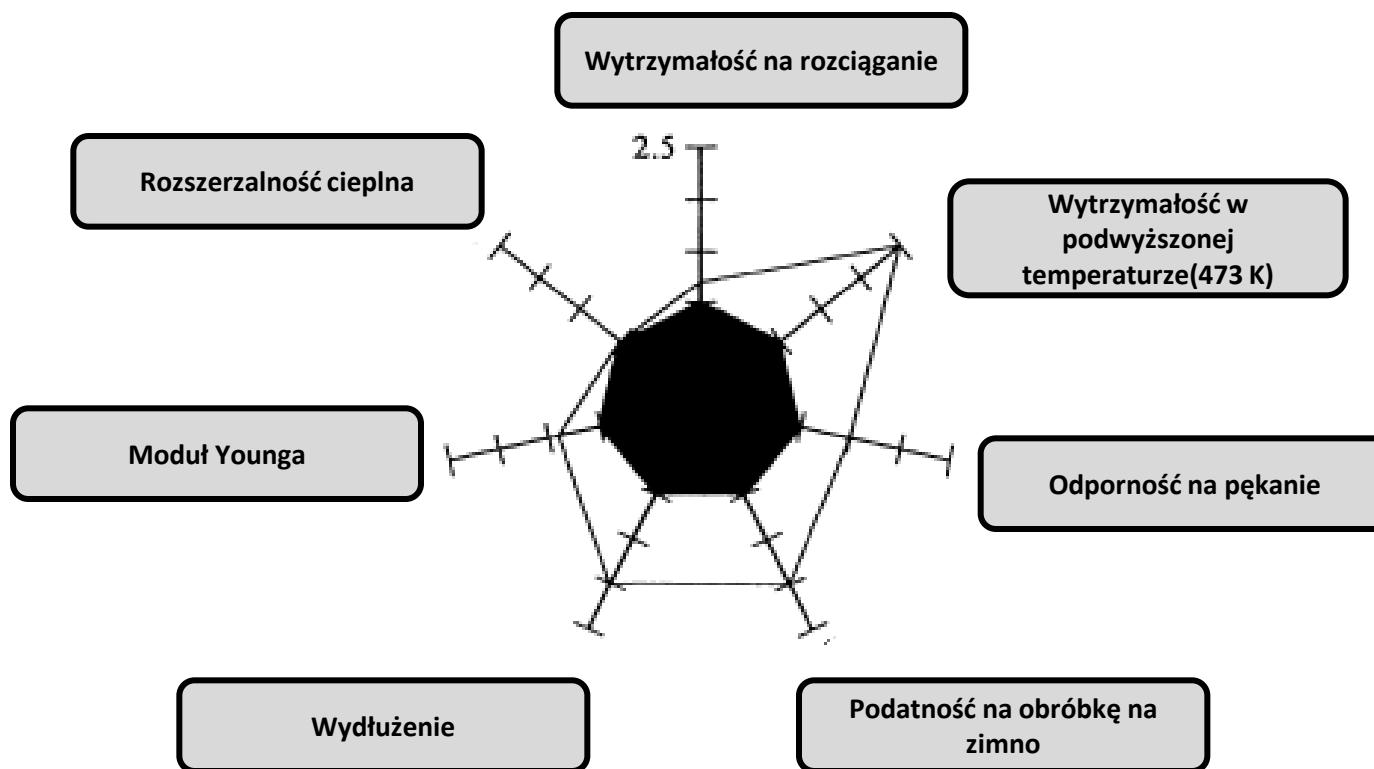
**Stale**  
**Stopy aluminium**  
**Stopy magnezu**

Rys. 1 Pierwsze zastosowanie kwazikryształów, stal Sandvik Nanoflex™  
Źródło: [http://www.nanonordic.com/extra/news/?module\\_instance=2&id=158](http://www.nanonordic.com/extra/news/?module_instance=2&id=158)

Stal typu TRIP (Transformation Induced Plasticity)

Element	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	Al	Mn	Si	C+N
Wt-%	12,0	9,0	4,0	2,0	0,9	0,4	0,3	≤0,5	≤0,05

# Właściwości mechaniczne stopów aluminium umacnianych cząstkami kwazikrystalicznymi



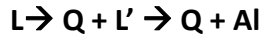
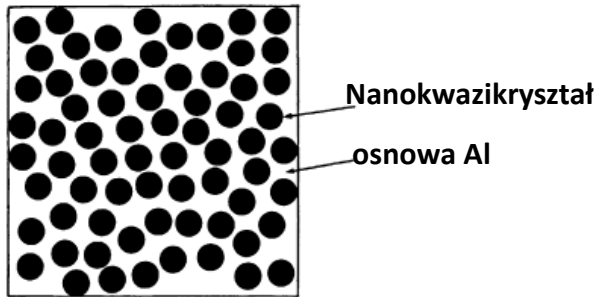
7075-T6



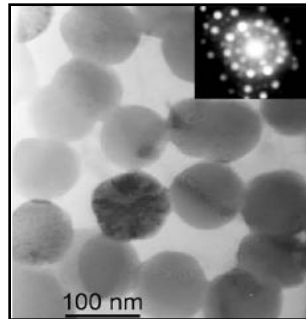
Nanokwazikrystaliczny stop Al

# Stopy aluminium umacniane cząstkami kwazikrystalicznymi

A. Inoue; *Journal of Light Metals*; 2001

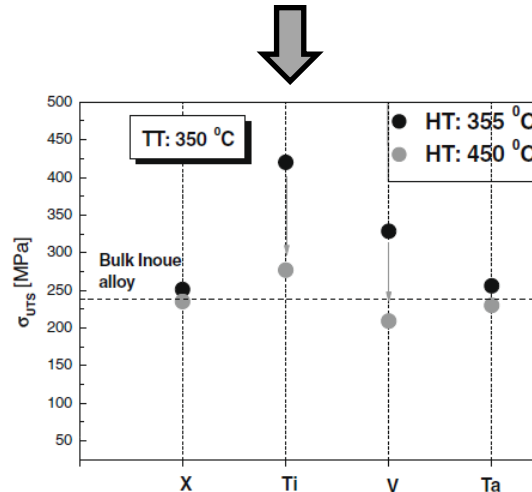


Al-Fe-Cr



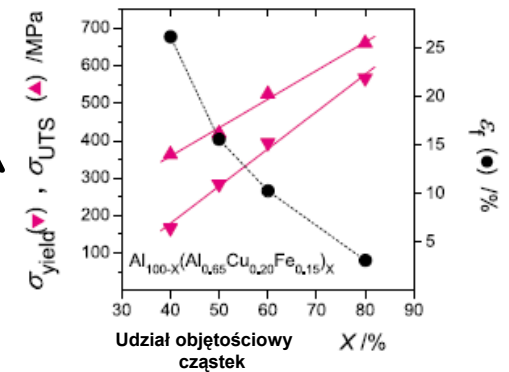
Taśma po odlaniu

Galano et al. *Acta Materialia* 57 (2009)



Wytrzymałość na rozciąganie w podwyższonej temperatury dla stopu Al-Fe-Cr w zależności od użytych dodatków stopowych

F. Schurack; *Philosophical Magazine*, 2003, vol. 83,



Własności stopu w zależności od udział objętościowy cząstek kwazikrystalicznych

## Stopy aluminium do pracy w podwyższonej temperaturze - zastosowanie

- Tłok silnika spalinowego, elektrycznego, diesla
- Głowice cylindrów w motocyklach
- Obudowa przekładni
- Części silników motocyklowych
- Inne części strukturalne wystawione na działanie podwyższonej temperatury



Istotne parametry stopów do wymienionych zastosowań:

**dobra wytrzymałość, twardość i odporność na ścieranie w podwyższonej temperaturze, niska rozszerzalność cieplna**

	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]			
Temperatura [ C ]	AlSi12CuMgNi	AlSi18CuMgNi	AlSi12Cu4Ni2Mg	Al-Fe-Cr umacniany kwazikryształami
20	200-250	180-230	210-290	500-700
300	80-100	90-130	100-120	250-420 (temp. 350 C)



# Stopy aluminium umacniane cząstkami kwazikrystalicznymi

Stopy Al-TM (Al- metal przejściowy)

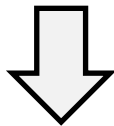
Niska rozpuszczalność metali przejściowych w aluminium

Tworzenie się kruchych faz międzymetalicznych

Trudności w zastosowaniu odlewania konwencjonalnego

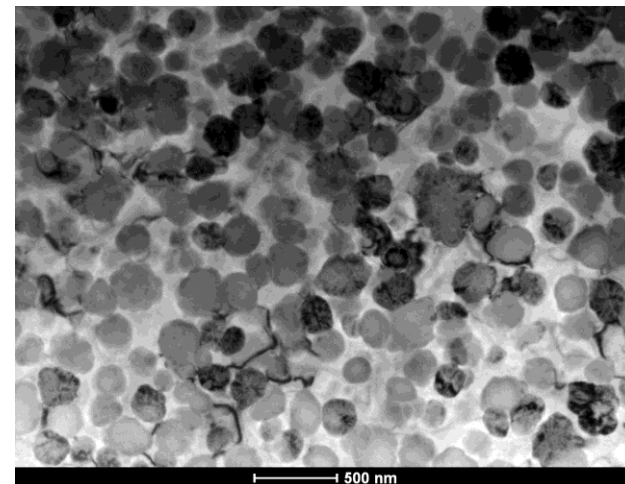
Jednocześnie niska dyfuzyjność pierwiastków w aluminium (stabilność powstałych faz )

Szybkie krzepnięcie – stopy Al-TM



Podwyższona rozpuszczalność dodatków w stopie

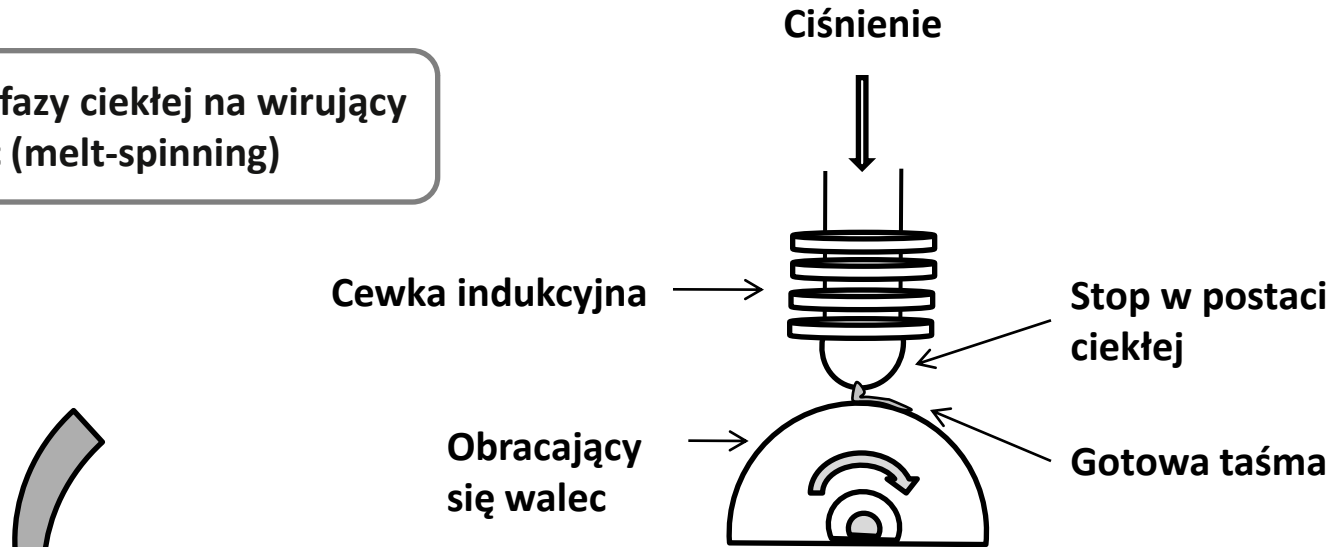
W strukturze stopu tworzą się fazy metastabilne – w tym fazy o budowie kwazikrystalicznej



# **Badania własne**

# Metoda otrzymywania

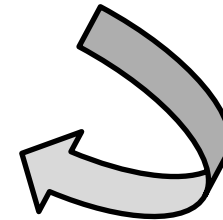
Odlewanie z fazy ciekłej na wirujący walec (melt-spinning)



Duże przechłodzenie osiągnięte podczas procesu skutkuje tworzeniem się metastabilnych faz → kwazikryształy

Skład stopu:

Al  $\approx$  90% + dodatek metali przejściowych



# Wybór stopów

hydrogen 1 <b>H</b> 1.0079																		helium 2 <b>He</b> 4.0026					
lithium 3 <b>Li</b> 6.941	beryllium 4 <b>Be</b> 9.0122																	boron 5 <b>B</b> 10.811	carbon 6 <b>C</b> 12.011	nitrogen 7 <b>N</b> 14.007	oxygen 8 <b>O</b> 15.999	fluorine 9 <b>F</b> 18.998	neon 10 <b>Ne</b> 20.180
sodium 11 <b>Na</b> 22.990	magnesium 12 <b>Mg</b> 24.305																	aluminium 13 <b>Al</b> 26.982	silicon 14 <b>Si</b> 28.086	phosphorus 15 <b>P</b> 30.974	sulfur 16 <b>S</b> 32.065	chlorine 17 <b>Cl</b> 35.453	argon 18 <b>Ar</b> 39.948
potassium 19 <b>K</b> 39.098	calcium 20 <b>Ca</b> 40.078	scandium 21 <b>Sc</b> 44.956	titanium 22 <b>Ti</b> 47.867	vanadium 23 <b>V</b> 50.942	chromium 24 <b>Cr</b> 51.996	manganese 25 <b>Mn</b> 54.938	iron 26 <b>Fe</b> 55.845	cobalt 27 <b>Co</b> 58.933	nickel 28 <b>Ni</b> 58.693	copper 29 <b>Cu</b> 63.546	zinc 30 <b>Zn</b> 65.39	gallium 31 <b>Ga</b> 69.723	germanium 32 <b>Ge</b> 72.61	arsenic 33 <b>As</b> 74.922	selenium 34 <b>Se</b> 78.96	bromine 35 <b>Br</b> 79.904	krypton 36 <b>Kr</b> 83.80						
rubidium 37 <b>Rb</b> 85.468	strontium 38 <b>Sr</b> 87.62	yttrium 39 <b>Y</b> 88.906	zirconium 40 <b>Zr</b> 91.224	niobium 41 <b>Nb</b> 92.906	molybdenum 42 <b>Mo</b> 95.94	technetium 43 <b>Tc</b> [98]	ruthenium 44 <b>Ru</b> 101.07	rhodium 45 <b>Rh</b> 102.91	palladium 46 <b>Pd</b> 106.42	silver 47 <b>Ag</b> 107.87	cadmium 48 <b>Cd</b> 112.41	indium 49 <b>In</b> 114.82	tin 50 <b>Sn</b> 118.71	antimony 51 <b>Sb</b> 121.76	tellurium 52 <b>Te</b> 127.60	iodine 53 <b>I</b> 126.90	xenon 54 <b>Xe</b> 131.29						
caesium 55 <b>Cs</b> 132.91	barium 56 <b>Ba</b> 137.33	57-70 *	lutetium 71 <b>Lu</b> 174.97	hafnium 72 <b>Hf</b> 178.49	tantalum 73 <b>Ta</b> 180.95	tungsten 74 <b>W</b> 183.84	rhenium 75 <b>Re</b> 186.21	osmium 76 <b>Os</b> 190.23	iridium 77 <b>Ir</b> 192.22	platinum 78 <b>Pt</b> 195.08	gold 79 <b>Au</b> 196.97	mercury 80 <b>Hg</b> 200.59	thallium 81 <b>Tl</b> 204.38	lead 82 <b>Pb</b> 207.2	bismuth 83 <b>Bi</b> 208.98	polonium 84 <b>Po</b> [209]	astatine 85 <b>At</b> [210]	radon 86 <b>Rn</b> [222]					
francium 87 <b>Fr</b> [223]	radium 88 <b>Ra</b> [226]	89-102 * *	lawrencium 103 <b>Lr</b> [262]	rutherfordium 104 <b>Rf</b> [261]	dubnium 105 <b>Db</b> [262]	seaborgium 106 <b>Sg</b> [266]	bohrium 107 <b>Bh</b> [264]	hassium 108 <b>Hs</b> [269]	meitnerium 109 <b>Mt</b> [268]	ununnium 110 <b>Uun</b> [271]	ununium 111 <b>Uuu</b> [272]	unubium 112 <b>Uub</b> [277]		ununquadium 114 <b>Uuq</b> [289]									

Lantanowce

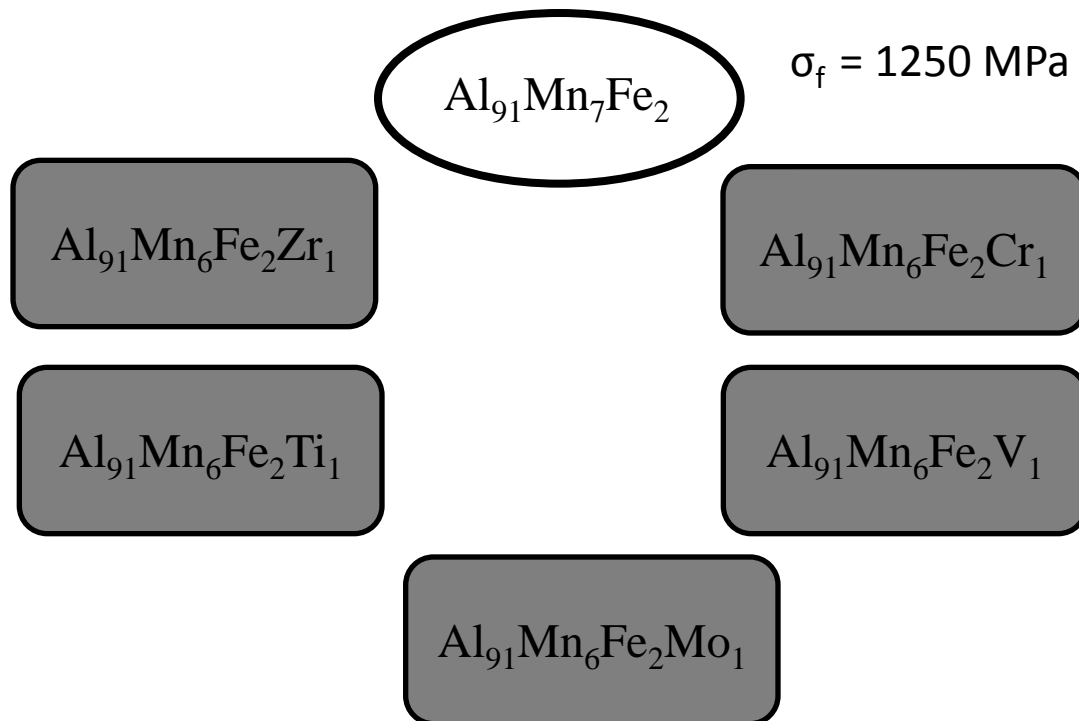
Aktynowce

lanthanum 57 <b>La</b> 138.91	cerium 58 <b>Ce</b> 140.12	praseodymium 59 <b>Pr</b> 140.91	neodymium 60 <b>Nd</b> 144.24	promethium 61 <b>Pm</b> [145]	samarium 62 <b>Sm</b> 150.36	europium 63 <b>Eu</b> 151.96	gadolinium 64 <b>Gd</b> 157.25	terbium 65 <b>Tb</b> 158.93	dysprosium 66 <b>Dy</b> 162.50	holmium 67 <b>Ho</b> 164.93	erbium 68 <b>Er</b> 167.26	thulium 69 <b>Tm</b> 168.93	ytterbium 70 <b>Yb</b> 173.04
actinium 89 <b>Ac</b> [227]	thorium 90 <b>Th</b> 232.04	protactinium 91 <b>Pa</b> 231.04	uranium 92 <b>U</b> 238.03	neptunium 93 <b>Np</b> [237]	plutonium 94 <b>Pu</b> [244]	americium 95 <b>Am</b> [243]	curium 96 <b>Cm</b> [247]	berkelium 97 <b>Bk</b> [247]	californium 98 <b>Cf</b> [251]	einsteinium 99 <b>Es</b> [252]	fermium 100 <b>Fm</b> [257]	mendeleevium 101 <b>Md</b> [258]	nobelium 102 <b>No</b> [259]

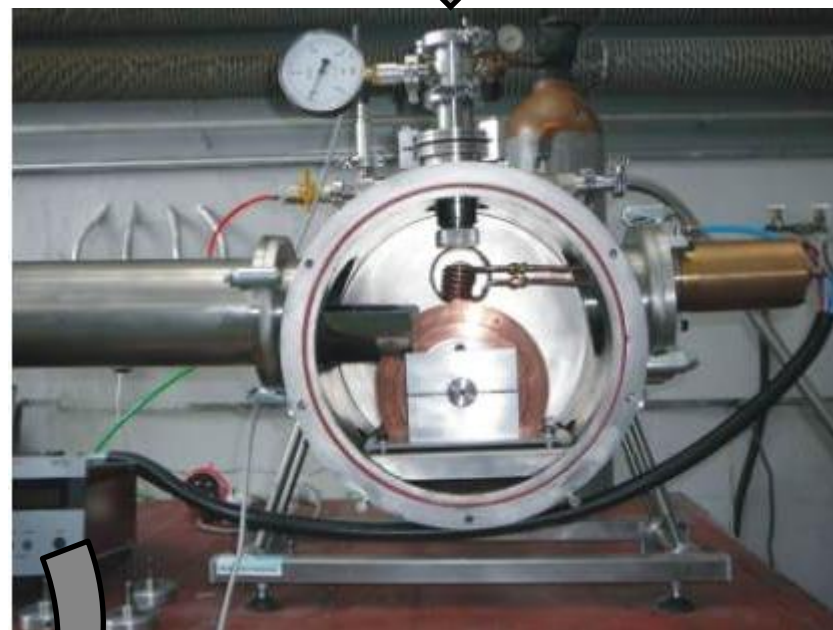
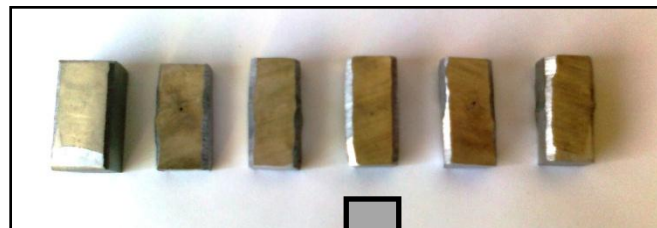
Al-Mn-Fe-X

$$\sigma_f = 1250 \text{ MPa}$$

## Przykładowe składy stopów

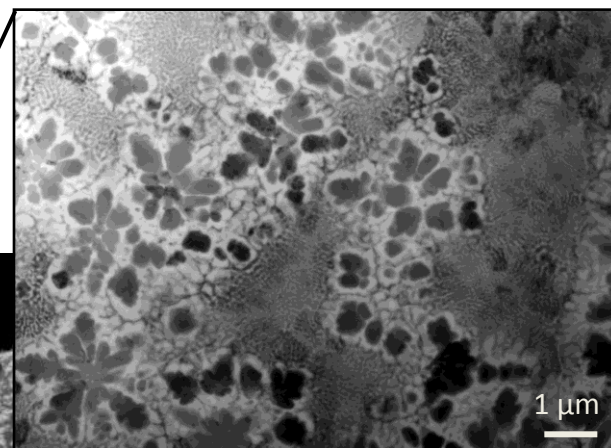
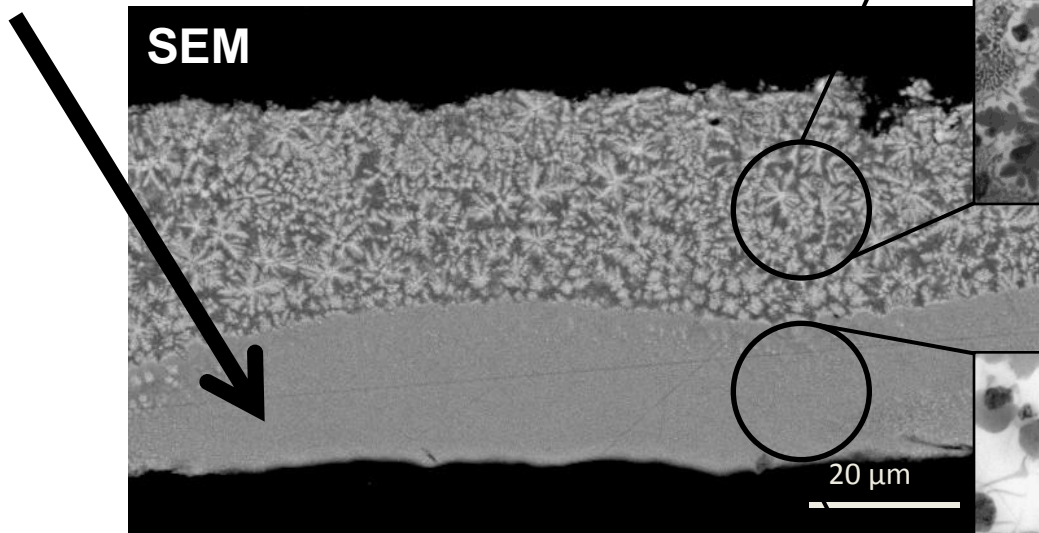


**Przygotowanie taśm**

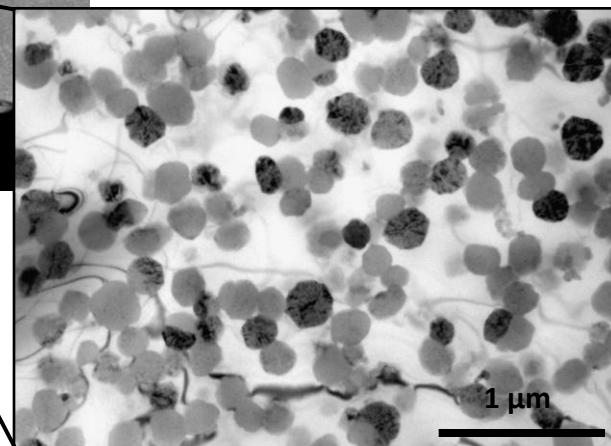


# Obserwacje mikrostruktury wytworzonych taśm za pomocą Skaningowej i Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej

Struktura taśmy od strony walca



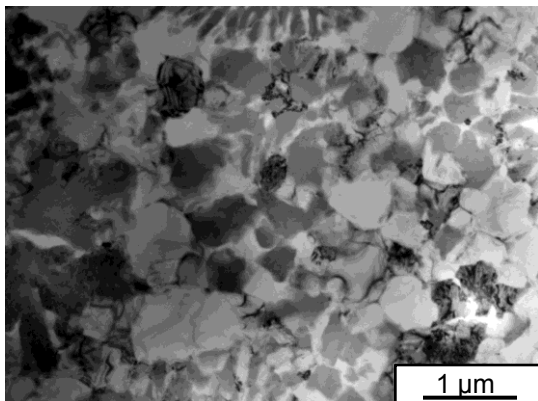
**TEM**



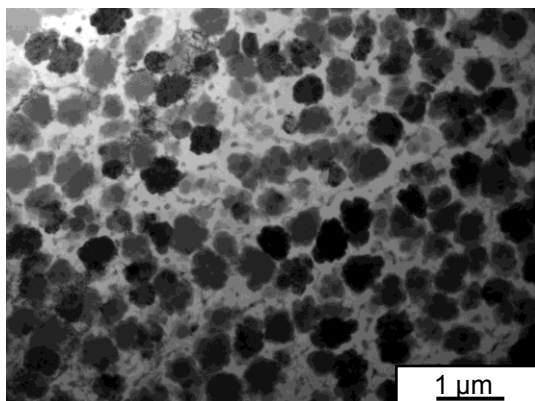
Przekrój poprzeczny wytworzonej taśmy

# Obserwacje struktury stopów za pomocą Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej

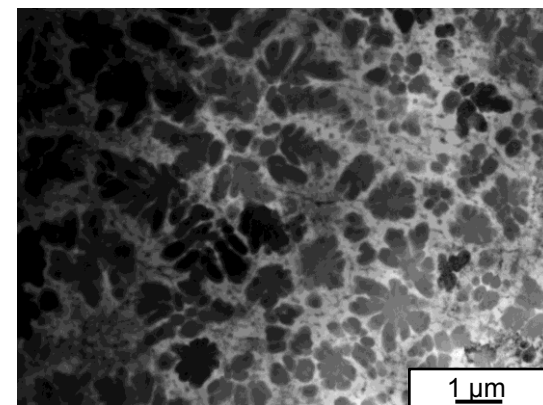
Zr



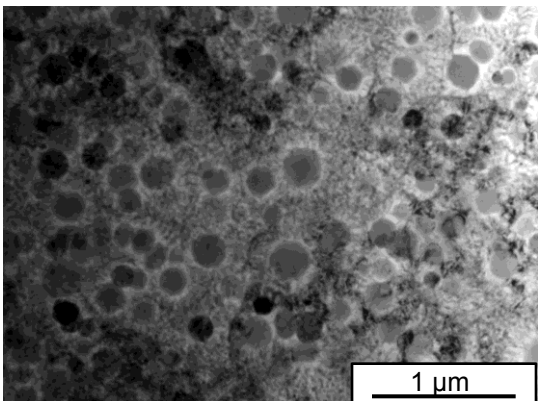
Cr



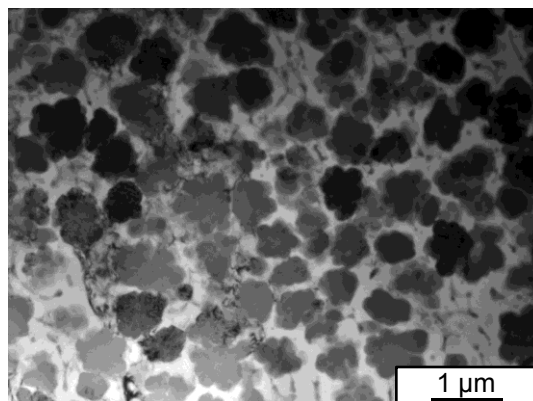
Mo



Ti

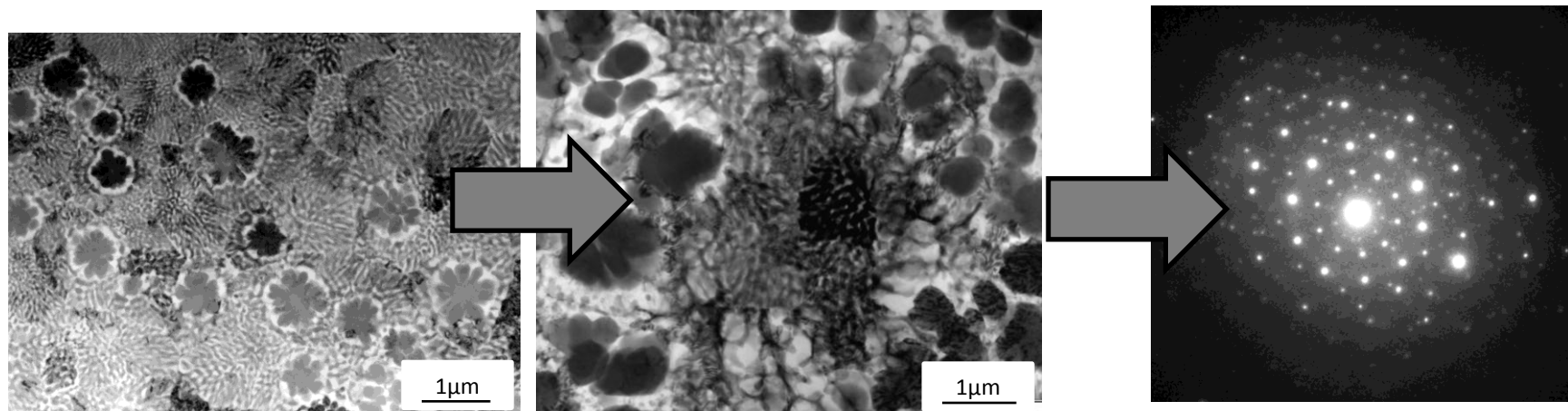
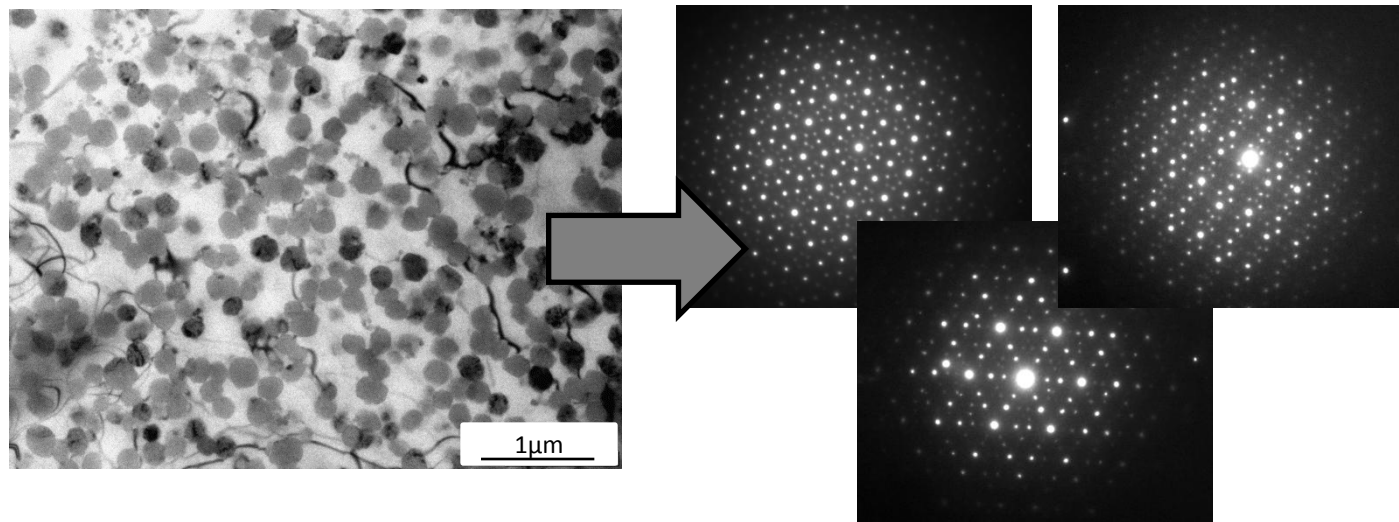


V

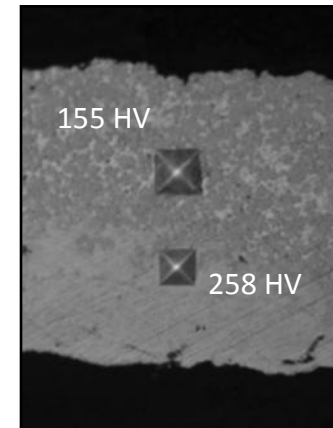
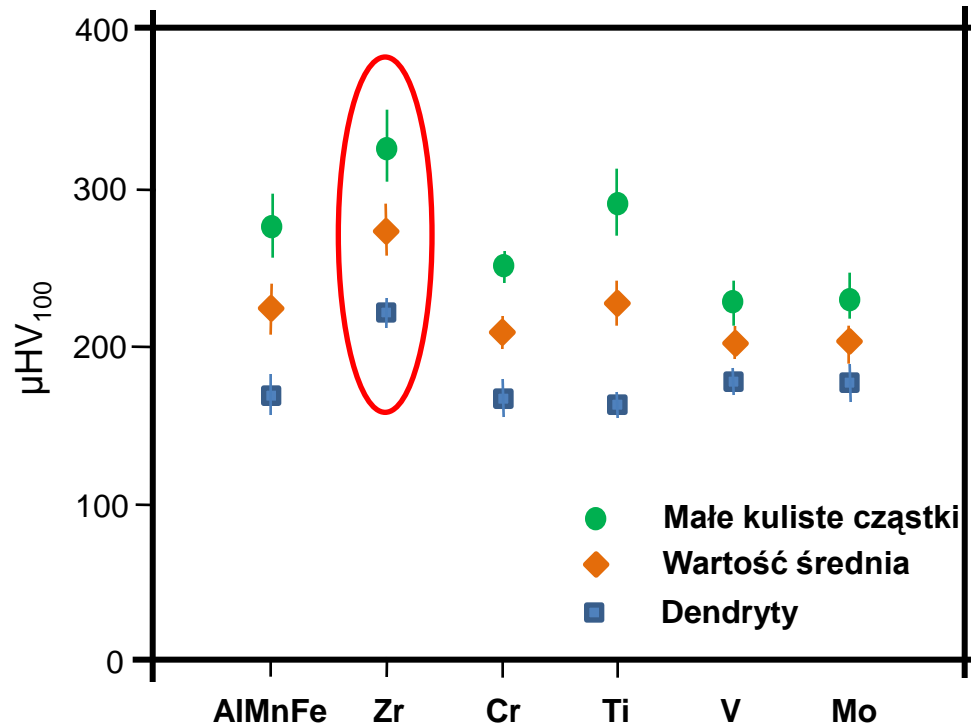




# Obserwacje struktury stopów za pomocą Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej – identyfikacja cząstek kwazikrystalicznych

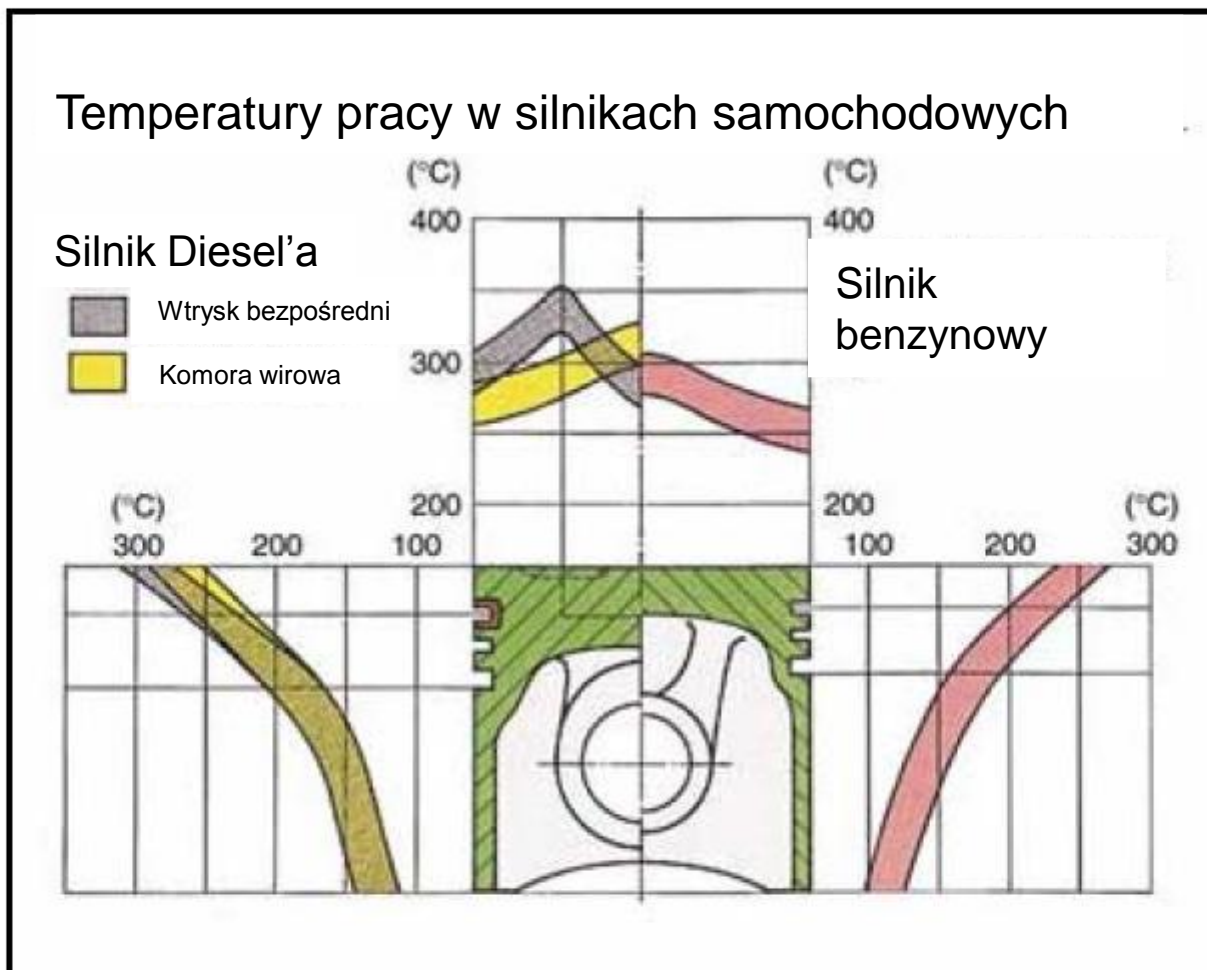


# Pomiary mikrotwardości



UTS=3.7 HV

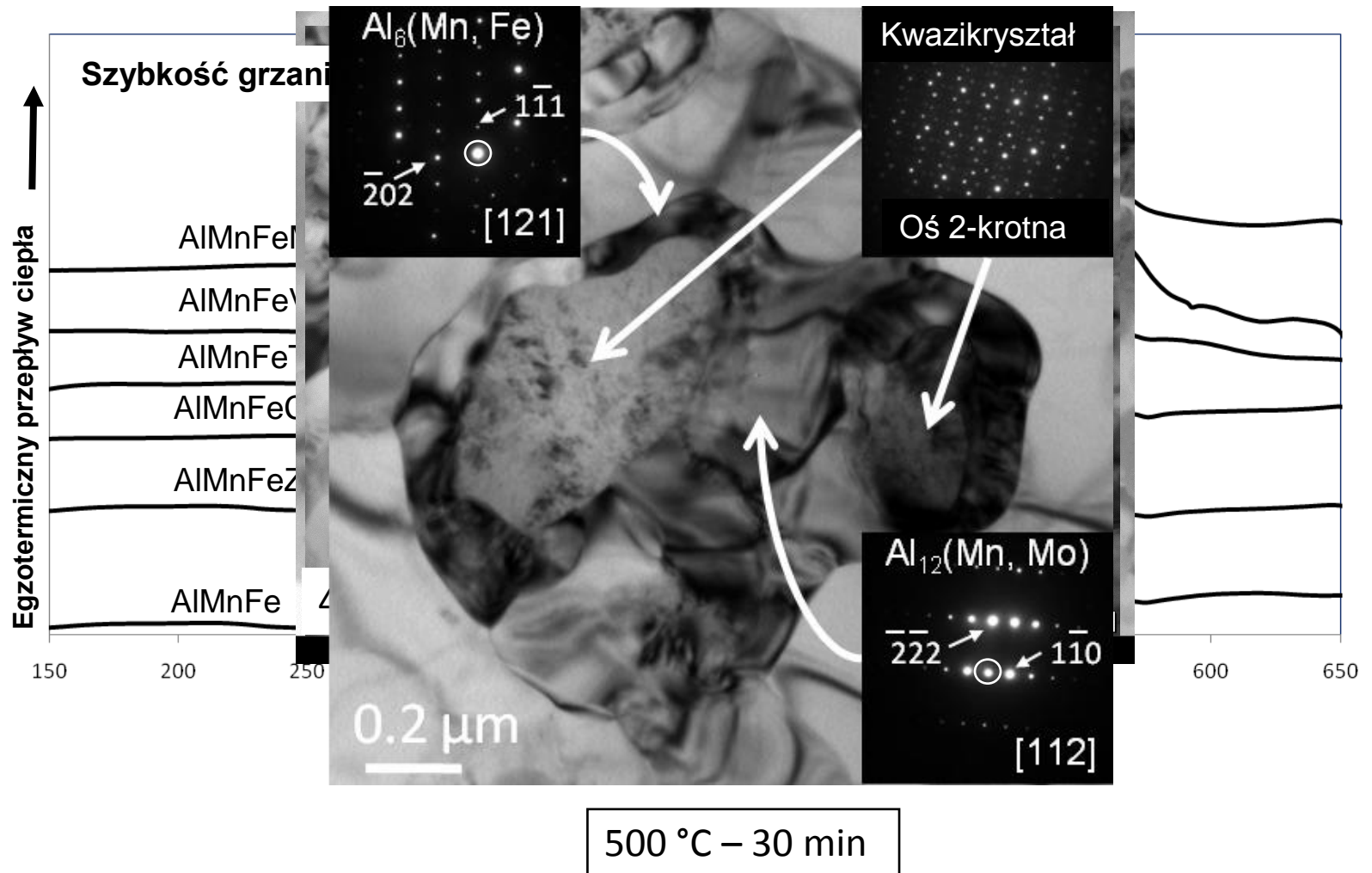
Profil temperatury w tłoku został schematycznie przedstawiony na rysunku poniżej



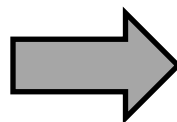
Temperatury pracy w silnikach samochodowych podczas pełnego obciążenia

**Źródło: M. Röhrle, Mahle GmbH, 1995**

# Stabilność termiczna – pomiary DSC

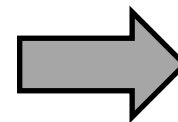
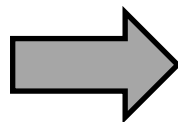
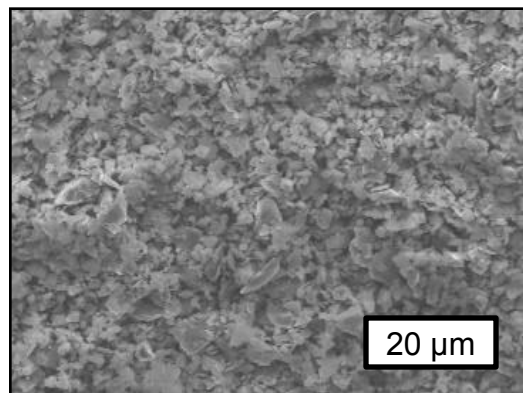


## Rozdrabnianie taśm

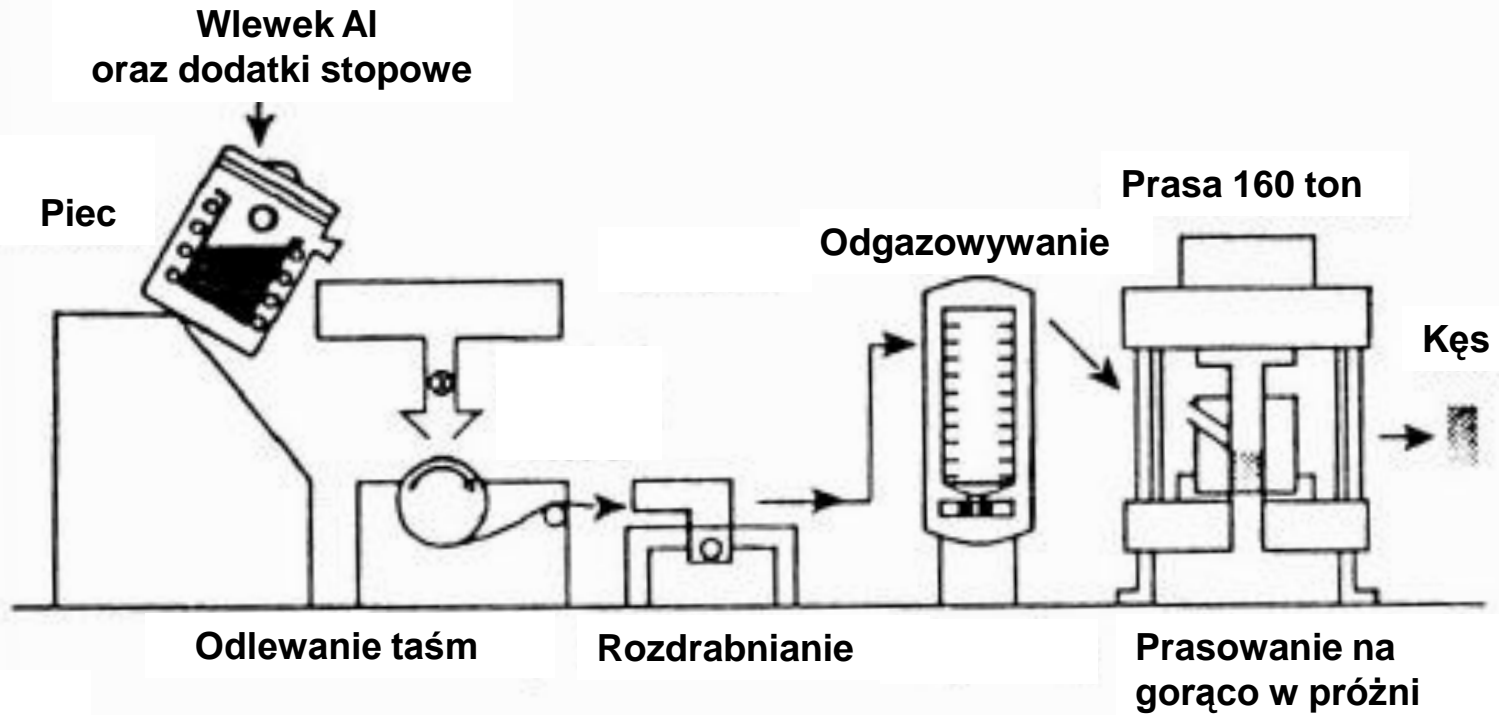


Mikromłynek wibracyjny

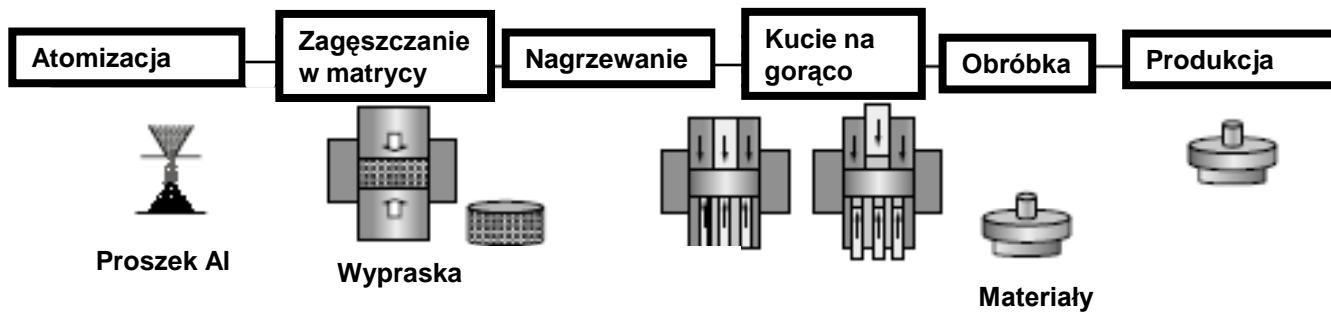
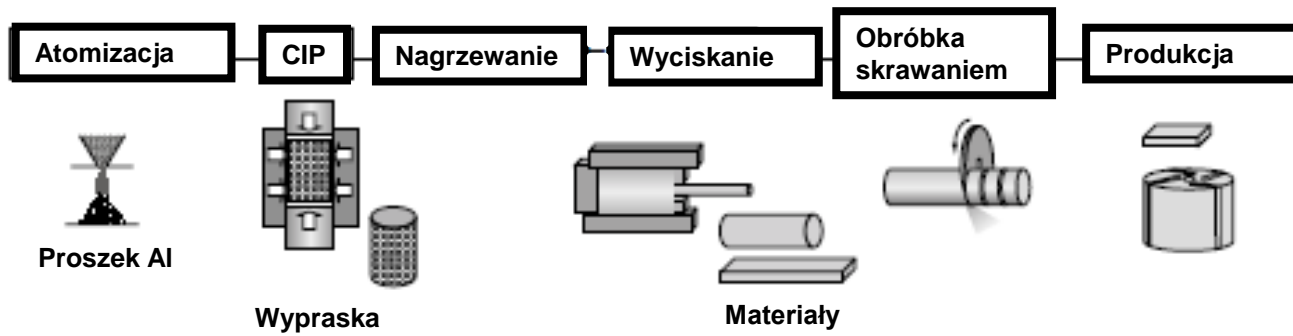
## Spiekanie



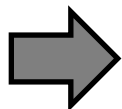
# Wytwarzanie próbek masywnych



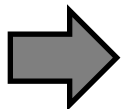
# Wytwarzanie próbek masywnych cd.



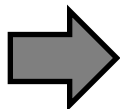
## Podsumowanie dotychczasowych wyników



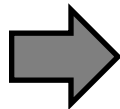
Otrzymane wyniki pokazały, że twardość stopu Al-Mn-Fe otrzymywanego metodą szybkiej krystalizacji może zostać poprawiono przez niewielki dodatek metali przejściowych (o wysokiej temperaturze topnienia i niskim współczynniku dyfuzji w aluminium).



Dodatek pierwiastków stopowych nie wpływa na skład fazowy badanych stopów a jedynie na morfologię i udział objętościowy fazy kwazikrystalicznej, a także jej stabilność termiczną.



Niektóre z prowadzonych dodatków (Zr) powodują rozdrobnienie ziaren osnowy, lub cząstek kwazikrystalicznych (Ti, Cr), inne (Mo, W) wpływają na zachowanie lepszej stabilności termicznej fazy umacniającej. Z tego względu kolejne odlewane stopy będą stopami wieloskładnikowymi łączącymi w sobie pozytywny wpływ różnych dodatków stopowych.



Kolejnym krokiem jest wytworzenie próbek masywnych poprzez spiekanie rozdrobnionych taśm oraz ponowna charakteryzacja otrzymanych materiałów ze szczególnym uwzględnieniem własności stopu w podwyższonej temperaturze.





**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



# Dziękuję za uwagę !

- Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego