

TOMASZ KOZIEŁ

Masywne szkła metaliczne i kompozyty o osnowie amorficznej w stopach Cu-Zr-Al

Streszczenie

W monografii przedstawiono wyniki badań stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ [% at.] wytworzonego metodą odlewania ssącego. Celem przeprowadzonych badań była charakterystyka struktury i własności mechanicznych stopu odlanego w postaci prętów, w sposób umożliwiający zróżnicowanie udziału fazy krystalicznej w mikrostrukturze stopu. Badany stop charakteryzuje się wysoką skłonnością do zeszklenia, lecz niską podatnością na wytworzenie fazy B2 CuZr. Mimo to potwierdzono możliwość wytworzenia kompozytów amorficzno-krystalicznych, w których udział fazy krystalicznej może być nawet wyższy niż 50%. Przedstawione wyniki badań oraz analiza wykresu fazowego Al-Cu-Zr pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu tworzenia krystalicznych wydzielań o kulistym kształcie powstających w trakcie krzepnięcia.

Przyjmując wynik rentgenowskiej analizy fazowej za kryterium amorficzności, wykazano, że średnica krytyczna tworzenia fazy szklistej w stopie $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ wynosi 5 mm. Amorficzna struktura skutkuje bardzo wysoką wytrzymałością na ściskanie (~1830 MPa) przy jednoczesnym braku plastyczności. Jednak nawet w tym przypadku w mikrostrukturze stopów obserwowano nieliczne wydzielenia krystaliczne o kulistym kształcie. Wykazano, że w przypadku prętów o większej średnicy możliwe jest uzyskanie znacznie większego ułamka objętości wydzielań, składających się z mieszaniny faz B2 CuZr oraz AlCu_2Zr , przy czym pierwsza z faz krystalizuje w postaci dendrytów, a druga w przestrzeniach międzydendrytycznych. Ponieważ ich wydzielenie następuje w stanie ciekłym, makroskopowo obszary krystaliczne przyjmują kształt zbliżony do kulistego. W prętach o średnicy 8 mm udział tych obszarów w mikrostrukturze stopu wynosi ponad 40%, dzięki czemu stop charakteryzuje się wysoką wytrzymałością (~1850 MPa) przy jednoczesnym odkształceniu plastycznym rzędu 6%.

Jeszcze lepsze własności mechaniczne uzyskano w przypadku stopu o średnicy 5 mm, odlanego w warunkach podwyższonej temperatury układu chłodzącego. To nowatorskie podejście do problemu wytwarzania masywnych kompozytów amorficzno-krystalicznych umożliwia uzyskanie ponad 10% odkształcenia plastycznego przy wytrzymałości na ściskanie ponad 2000 MPa. Tak doskonałe własności mechaniczne są efektem amorficznej struktury w zewnętrznej części pręta oraz krystalicznego rdzenia

składającego się z dendrytów fazy B2 CuZr oraz AlCu₂Zr w przestrzeniach międzydendrytycznych. Dowiedziono, że efekt umocnienia odkształceniowego, obserwowany w próbkach poddanych ścisnaniu, który jest niezwykle pożądanym w materiałach inżynierskich, związany jest z przemianą martenzytyczną fazy B2 CuZr o strukturze regularnej w fazę B19' CuZr o strukturze jednoskośnej, a własności kompozytu amorficzno-krystalicznego uzależnione są od udziału w mikrostrukturze stopu krystalicznej fazy B2 CuZr po odlaniu.

W pracy zbadano również możliwość wytworzenia struktury kompozytu w badanym stopie przez domieszkowanie go dodatkami Fe lub Co. Wykazano, że stopy Cu₄₅Zr_{48-x}Al₇M_x (M = Fe, Co; x = 1, 2, 3) charakteryzują się wyższą podatnością na stabilizowanie fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia kosztem obniżonej skłonności do zeszklenia. Jednakże ze względu na dużą niejednorodność w rozmieszczeniu obszarów krystalicznych na długości pręta nie zanotowano wyraźnej poprawy plastyczności w próbie ścisnania.

TOMASZ KOZIEŁ

**Bulk metallic glasses
and metallic glass matrix composites in Cu-Zr-Al alloys**

Summary

The monograph presents the outcome of investigations carried out on $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ [% at.] alloy, produced by suction casting method. The microstructure and mechanical properties of the rod-shape samples, with various volume fraction of the crystalline phases, were determined. This alloy has a high glass-forming ability, but low susceptibility to stabilization of the B2 CuZr phase during solidification. Nevertheless, it was shown that composites with higher than 50 vol. % crystalline phases, could be produced. Based on the microscopic examinations and theoretical analysis of the ternary Al-Cu-Zr phase diagram, a mechanism for the partial crystallization of the observed spherical precipitates has been proposed.

Based on X-ray diffraction analysis, assumed as the criterion of a vitrification, the critical diameter for glass formation was found to be 5 mm. The amorphous structure had a high compressive strength of about 1830 MPa with near zero plasticity. It was possible to stabilize the mixture of B2 CuZr and AlCu_2Zr phases down to room temperature in the samples with larger diameters, in which the B2 CuZr phase formed dendrites and AlCu_2Zr constituted the interdendritic spaces. Because these phases were formed in the liquid state, crystalline areas were assumed to have spherical shapes. The 8 mm diameter rods, had over 40% crystalline areas, exhibiting high compressive strength, ~ 1850 MPa, with about 6% of plasticity.

Superior mechanical properties were obtained for the 5 mm diameter alloy rods cast at increased temperature of the water cooling system. This innovative approach to produce bulk amorphous-crystalline composites resulted in about 10% of plastic deformation and compressive strength above 2000 MPa. Such excellent mechanical properties are attributed to the presence of amorphous structure in the outer part of the rods and a crystalline core, composed of B2 CuZr dendrites and interdendritic AlCu_2Zr phase. It was also shown, that work-hardening, a desirable property of engineering materials, was observed during compression tests, which is due to the martensitic transformation of the cubic B2 CuZr phase to monoclinic B19' CuZr phase. The mechanical properties of the amorphous-crystalline composites proved to mainly depend on the volume fraction of the crystalline B2 CuZr phase.

Alternative approach of producing amorphous-crystalline composite by doping the $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ alloy with Fe or Co was also investigated. It was shown that the $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{M}_x$ alloys ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}; x = 1, 2, 3$), made by this method, had higher susceptibility to stabilization of B2 CuZr during solidification, at the expense of a reduced glass-forming ability. However, due to the inhomogeneous distribution of crystalline areas along the rods' lengths, no significant improvement in their plasticity was noticed during the compression tests.