

Tytuł pracy doktorskiej: „Preparation and characterization of Al-Mn-Fe base alloys strengthened with quasicrystalline particles”

Streszczenie

Przedmiotem badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej były stopy aluminium z układu Al-TM (TM – metal przejściowy) o strukturze składającej się z mikro lub nano- cząstek kwazikrystalicznych stanowiących fazę umacniającą, umieszczonych w osnowie roztworu stałego aluminium. Faza kwazikrystaliczna ze względu na swoją budowę wewnętrzną ma niezwykle własności, między innymi wysoką twardość oraz bardzo dobrą odporność na ścieranie. Drobne cząstki tej fazy w połączeniu z miękką, plastyczną osnową pozwalają uzyskać korzystne własności mechaniczne stopu, w tym bardzo dużą wytrzymałości na rozciąganie, przekraczającą 1000 MPa oraz wysoką twardość.

Wyjściowym materiałem do badań był stop $Al_{91}Mn_7Fe_2$ otrzymany metodą szybkiej krystalizacji na wirujący walec (melt spinning), wykazujący bardzo dobre własności mechaniczne (wytrzymałość na zerwanie 1250 MPa). Ikozaedryczna faza kwazikrystaliczna występująca w tym stopie jest fazą metastabilną i podczas wygrzewania, w temperaturze około 623 K (350 °C), ulega przemianom w stabilną fazę krystaliczną. Powstająca faza międzymetaliczna cechuje się niższymi parametrami mechanicznymi, nieregularną morfologią oraz dużą kruchością, co z kolei powoduje spadek własności mechanicznych materiału. Prowadzone badania miały na celu zwiększenie stabilności termicznej fazy kwazikrystalicznej w badanym stopie poprzez wprowadzanie niewielkiej ilości dodatków stopowych z grupy metali przejściowych o niskim współczynniku dyfuzji w aluminium (Zr, Hf, Cr, Ti, Mo, W oraz V). Podwyższona stabilność fazy kwazikrystalicznej umożliwiła zachowanie własności mechanicznych stopu w podwyższonej temperaturze, jak również przejście od materiału modelowego, jakim są szybko chłodzone taśmy o grubości 20-60 μm , do materiału masywnego otrzymanego poprzez prasowanie na gorąco rozdrobionych taśm.

Prowadzone prace polegały na wytworzeniu nowych stopów wieloskładnikowych na bazie $Al_{91}Mn_7Fe_2$ za pomocą szybkiej krystalizacji oraz przeprowadzenie charakterystyki ich mikrostruktury i własności. Otrzymane taśmy zostały scharakteryzowane pod względem własności mechanicznych (analiza termomechaniczna, badania mikrotwardości), mikrostruktury (skład fazowy wraz z analizą chemiczną metodami skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronicznej oraz dyfrakcji rentgenowskiej), stabilności termicznej (skaningowa kalorymetria różnicowa). Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie wpływu dodatków stopowych na morfologię i rozmiar cząstek kwazikryształu, jednorodność rozmieszczenia oraz ich udział objętościowy w stopie. Ponadto wyznaczono temperaturę przemiany fazy kwazikrystalicznej w fazę krystaliczną w powiązaniu ze zmianami własności mechanicznych. Po wyselekcjonowaniu najbardziej efektywnych dodatków (mających korzystny wpływ na własności mechaniczne stopu oraz znacząco podwyższające stabilność termiczną umacniającej fazy kwazikrystalicznej) wytworzono materiały w formie masywnej poprzez sprasowanie rozdrobionych taśm.

Na podstawie otrzymanych wyników sformułowano następując wniosek:

- W szybkochłodzonym stopie $Al_{91}Mn_7Fe_2$ uzyskano strukturę dwufazową składającą się z ikozaedrycznych cząstek kwazikrystalicznych i roztworu stałego aluminium. Wysokie wartości otrzymanej mikrotwardości (do 340 HV) wynikają zarówno z rozdrobnienia cząstek kwazikrystalicznych (których udział w materiale wynosi około 50 %) jak również z ich dobrego połączenia z osnową potwierdzonego obecnością relacji krystalograficznych pomiędzy obiema fazami.
- Metastabilna faza ikozaedryczna powstała w szybko chłodzonych taśmach ulega przemianie w krystaliczną fazę $Al_6(Mn, Fe)$ o strukturze rombowej, która tworzy warstwę na granicy faz kwazikryształ/osnowa podczas wygrzewania w temperaturze 673 K (400 °C). Rozpad fazy kwazikrystalicznej prowadzi do zmiany własności mechanicznych: spadku mikrotwardości i dużej kruchości.
- W taśmach czteroskładnikowych $Al_{91}Mn_6Fe_2X_1$ podstawienie manganu (1 %at.) pierwiastkami: Zr, Hf, Cr, Ti, Mo, W lub V nie wpływa znacząco na zmianę składu fazowego próbek. Dodatki stopowe są głównie rozpuszczone w fazie ikozaedrycznej, z wyjątkiem Zr i Hf, które znajdują się głównie w osnowie tworząc roztwór stały z aluminium lub drobne wydzielienia typu Al_3X (w przypadku Zr wydzielienia o strukturze $L1_2-Al_3Zr$) powodując dodatkowe umocnienie materiału zarówno w stanie po odlaniu jaki po wygrzewaniu.
- Największe przesunięcie piku egzotermicznego związanego z przemianą fazy kwazikrystalicznej w stabilną fazę krystaliczną (od 70 do 90 K) zaobserwowano dla próbek zawierających Mo, W oraz V. Pierwiastki te charakteryzują się najniższym współczynnikiem dyfuzji w aluminium wśród zastosowanych dodatków. Przemiana fazy kwazikrystalicznej, podobnie jak w przypadku taśm trójskładnikowych, rozpoczyna się na granicy kwazikryształ/osnowa i jest kontrolowana poprzez dyfuzję manganu oraz żelaza.
- Obniżona zawartość manganu w taśmach o składzie $Al_{94}Mn_4Fe_1Mo_1$ powoduje zmniejszenie udziału fazy kwazikrystalicznej powstałej podczas szybkiego krzepnięcia do około 10-15%, co prowadzi do spadku twardości, a jednocześnie do poprawy plastyczności wytworzonych taśm.
- Wprowadzenie do stopu $Al_{91}Mn_7Fe_2$ dodatku Mo i Zr prowadzi do zachowania pozytywnego wpływu obu pierwiastków na własności taśm. Twardość taśmy o składzie $Al_{91}Mn_6Fe_1Mo_1Zr_1$ wzrasta w porównaniu do taśmy $Al_{91}Mn_6Fe_2Mo_1$, podczas gdy temperatura rozpadu fazy ikozaedrycznej nieznacznie spada, lecz jest znacznie wyższa niż w przypadku stopu trójskładnikowego.
- Próbkę masywną zostały wytworzone poprzez prasowanie na gorąco rozdrobnionych taśm o składzie $Al_{91}Mn_7Fe_2$, $Al_{91}Mn_6Fe_2Mo_1$ oraz $Al_{91}Mn_6Fe_1Mo_1Zr_1$. Faza kwazikrystaliczna pozostaje częściowo zachowana w obu próbkach zawierających dodatek molibdenu, podczas gdy w próbce o wyjściowym składzie potrójnym zachodzi jej całkowita przemiana w fazę krystaliczną. Próbka zawierająca dodatek Mo i Zr posiada najwyższą mikrotwardość (około 430 HV) związaną z dodatkową obecnością wydzieleni fazy Al_3Zr . Maksymalna wytrzymałość na ściskanie zmierzona dla wszystkich próbek wyniosła powyżej 1000 MPa.

Na podstawie otrzymanych wyników badań udowodniono, że dodatek pierwiastków stopowych charakteryzujących się niskim współczynnikiem dyfuzji w aluminium prowadzi do poprawy stabilności termicznej fazy kwazikrystalicznej w stopach z układu Al-Mn-Fe. To z kolei umożliwia wytworzenie masywnych próbek o

mikrostrukturze zbliżonej do mikrostruktury wyjściowych taśm i korzystnych własnościach mechanicznych.