

341 DISSERTATIONS
MONOGRAPHS

TOMASZ KOZIEŁ

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



ROZPRAWY
MONOGRAFIE **341**

TOMASZ KOZIEŁ

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



WYDAWNICTWA AGH

KRAKÓW 2019

Wydawnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

Redaktor Naczelny Wydawnictw AGH: *Jan Sas*

Komitet Naukowy Wydawnictw AGH:

Andrzej Pach (przewodniczący)

Jan Chłopek

Barbara Gąciarz

Bogdan Sapiński

Stanisław Stryczek

Tadeusz Telejko

Recenzenci: *prof. dr hab. inż. Jan Kusiński*
dr hab. Tomasz Czeppe, prof. PAN

Afiliacja autora:

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Redakcja: *Joanna Ciągala*

Skład komputerowy: Andre

© Wydawnictwa AGH, Kraków 2019

ISBN 978-83-66016-50-7

ISSN 0867-6631

Wydawnictwa AGH

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

tel. 12 617 32 28, 12 636 40 38

e-mail: redakcja@wydawnictwoagh.pl

<http://www.wydawnictwa.agh.edu.pl>

Spis treści

Streszczenie	7
Summary	9
Wykaz ważniejszych oznaczeń	11
1. Wprowadzenie	13
2. Termodynamiczne i kinetyczne aspekty przejścia w stan szklisty	19
2.1. Wpływ tlenu na skłonność do zeszklenia i własności szkieł metalicznych	25
3. Metody wytwarzania masywnych szkieł metalicznych	29
4. Własności mechaniczne szkieł metalicznych i kompozytów amorficzno-krystalicznych	33
4.1. Czynniki wpływające na odkształcalność szkieł metalicznych	35
4.2. Kompozyty amorficzno-krystaliczne	39
5. Masywne szkła metaliczne i kompozyty amorficzno-krystaliczne w stopach na osnowie Cu-Zr	42
5.1. Wykres fazowy Cu-Zr	42
5.2. Masywne szkła metaliczne w stopach na osnowie Cu-Zr	44
5.3. Wykres fazowy Al-Cu-Zr	48
5.4. Przemiana martenzytyczna w kompozytach z fazą B2 CuZr	50
5.5. Stabilizowanie fazy B2 CuZr do temperatury otoczenia	57
6. Podsumowanie przeglądu literatury, cel i teza pracy	61
6.1. Wybór materiału do badań	63
6.2. Cel i teza pracy	64
7. Synteza stopów i metodyka badań	67
7.1. Synteza stopów	67
7.2. Odlewanie stopów	69
7.2.1. Oszacowanie szybkości chłodzenia w metodzie odlewania ssącego	70

7.2.2. Pobieranie próbek do badań	72
7.3. Metodyka badań	73
8. Masywne szkła metaliczne i kompozyty o osnowie amorficznej wytworzone metodą odlewania ssącego	76
8.1. Struktura i własności mechaniczne stopu $Cu_{45}Zr_{48}Al_7$ odlewane przy różnych szybkościach chłodzenia osiągniętych w wyniku zmiany średnicy próbek	76
8.1.1. Struktura stopu w stanie lanym	76
8.1.2. Badania kalorymetryczne i wysokotemperaturowa dyfrakcja neutronowa stopu	92
8.1.3. Własności mechaniczne stopu	101
8.1.4. Badania stopu po odkształceniu	103
8.2. Struktura i własności mechaniczne stopu $Cu_{45}Zr_{48}Al_7$ odlewane przy różnych szybkościach chłodzenia osiągniętych w wyniku zmiany temperatury układu chłodzącego	108
8.2.1. Struktura stopu w stanie lanym	108
8.2.1.1. Temperatura układu chłodzącego $27 \pm 1^\circ C$	108
8.2.1.2. Temperatura układu chłodzącego $32 \pm 1^\circ C$	109
8.2.1.3. Temperatura układu chłodzącego $37 \pm 1^\circ C$	111
8.2.2. Badania kalorymetryczne stopu	113
8.2.3. Własności mechaniczne stopu	115
8.2.4. Badania stopu po odkształceniu	117
8.3. Struktura i własności mechaniczne stopu $Cu_{45}Zr_{48}Al_7$ domieszkowanego Fe i Co	123
8.3.1. Wpływ domieszkowania Fe	123
8.3.1.1. Struktura stopów w stanie lanym	123
8.3.1.2. Badania kalorymetryczne stopów	127
8.3.1.3. Własności mechaniczne stopów	129
8.3.2. Wpływ domieszkowania Co	131
8.3.2.1. Struktura stopów w stanie lanym	131
8.3.2.2. Badania kalorymetryczne stopów	136
8.3.2.3. Własności mechaniczne stopów	138
8.3.3. Badania stopów domieszkowanych po odkształceniu	140
9. Podsumowanie i dyskusja wyników badań	143
10. Wnioski	151
Podziękowania	153
Bibliografia	155

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 wydzieleni 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 wydzieleni, 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 pręta 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.

Wykaz ważniejszych oznaczeń

- A_s – temperatura początku przemiany $B19' \rightarrow B2$ przy nagrzewaniu
- c – stężenie
- C_p – ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu
- d – wymiar (grubość) próbki
- f – ułamek objętości danej fazy
- G – energia swobodna Gibbsa lub moduł sprężystości poprzecznej (moduł Kirchhoffa)
- ΔG – energia swobodna przemiany (siła pędna przemiany)
- ΔG_A – energia swobodna aktywacji przemiany
- ΔG_v – energia swobodna przemiany odniesiona do jednostki objętości
- ΔH – entalpia przemiany
- ΔH_{mix} – entalpia mieszania
- ΔH_v – entalpia przemiany odniesiona do jednostki objętości
- HV – twardość wyrażona w skali Vickersa
- I_v – szybkość zarodkowania odniesiona do jednostki objętości
- J – strumień atomów
- k – stała Boltzmana
- K – parametr podatności stopu na stabilizowanie fazy $B2$ CuZr lub moduł sprężystości objętościowej (moduł Helmholtza)
- M_s – temperatura początku przemiany martenzytycznej $B2 \rightarrow B19'$ przy chłodzeniu
- n – liczba atomów przypadająca na jednostkę powierzchni
- n_v – liczba atomów przypadająca na jednostkę objętości

- R_c – krytyczna szybkość chłodzenia
- ΔS_v – entropia krystalizacji odniesiona do jednostki objętości cieczy
- T – temperatura
- ΔT – przechłodzenie (różnica temperatury równowagowej i temperatury, do której przechłodzona została faza ciekła)
- $T_{B2(1)}$, $T_{B2(1)}$ – temperatury przemian związanych z tworzeniem fazy B2 CuZr
- T_E – temperatura równowagowa
- T_f – temperatura końca tworzenia fazy B2 CuZr
- T_g – temperatura zeszklenia
- T_L – temperatura likwidus (końca topnienia)
- T_P – temperatura piku krystalizacji
- T_s – temperatura solidus (początku topnienia)
- T_x – temperatura początku krystalizacji
- W – praca zarodkowania
- z – liczba koordynacyjna
- dT/dt – szybkość chłodzenia
- ϵ_p – odkształcenie plastyczne
- γ – energia swobodna powierzchniowa
- ν – częstotliwość drgań cieplnych lub współczynnik Poissona
- σ – granica plastyczności danej fazy
- $\sigma_{0,2}$ – umowna granica plastyczności
- σ_{max} – wytrzymałość na ściskanie

1. Wprowadzenie

Pierwsze doniesienie literaturowe związane z amorficzną strukturą w metalach datowane jest na rok 1934 i dotyczy cienkiej warstwy Sb osadzonej z fazy gazowej [1]. Ponieważ jednak termin „szkło metaliczne” (ang. *metallic glass*) zarezerwowany jest dla materiałów metalicznych o strukturze amorficznej wytworzonych z fazy ciekłej [2–4], to za wynalazców tych materiałów powszechnie uznaje się zespół naukowców pod kierownictwem Pola Duweza z California Institute of Technology (Stany Zjednoczone), a za pierwsze szkło metaliczne – stop $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ [5]. Jak wiele innych przełomowych wynalazków z dziejów ludzkości również to odkrycie z 1959 roku było dziełem przypadku. W trakcie eksperymentu, struga ciekłego metalu wystrzelona została na miedzianą płytę pod zbyt dużym ciśnieniem, powodując zniszczenie aparatury. W rezultacie, ku zaskoczeniu naukowców, niekontrolowane warunki eksperymentu pozwoliły na uniknięcie krystalizacji fazy ciekłej [6].

Pierwsze szkła metaliczne wymagały zastosowania kontrolowanych metod wytworzenia zapewniających szybkość chłodzenia rzędu 10^5 – 10^6 K/s [2, 3], co znacząco ograniczało grubość wyrobów – do kilkudziesięciu mikrometrów. Ze względu na unikatową strukturę, materiały te wzbudziły ogromne zainteresowanie naukowców na całym świecie, co umożliwiło poznanie czynników sprzyjających amorfizacji stopów, pozwalając na uzyskiwanie w pełni amorficznych wyrobów o coraz większych wymiarach.

Za prekursora masywnych szkieł metalicznych (ang. *bulk metallic glasses*) uznaje się Chena, który w 1974 roku wytworzył szkło metaliczne w postaci pręta o średnicy 1 mm w układzie potrójnym Pd-Cu-Si [7]. Taka grubość (średnica) materiałów do tej pory uznawana jest za graniczną wartość oddzielającą szkła metaliczne od masywnych szkieł metalicznych.

W tabeli 1.1 zestawiono wykaz układów szklotwórczych wraz z rokiem publikacji wyników badań bądź opatentowania danego składu chemicznego. Poznanie zasad projektowania oraz czynników wpływających na skłonność do zeszklenia stopów umożliwiło obniżenie krytycznych szybkości chłodzenia, wymaganych do zeszklenia stopu ze stanu ciekłego, do poziomu poniżej 100 K/s dla wielu układów [8–10]. Tak niskie wartości sprawiają, że materiały metaliczne o strukturze amorficznej przestały mieć jedynie

znaczenie naukowe. Szacuje się, że do czasów współczesnych opracowywano i wytworzono ponad tysiąc masywnych stopów szkłotwórczych w układach bazujących na Zr, Fe, Pd, Ni, Cu, Mg i Ti [4].

Tabela 1.1

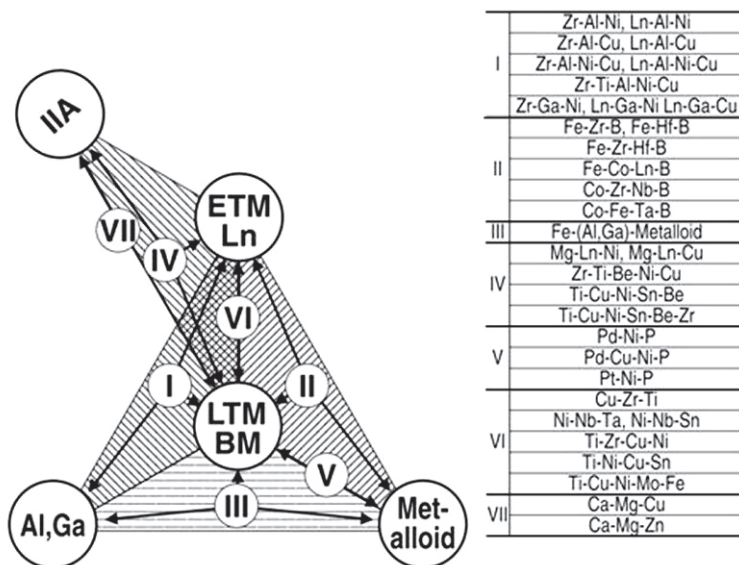
Lista układów szkłotwórczych, w których wytworzono masywne szkła metaliczne wraz z rokiem publikacji wyników lub opatentowania składu chemicznego stopu wg [8]

Stopy nieferromagnetyczne	Rok	Stopy ferromagnetyczne	Rok
Mg-Ln-M (M = Ni, Cu, Zn)	1988	Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si,Ge)	1995
Ln-Al-TM (TM = Fe, Co, Ni, Cu)	1989	Fe-(Nb,Mo)-(Al,Ga)-(P,B,Si)	1995
Ln-Ga-TM	1989	Co-(Al,Ga)-(P,B,Si)	1996
Zr-Al-TM	1990	Fe-(Zr,Hf,Nb)-B	1996
Zr-Ln-Al-TM	1992	Co-(Zr,Hf,Nb)-B	1996
Ti-Zr-TM	1993	Fe-Co-Ln-B	1998
Zr-Ti-TM-Be	1993	Fe-Ga-(Cr,Mo)-(P,C,B)	1999
Zr-(Ti,Nb,Pd)-Al-TM	1995	Fe-(Cr,Mo)-(C,B)	1999
Pd-Cu-Ni-P	1996	Ni-(Nb,Cr,Mo)-(P,B)	1999
Pd-Ni-Fe-P	1996	Co-Ta-B	1999
Ti-Ni-Cu-Sn	1998	Fe-Ga-(P,B)	2000
Ca-Cu-Ag-Mg	2000	Ni-Zr-Ti-Sn-Si	2001
Cu-Zr, Cu-Hf	2001	Ni-(Nb,Ta)-Zr-Ti	2002
Cu-(Zr,Hf)-Ti	2001	Fe-Si-B-Nb	2002
Cu-(Zr,Hf)-Al	2003	Co-Fe-Si-B-Nb	2002
Cu-(Zr,Hf)-Al-(Ag,Pd)	2004	Ni-Nb-Sn	2003
Pt-Cu-Ni-P	2004	Co-Fe-Ta-B-Si	2003
Ti-Cu-(Zr,Hf)-(Co,Ni)	2004	Ni-Pd-P	2004
Au-Ag-Pd-Cu-Si	2005	Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Ln (Ln = Y, Er, Tm)	2004
Ce-Cu-Al-Si-Fe	2005	Co-(Cr,Mo)-(C,B)-Ln (Ln = Y, Tm)	2005
Cu-(Zr,Hf)-Ag	2005	Ni-(Nb,Ta)-Ti-Zr-Pd	2006
Pd-Pt-Cu-P	2007	Ni-Pd-P-B	2009
Zr-Cu-Al-Ag-Pd	2007	Fe-(Nb,Cr)-(P,B,Si)	2010
Ti-Zr-Cu-Pd	2007		
Ti-Zr-Cu-Pd-Sn	2007		

Pierwszym ośrodkiem w Polsce rozwijającym tematykę szkieł metalicznych była Politechnika Warszawska, w której grupa naukowców kierowana przez prof. Henryka Matyję zajmowała się amorficznymi stopami na osnowie Cu i Ni już w latach osiemdziesiątych XX wieku [11, 12].

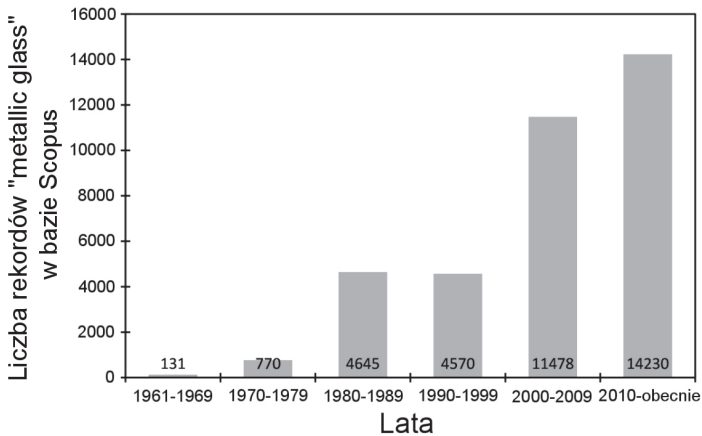
W 1992 roku firma Liquidmetal Technologies [13] opracowała pierwsze komercyjne masywne szkło metaliczne o składzie $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ i nazwie handlowej Vitreloy 1 (Vit1). Stop ten charakteryzuje się krytyczną szybkością chłodzenia około 1 K/s, co umożliwia wytworzenie w pełni amorficznych wyrobów o grubości do 3–4 cm [14, 15]. Jeszcze wyższą skłonnością do zeszklenia charakteryzują się stopy na osnowie Pd. Do chwili obecnej za rekordzistę uznaje się stop $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, który przy krytycznej szybkości chłodzenia poniżej 0,1 K/s może być odlany w postaci wlewka o średnicy 80 mm i wysokości 85 mm [8]. Należy jednak stwierdzić, że ze względu na niezwykle wysoką cenę palladu, która obecnie wynosi ok. 30 000 USD/kg [16], wykorzystanie w przyszłości stopów na osnowie tego składnika jest praktycznie niemożliwe.

Na podstawie wieloletnich badań Takeuchi i Inoue [17] podzielili składy chemiczne masywnych szkieł metalicznych na siedem grup, przedstawionych schematycznie na rysunku 1.1. Pierwiastki wchodzące w skład stopów szkłotwórczych podzielone zostały na ETM (wczesne metale przejściowe – Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo), LTM (późne metale przejściowe – Fe, Co, Ni, Mn), Ln (lantanowce – La, Ce, Nd, Gd, Sc, Y), grupa IIA (Be, Mg, Ca), BM (metale bazowe – In, Tl, Pb, Sn), metaloidy (B, C, P, Si, Ge) i metale specjalne (Al, Ga).



Rys. 1.1. Podział masywnych szkieł metalicznych na siedem grup wraz z tabelą przedstawiającą typowe układy szkłotwórcze [17]

Mimo że od odkrycia szkieł metalicznych minęło już ponad 60 lat, materiały metaliczne o strukturze amorficznej cieszą się nieustannie zainteresowaniem naukowców na całym świecie, a liczba publikacji z każdą dekadą jest coraz większa (rys. 1.2). Zainteresowanie to wynika z unikatowych właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych tych materiałów, będących efektem ich amorficznej struktury. Należą do nich: duży zakres odkształceń sprężystych, bardzo wysoka wytrzymałość, odporność na korozję czy zachowanie w polu magnetycznym [3, 4, 8, 18–20].

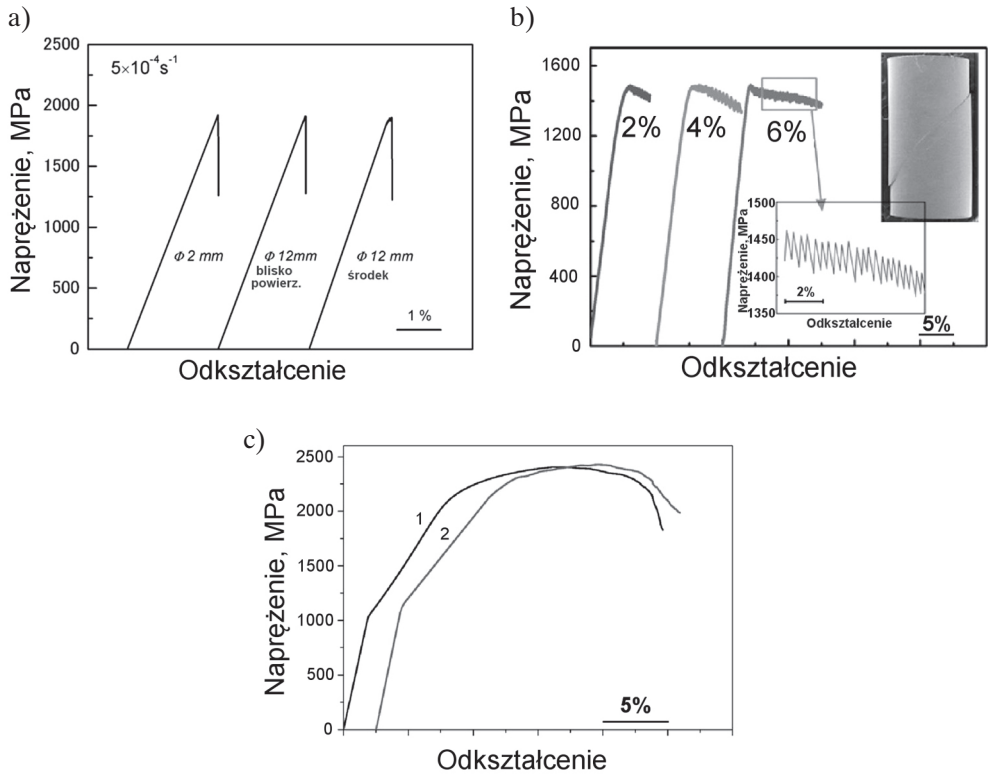


Rys. 1.2. Liczba publikacji z hasłem „metallic glass” w bazie Scopus w poszczególnych latach (do 20 lipca 2018 r.)

Ponieważ liczba potencjalnych układów szklotwórczych jest bardzo duża, a nawet niewielkie dodatki kolejnych składników lub modyfikacja składu już znanych stopów znacząco wpływają na ich skłonność do zeszklenia, to liczba kombinacji składów chemicznych, które mogą ulec witrifikacji, wydaje się nieskończenie duża. Z tego powodu wiele badań poświęconych jest poszukiwaniu nowych składów szklotwórczych, cechujących się wysoką skłonnością do zeszklenia, dzięki czemu możliwe jest wytwarzanie materiałów amorficznych o coraz większych wymiarach [21–24]. Należy podkreślić, że nie zawsze wyniki uzyskane w jednym laboratorium mogą być dokładnie odtworzone w innym. Wynika to z wielu czynników wpływających na zeszklenie stopów. Do najważniejszych zaliczyć należy: czystość użytych składników, w tym również zawartość tlenu, szybkość chłodzenia osiągnięta w danej metodzie wytwarzania oraz warunki syntezy stopów (szczelność układu, czystość gazu ochronnego i parametry przetapiania).

Brak klasycznych defektów struktury, takich jak dyslokacje czy granice ziarn, pozwala uzyskać wytrzymałość bliską wartości teoretycznej, określoną na podstawie znajomości siły wiązań pomiędzy atomami, ale jednocześnie pociąga za sobą bardzo dużą

kruchość (rys. 1.3a). Niektóre stopy amorficzne wykazują pewną ograniczoną plastyczność, ale cechują się mięknięciem odkształceniowym (rys. 1.3b), co również uniemożliwia zastosowanie ich jako specjalnych tworzyw konstrukcyjnych.



Rys. 1.3. Przykładowe krzywe ściskania dla materiału: a) kruchego (amorficzny stop $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{45}\text{Al}_8$) [25]; b) wykazującego mięknięcie odkształceniowe (amorficzny stop $\text{Zr}_{69.5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7.5}$) [26]; c) wykazującego umocnienie odkształceniowe (amorficzno-kryształiczny stop $\text{Ti}_{38.5}\text{Ni}_{38.5}\text{Nb}_{20.5}\text{Zr}_{2.5}$) [27]

Dlatego jeden z nurtów badań szkieł metalicznych koncentruje się na poprawie ich plastyczności dzięki wytworzeniu kompozytów amorficzno-kryształicznych, w których obecność plastycznych wydzielań fazy kryształicznej przyczyniać się będzie do blokowania pasm silnej lokalizacji odkształceń, co prowadzi do uplastycznienia stopów [14, 28–32]. Materiały te łączą więc wysoką wytrzymałość amorficznej osnowy oraz plastyczność, której zakres można być kontrolowany przez udział fazy kryształicznej w mikrostrukturze stopu (rys. 1.3c). Szczególne interesujące wydają się materiały, w których udaje się wytworzyć fazę wykazującą termosprężystą, odwracalną przemianę martenzytyczną. Należy do nich zaliczyć układy Ti-Ni, Cu-Al [27, 33], a także stopy Cu-Zr o składzie zbliżonym do równoatomowego związku CuZr [34, 35].

Wyniki badań prezentowane w niniejszej pracy stanowią podsumowanie kilkuletnich badań autora, prowadzonych po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych. Doświadczenie zdobyte w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej, która realizowana była we współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, pozwoliło rozpocząć badania masywnych szkieł metalicznych i kompozytów amorficzno-krystalicznych w stopach bazujących na układzie Cu-Zr. Dzięki finansowaniu badań przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (program Iuventus Plus) oraz Narodowe Centrum Nauki (program Sonata) na Wydziale Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej AGH powstało laboratorium syntezy materiałów, w którym wytwarzać można stopy metali, w tym również szkła metaliczne.

Początkowe rozdziały monografii stanowią wprowadzenie do tematyki szkieł metalicznych, czynników wpływających na przejście w stan szklisty, a także sposobów wytwarzania oraz właściwości masywnych szkieł metalicznych i kompozytów amorficzno-krystalicznych. Z uwagi na to, że prezentowane wyniki badań dotyczą prętów ze stopu Cu-Zr-Al, główny nacisk w części literaturowej położony jest na ten układ. Rozdział 6 stanowi podsumowanie przeglądu literatury, określa zakres prowadzonych badań oraz zawiera cel i tezę pracy. Wyniki badań własnych przedstawiono w rozdziale 8, który podzielono na trzy podrozdziały poświęcone trzem sposobom wytwarzania struktury amorficzno-krystalicznej w wybranym stopie z układu Cu-Zr-Al.

2. Termodynamiczne i kinetyczne aspekty przejścia w stan szklisty

Ze względu na tendencję do tworzenia struktur o wysokiej symetrii sieci przez wiele lat uważano, że uniknięcie krystalizacji stopów metali nie jest możliwe. Dopiero rozwój metod badawczych pozwolił stwierdzić, że każdy stop, a nawet czysty metal, można przeprowadzić w stan amorficzny po zapewnieniu odpowiedniej szybkości chłodzenia [36].

Proces krystalizacji cieczy jest wypadkową czynników termodynamicznych i kinetycznych, które są sobie przeciwstawne. Z jednej strony, z termodynamicznego punktu widzenia, przemiana przechłodzonej cieczy w krystaliczną fazę równowagową jest energetycznie korzystna, gdyż prowadzi do obniżenia energii swobodnej układu. Z drugiej jednak strony utworzenie zarodka fazy stałej w cieczy powoduje powstanie nowej powierzchni międzyfazowej, co podnosi energię swobodną układu. Aby uniknąć krystalizacji, należy zatem dążyć do obniżenia siły pędnej oraz zwiększenia energii swobodnej powierzchniowej ciecz/kryształ.

Siłą pędą procesy krystalizacji (ΔG_v) jest różnica energii swobodnych równowagowej fazy stałej i cieczy. Energię swobodną przemiany, odniesioną do jednostki objętości cieczy, w najprostszy sposób wyrazić można równaniem:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_v \Delta T}{T_E} \quad (2.1)$$

gdzie:

ΔH_v – entalpia krystalizacji odniesiona do jednostki objętości cieczy,

ΔT – przechłodzenie (różnica temperatury równowagowej i temperatury, do której przechłodzona została faza ciekła),

T_E – temperatura równowagowa [37].

Warto zauważyć, że powyższe równanie pozwala jedynie wyznaczyć przybliżoną siłę pędą procesy krystalizacji. Zakłada bowiem, że, pomimo znacznego przechłodzenia fazy ciekłej poniżej T_E , entalpia krystalizacji jest równa ilości wydzielonego ciepła

ukrytego przemiany. Przykładowo rozważając krzepnięcie czystego Ag w temperaturze 800°C (1073 K), czyli o 161°C niższej od temperatury równowagowej, w celu dokładnego obliczenia siły pędnej należy rozważyć krzepnięcie nierównowagowe jako sumę trzech następujących etapów:



Pierwszy z etapów krzepnięcia nierównowagowego zakłada, że srebro nie zakrzepło w temperaturze 1073 K, lecz zostało nagrzane w stanie ciekłym do temperatury równowagowej, czemu towarzyszy wzrost entalpii układu o:

$$\Delta H_1 = \int_{1073\text{K}}^{1234\text{K}} C_P^L dT = 4912 \text{ J/mol} \quad (2.5)$$

gdzie C_P^L – ciepło właściwe Ag w stanie ciekłym.

Drugi etap krystalizacji jest krzepnięciem równowagowym, czyli zachodzącym w temperaturze T_E . W przypadku srebra ilość wydzielonego w trakcie przemiany ciepła wynosi $\Delta H_2 = -11244 \text{ J/mol}$.

Trzeci etap krzepnięcia nierównowagowego zakłada chłodzenie srebra w stanie stałym z temperatury równowagowej do temperatury, przy której faktycznie zaszło krzepnięcie. Entalpia przemiany związana z tym etapem wynosi zatem:

$$\Delta H_3 = \int_{1234\text{K}}^{1073\text{K}} C_P^S dT = -5025,4 \text{ J/mol} \quad (2.6)$$

gdzie C_P^S – ciepło właściwe Ag w stanie stałym.

Ponieważ ciepła właściwe w stanie stałym i w ciekłym nie są sobie równe, entalpie przemiany pierwszego i trzeciego etapu krzepnięcia nierównowagowego również różnią się od siebie. Choć rozważania te mają charakter czysto obliczeniowy, to pozwalają zobrazować różnice pomiędzy krystalizacją w warunkach równowagowych i przy pewnym przechodzeniu. W opisanym przypadku obliczona entalpia przemiany równowagowej wynosi -11244 J/mol , podczas gdy w warunkach przechłodzenia równego 161°C

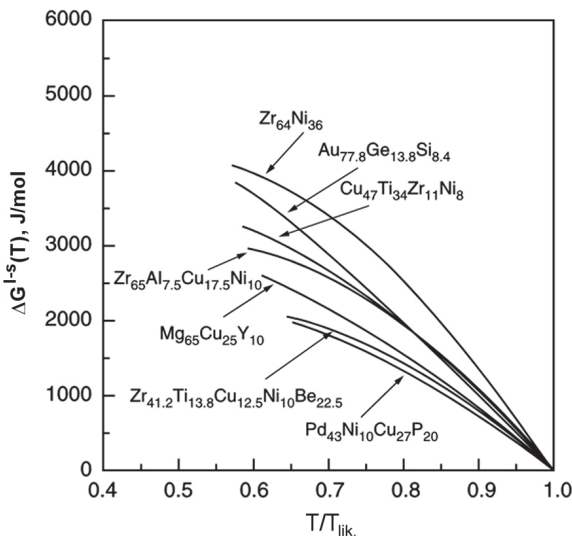
wynosi ona $-11357,4$ J/mol. W rzeczywistości krystalizacja zawsze wiąże się z koniecznością pewnego przechłodzenia fazy ciekłej poniżej temperatury równowagowej.

Biorąc zatem pod uwagę powyższe rozważania, termodynamiczną siłą pędną procesu krystalizacji wyrazić można równaniem [38–40]:

$$\Delta G_{l-s} = \Delta H_v - \Delta S_v T - \int_T^{T_E} \Delta C_P^{l-s}(T) dT + \int_T^{T_E} \frac{\Delta C_P^{l-s}}{T} dT \quad (2.7)$$

gdzie ΔS_v – entropia przemiany równowagowej.

Na rysunku 2.1 przedstawione są siły pędne krystalizacji różnych szkieł metalicznych. Przechłodzenie poniżej temperatury likwidus powoduje pojawienie się siły pędnej krystalizacji, którą jest różnica energii swobodnych fazy stałej i cieczy dla danego przechłodzenia poniżej temperatury topnienia. Gdy wartość siły pędnej jest wysoka, uniknięcie krystalizacji wiąże się z koniecznością stosowania metod wytwarzania zapewniających bardzo duże szybkości chłodzenia. Z kolei w przypadku stopów o najwyższej skłonności do zeszklenia ($\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ oraz $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$) siły pędne są znacznie mniejsze, co przekłada się na mniejsze wartości krytycznych szybkości chłodzenia wymaganych do uniknięcia krystalizacji. Przykładowo krytyczne szybkości chłodzenia stopów $\text{Zr}_{64}\text{Ni}_{36}$ i $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ wynoszą odpowiednio 10^5 oraz $0,2$ K/s [41].



Rys. 2.1. Różnice energii swobodnej pomiędzy fazą ciekłą i stałą w funkcji temperatury homologicznej różnych stopów szklotwórczych [41]

Z kinetycznego punktu widzenia należy maksymalnie podwyższyć energię swobodną powierzchniową cieciz/kryształ, która stanowi bardzo ważną składową bariery zarodkowania. Dlatego należy dobrać składniki wykazujące silnie ujemną entalpię mieszania oraz znacząco różniące się wielkością atomów [42]. Wówczas krystalizacja fazy ciekłej, charakteryzującej się gęstym i skomplikowanym ułożeniem atomów, które wzajemnie oddziałują ze sobą w skali bliskiego zasięgu, jest znacząco utrudniona.

Na podstawie wieloletnich badań Inoue stwierdził, że projektowanie składu chemicznego stopów o wysokiej skłonności do zeszklenia powinno się odbywać według następującej reguły:

- układ wieloskładnikowy – minimum trzy składniki,
- znacząca różnica (ponad 12%) średnic atomowych trzech podstawowych składników,
- silnie ujemne entalpie mieszania pomiędzy poszczególnymi składnikami stopu [8, 43].

Składy chemiczne stopów spełniających regułę podaną przez Inouego zazwyczaj mieszczą się w pobliżu eutektyki, a więc mają względnie niską temperaturę likwidus. Należy podkreślić, że silnie ujemną entalpię mieszania wykazują składniki, w przypadku których na wykresie fazowym, oprócz samej przemiany eutektycznej, występują inne przemiany prowadzące do powstania faz międzymetalicznych lub roztworów stałych wtórnych.

Metale i stopy, w odróżnieniu od innych materiałów inżynierskich, wykazują bardzo małą barierę zarodkowania oraz niezwykle dużą szybkość wzrostu kryształów po osiągnięciu przez zarodek wymiaru krytycznego [44]. Podobnie jak w przypadku innych przemian aktywowanych cieplnie szybkości zarodkowania oraz wzrostu mają kształt krzywych zbliżonych do krzywej Gaussa.

Szybkość zarodkowania homogenicznego kryształów (I_v) odniesiona do jednostki objętości cieczy wyrażona jest zależnością [37]:

$$I_v = n_v v \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (2.8)$$

gdzie:

- n_v – liczba atomów przypadająca na jednostkę objętości,
- v – częstotliwość drgań cieplnych,
- ΔG_A – energia swobodna aktywacji przeskoku atomu z cieczy do embrionu,
- W – praca zarodkowania,
- k – stała Boltzmanna,
- T – temperatura.

Wartość pierwszego z wyrażeń wykładniczych, zawierającego energię swobodną aktywacji przemiany, która nie zależy znacząco od temperatury, maleje wraz z obniżaniem temperatury (wzrostem przechłodzenia). Przy założeniu, że energia swobodna

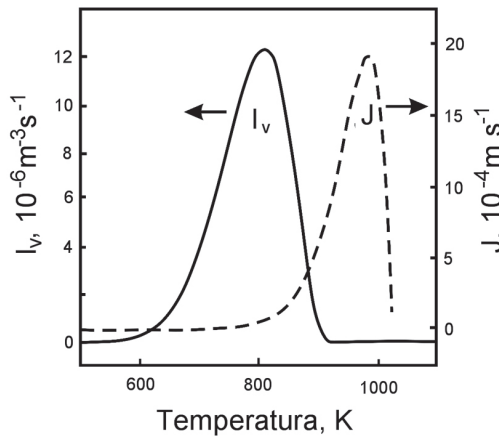
powierzchniowa, będąca składową członu pracy zarodkowania, jest stała dla danego materiału, drugi z członów wykładniczych zależy przede wszystkim od przechłodzenia. Praca zarodkowania homogenicznego jest bowiem odwrotnie proporcjonalna do kwadratu przechłodzenia, co powoduje, że człon $\exp(-W/kT)$ jest równy 0 przy temperaturze równowagowej i rośnie wykładniczo wraz z narastaniem stopnia przechłodzeniem [37]. W rezultacie szybkość zarodkowania, a więc liczba zarodków powstających w jednostce objętości i czasu, zwiększa się, by po osiągnięciu pewnego maksimum ulec spowolnieniu do zera.

Podobny charakter ma szybkość wzrostu (J), czyli strumień atomów płynący z fazy ciekłej do fazy stałej przez powierzchnię międzyfazową, wyrażona poniższym równaniem [37]:

$$J = nv \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2.9)$$

gdzie:

- n – liczba atomów przypadająca na jednostkę powierzchni międzyfazowej,
- ΔG – energia swobodna przemiany (siła pędna przemiany).

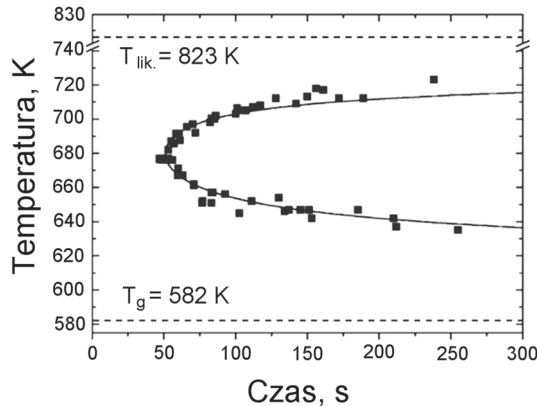


Rys. 2.2. Zależność szybkości zarodkowania (I_v) i wzrostu (J) stopu $\text{Zr}_{58,5}\text{Nb}_{2,8}\text{Ni}_{12,8}\text{Cu}_{15,6}\text{Al}_{10,3}$ od temperatury [49]

Zależność szybkości zarodkowania i wzrostu od temperatury w przypadku stopu $\text{Zr}_{58,5}\text{Nb}_{2,8}\text{Ni}_{12,8}\text{Cu}_{15,6}\text{Al}_{10,3}$ ilustruje rysunek 2.2. Należy podkreślić, że z uwagi na skłonność do zeszklenia oba maksima powinny być możliwie od siebie oddalone, a maksimum szybkości zarodkowania powinno się znajdować w jak najniższej temperaturze. Dzięki temu w trakcie szybkiego chłodzenia możliwość utworzenia zarodka o wymiarze równym bądź większym od krytycznego jest utrudniona. Przykładowo, jeśli w temperaturze 800 K utworzy się pewna ilość zarodków, to ze względu na bardzo małą

szybkość wzrostu nie mają one szansy dalszego wzrostu. Obecność zamrożonych zarodków, wielokrotnie potwierdzona w szklach metalicznych [45–47], przyczynia się do pogorszenia stabilności termicznej fazy amorficznej, która w trakcie nagrzewania krystalizuje heterogenicznie na istniejących zarodkach.

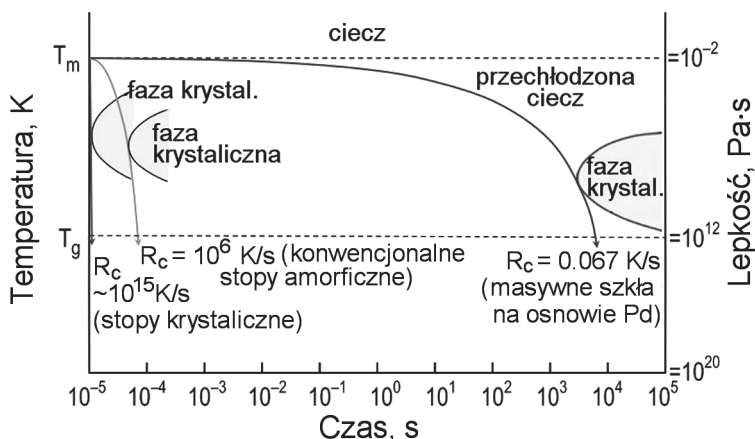
Rysunek 2.3 przedstawia wykres CTP_i krystalizacji fazy ciekłej przechłodzonej do danej temperatury w stopie Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ [48]. Jak widać, minimalny czas trwałości przechłodzonej cieczy wynosi ok. 50 sekund w temperaturze ok. 680°C, a charakter krzywej początku krystalizacji ma kształt litery „C”.



Rys. 2.3. Wykres CTP_i krystalizacji stopu Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ [48]

Zwiększenie skłonności do zeszklenia stopu przesuwają krzywą krystalizacji w prawo, co umożliwia otrzymywanie materiałów o większych wymiarach. Rysunek 2.4 ilustruje wykres CTP_c krystalizacji klasycznych stopów krystalicznych, konwencjonalnych szkieł metalicznych i stopów o najwyższej skłonności do zeszklenia. Krytyczna szybkość chłodzenia R_c prostych stopów amorficznych, np. Fe-Si-B, jest rzędu 10⁵–10⁶ K/s. Uzyskanie fazy amorficznej wymaga więc zastosowania metod wytwarzania zapewniających szybkość chłodzenia tego rzędu, np. metody *melt spinning*. Stopy o najwyższej skłonności do zeszklenia mają R_c poniżej 1 K/s.

Uniknięcie krystalizacji fazy ciekłej wymaga zablokowania zarodkowania heterogenicznego. Przyjmuje się, że przechłodzenie wymagane do zapoczątkowania zarodkowania homogenicznego w czystych metalach wynosi ok. 0,2T_E, gdzie T_E oznacza temperaturę równowagową wyrażoną w skali Kelvina, podczas gdy w przypadku zarodkowania heterogenicznego wystarczające jest przechłodzenie rzędu kilku stopni. Do zapoczątkowania zarodkowania heterogenicznego w fazie ciekłej wystarczająca jest obecność nierozpuszczonych faz, takich jak tlenki czy wtrącenia niemetaliczne. Za szczególnie szkodliwe uznawane są tlenki, które stanowią bardzo łatwe miejsce zarodkowania z uwagi na niską energię swobodną powierzchniową ciecz/kryształ [37].



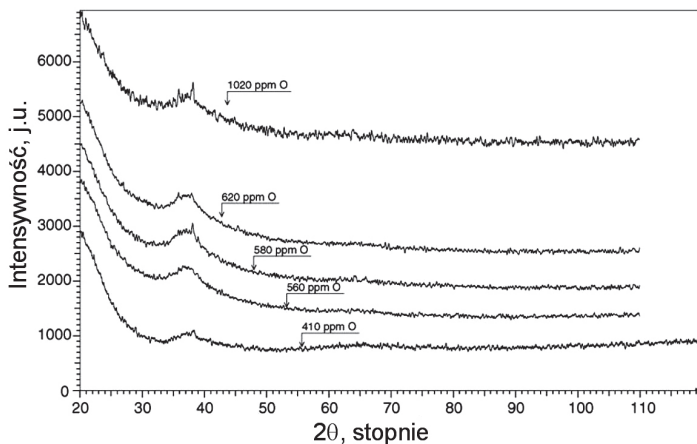
Rys. 2.4. Schemat wykresu CTP_c krystalizacji materiałów o różnej skłonności do zeszklenia wraz z orientacyjnymi krytycznymi szybkościami chłodzenia [8]

2.1. Wpływ tlenu na skłonność do zeszklenia i własności szkieł metalicznych

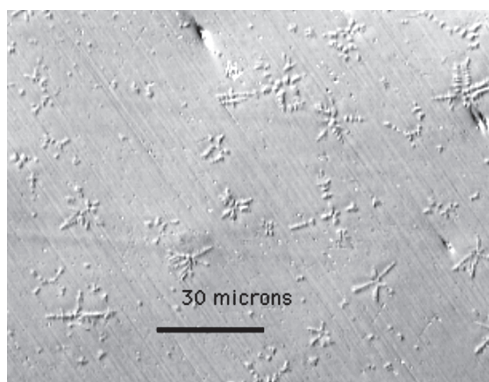
Jednym z czynników, który znacząco ogranicza rozwój masywnych szkieł metalicznych na szeroką skalę, jest wymóg stosowania składników o wysokim stopniu czystości, w tym o obniżonej zawartości tlenu. Obecność tego pierwiastka w stopie może jednak wynikać nie tylko z niewystarczającej czystości, lecz także z niewłaściwych warunków procesu syntezy, powodujących zanieczyszczenie tlenem. Aby tego uniknąć, wykonuje się tzw. płukanie komory, polegające na jej kilkukrotnym odpompowaniu i następnym napełnieniu gazem ochronnym (np. Ar) o wysokim stopniu czystości.

Na rysunku 2.5 przedstawiono zapisy dyfraktometryczne stopu $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15,4}Ni_{12,6}$ o różnej zawartości tlenu. Przy zawartości tlenu 580 ppm [% mas.] i wyższych, obserwowano tworzenie krystalicznych tlenków o strukturze związków typu Zr_2Cu oraz Zr_2Ni [50]. Ujawnienie obecności tlenków metodami rentgenowskimi zależy jednak od ułamka ich objętości. Gebert i wsp. [51] badając stop $Zr_{65}Cu_{17,5}Al_{7,5}Ni_{10}$ o zawartości 2800 at. ppm tlenu, wykazali obecność licznych tlenków o wielkości ok. 20 μm , podczas gdy w badaniach rentgenowskich stwierdzono amorficzną strukturę tego stopu.

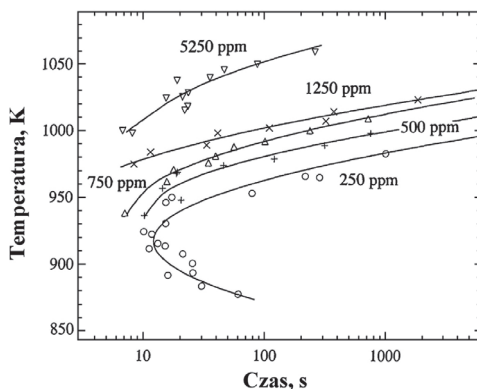
Przykład tlenków obserwowanych w stopie na osnowie Zr ilustruje rysunek 2.6. Tlen przyczynia się nie tylko do częściowej krystalizacji stopów, ale również znacząco obniża stabilność termiczną fazy amorficznej. Lin i wsp. [52] badając wpływ tego składnika na krystalizację amorficznego stopu $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ w trakcie izotermicznego wygrzewania, stwierdzili, że wzrost zawartości tlenu z 250 do 5250 ppm powoduje skrócenie czasu inkubacji do rozpoczęcia krystalizacji aż o rząd wielkości oraz znacząco poszerza zakres temperaturowy tej przemiany (rys. 2.7).



Rys. 2.5. Zapisy dyfraktometryczne stopu $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ o różnej zawartości tlenu [50]



Rys. 2.6. Przykład tlenków obserwowanych w amorficznym stopie $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ o zawartości 2000 at. ppm tlenu [56]



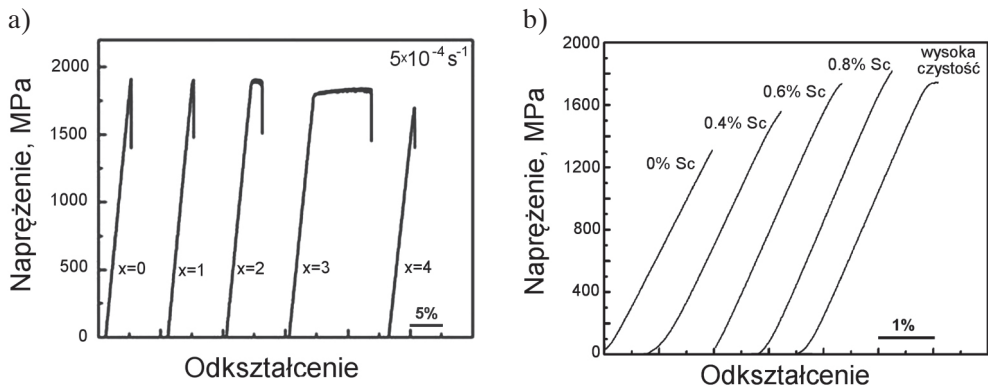
Rys. 2.7. Wykres CTP; krystalizacji amorficznego stopu $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ o różnej zawartości tlenu [52]

Należy podkreślić, że Zr o bardzo wysokiej czystości i obniżonej zawartości tlenu nie jest komercyjnie dostępny, gdyż stosowany jest on w przemyśle nuklearnym [53]. Ponadto cena dostępnego na rynku Zr o wysokim stopniu czystości (zawierającego ok. 150 ppm tlenu oraz śladowe ilości Hf) jest około dziesięciokrotnie wyższa od Zr w postaci gąbki, zawierającej do 8000 ppm tlenu [54, 55]. Ze względu na wysokie powinowactwo Zr do tlenu uważa się, że nawet w przypadku stosowania pierwiastków o najwyższym stopniu czystości i zapewnienia odpowiednich warunków procesu syntezy nie jest możliwe obniżenie poziomu tlenu poniżej 250–300 at. ppm [52, 56].

Dodatkowym dowodem na szkodliwy wpływ obecności tlenu w masywnych szklach metalicznych jest pogorszenie ich właściwości wytrzymałościowych. O ile obecność tlenków nie wpływa zbyt negatywnie na twardość czy wytrzymałość stopów, to znacząco zwiększa kruchość szkieł metalicznych. Wytrzymałość na ściskanie stopu $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15,4}Ni_{12,6}$ zawierającego ok. 940–960 ppm tlenu jest o ok. 10–15% niższa w porównaniu ze stopem zawierającym 410 ppm tlenu. Przeprowadzona próba zginania płytek o grubości ok. 0,5 mm wykazuje praktycznie brak plastyczności stopu o podwyższonej zawartości tlenu [50].

Aby zniwelować konieczność używania pierwiastków o bardzo wysokim stopniu czystości, stosuje się domieszkowanie stopów metalami ziem rzadkich, które wykazują wyższe powinowactwo chemiczne do tlenu niż cyrkon. Kündig i wsp. [57] badając wpływ Sc oraz La na skłonność do zeszklenia stopu $Zr_{52,5}Al_{10}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}$ zawierającego 90–120 ppm tlenu, wykazali pozytywny wpływ dodatku Sc w ilości 300–600 ppm, który pozwolił zwiększyć średnicę krytyczną z 4,5 mm do 12 mm, podczas gdy dodatek La skutkowało zmniejszeniem średnicy krytycznej.

Rysunek 2.8 przedstawia krzywe naprężenie – odkształcenie w próbie ściskania stopów szkłotwórczych domieszkowanych metalami ziem rzadkich. Dodatek 3% Lu do stopu $Cu_{47}Zr_{45}Al_8$ umożliwił uzyskanie 4,65% odkształcenia plastycznego bez wyraźnego pogorszenia wytrzymałości. Jednakże dalsze zwiększanie zawartości lutetu skutkowało spadkiem wytrzymałości przy jednoczesnym braku plastyczności (rys. 2.8a) [58]. Z kolei Jiang i wsp. [54] stosując cyrkon o niskim stopniu czystości (99,4%, w tym 1300 ppm tlenu) w stopie $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ i domieszkując go Sc, uzyskali zbliżone właściwości wytrzymałościowe do stopu wytworzonego z cyrkonu o bardzo niskiej (130 ppm) zawartości tlenu, co ilustruje rysunek 2.8b.



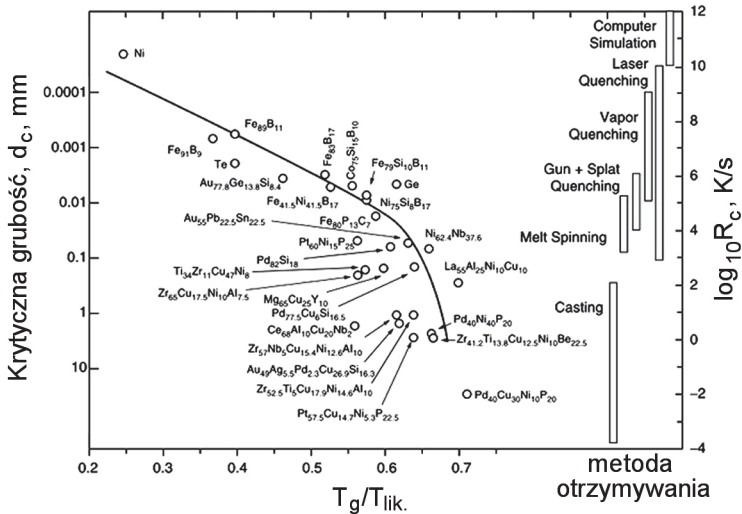
Rys. 2.8. Wpływ dodatków metali ziem rzadkich na wytrzymałość na ściskanie:
a) wpływ zawartości Lu w stopie $(Cu_{47}Zr_{45}Al_8)_{100-x}Lu_x$ [58];
b) wpływ zawartości Sc w stopie $(Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5)_{100-x}Sc_x$ [54]

Na szczególną uwagę zasługuje także Y, który stosowany jest jako dodatek w szklach metalicznych na osnowie Cu-Zr. Rolą tego składnika jest nie tylko związanie tlenu, ale także obniżenie temperatury likwidus i zbliżenie składu do eutektycznego. Jednakże zbyt duży dodatek skutkuje częściową krystalizacją stopu [54, 59]. Oznacza to, że określenie wpływu dodatków metali ziem rzadkich na możliwość wyeliminowania szkodliwego wpływu tlenu jest bardziej złożone i wymaga szczegółowych badań bazujących na oznaczeniu zawartości tlenu w składnikach wyjściowych oraz w wytworzonym stopie.

3. Metody wytwarzania masywnych szkieł metalicznych

Dobór metody wytwarzania szkieł metalicznych uwarunkowany jest głównie skłonnością do zeszklenia danego stopu, ale jak wykazano w podrozdziale 2.1, równie istotne są odpowiednie warunki procesu wytwarzania, ograniczające do minimum możliwość wprowadzenia tlenu do materiału.

Rysunek 3.1 przedstawia zależność krytycznej grubości szkieł metalicznych (d_c) i związanych z nią krytycznych szybkości chłodzenia (R_c) od zredukowanej temperatury zeszklenia $T_{rg} = T_g/T_{lik}$. Krytyczna szybkość chłodzenia czystych metali jest bardzo duża i wynosi ok. 10^{10} – 10^{12} K/s [41]. Ponieważ obecnie nie istnieją metody pozwalające na tak szybkie chłodzenie cieczy, nie jest możliwe zeszklenie czystych metali z fazy ciekłej. R_c chłodzenia wielu stopów metali jest już dużo niższa (10^4 – 10^6 K/s), co sprawia, że zeszklenie ich w postaci cienkich taśm jest obecnie stosunkowo proste. W przypadku stopów o wysokiej skłonności do zeszklenia możliwe jest zastosowanie metod pozwalających uzyskać próbki w postaci masywnej – pręty, płytki, wlewki itp.



Rys. 3.1. Krytyczna grubość materiałów amorficznych i krytyczna szybkość chłodzenia w funkcji zredukowanej temperatury zeszklenia T_{rg} różnych materiałów metalicznych [41]

Lin i Johnson [60] wykazali, że szybkość chłodzenia (dT/dt) osiągnięta w danej metodzie odlewania związana jest z wymiarem próbki (średnica, grubość) relacją:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{10}{d^2} \quad (3.1)$$

gdzie d – wymiar próbki, cm.

Zatem krytyczna szybkość chłodzenia R_c danego stopu związana jest z grubością krytyczną, a więc maksymalnym wymiarem (średnica, grubość) w pełni amorficznego wyrobu, zależnością:

$$R_c = \frac{10}{d_c^2} \quad (3.2)$$

gdzie d_c – grubość krytyczna, cm [3, 60].

Ponieważ uniknięcie krystalizacji wymaga szybkiego odprowadzenia ciepła w trakcie krzepnięcia, to zależność ta jest rozwiązaniem równania Fouriera. Wartość w liczniku uwzględnia współczynnik przewodzenia ciepła, ciepło właściwe oraz temperaturę likwidus stopu i zdaniem autorów w przypadku szkieł metalicznych wynosi ok. $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{K/s}$.

Przykładowo przy krytycznej szybkości chłodzenia stopu równej 100 K/s maksymalna grubość (średnica) wynosi 0,31 cm, podczas gdy dla R_c równej 10 K/s wartość d_c wzrasta do 1 cm. Z kolei wzrost grubości krytycznej o jeden rząd wielkości powoduje obniżenie wymaganej szybkości chłodzenia o dwa rzędy wielkości.

Według Löfflera i wsp. [41] zależność (3.1) powinna przyjąć postać:

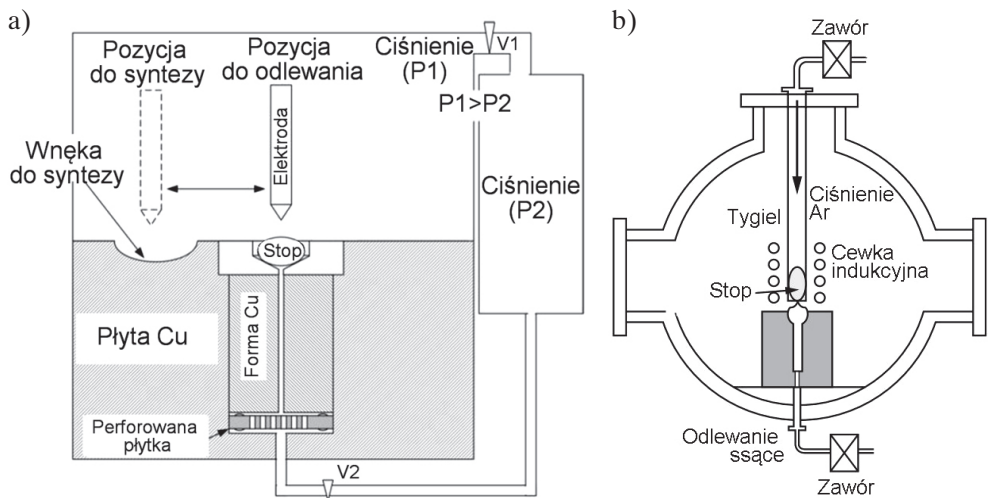
$$\frac{dT}{dt} = \frac{20}{d^2} \quad (3.3)$$

Różnica związana jest z innymi założeniami przyjętymi do rozwiązania równania przepływu ciepła przez obu autorów [41, 60].

W większości metod wytwarzania masywnych szkieł metalicznych jako materiał formy wykorzystuje się miedź ze względu na konieczność jak najszybszego odprowadzenia ciepła z układu. Aby zintensyfikować ten proces, w niektórych przypadkach miedziana forma jest dodatkowo chłodzona wodą. Przykładem takiej metody jest odlewanie ssące (ang. *suction casting*), przedstawione schematycznie na rysunku 3.2a. Zasada działania tej metody sprowadza się do wytworzenia odpowiedniej siły ssącej w postaci różnicy ciśnień panujących w komorze i zbiorniku (lub zbiornikach) będącym rezerwuarem próżni. Stop zazwyczaj topiony jest w łuku elektrycznym generowanym

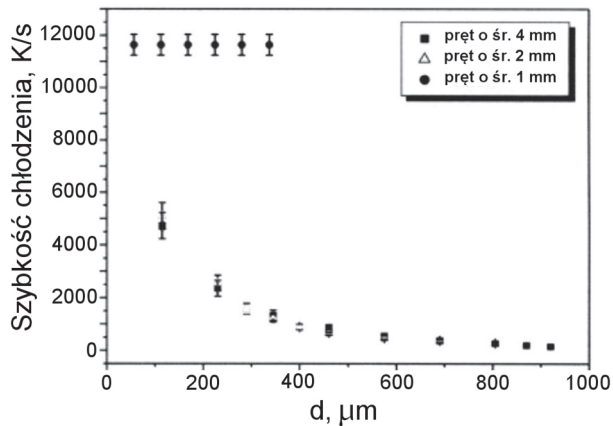
przepływem strumienia elektronów o dużej gęstości pomiędzy katodą (elektroda wolframowa) i anodą (miedziana płyta). Proces topienia łukowego wymaga użycia gazu ochronnego. Ze względu na bardzo szkodliwy wpływ tlenu na skłonność do zeszklenia stopu należy stosować gaz o wysokim stopniu czystości. Otwarcie odpowiedniego zaworu (V2 na rysunku 3.2a) prowadzi do zassania ciekłego stopu do dwuczęściowej miedzianej formy. Umożliwia to wytworzenie materiałów w różnej postaci, m.in. prętów, płytek i stożków.

Bardzo popularną metodą otrzymywania masywnych szkieł metalicznych jest metoda odlewania ciśnieniowego (ang. *copper mold casting*), polegająca na wypchnięciu ciśnieniem gazu roztopionego indukcyjnie stopu do miedzianej formy przez ujęcie znajdujące się w dolnej części tygla (rys. 3.2b) wykonanego zazwyczaj z kwarcu lub azotku boru. Pewnym ograniczeniem tej metody jest możliwość reakcji pomiędzy tygłem i stopem. Do zalet należy zaliczyć możliwość odlewania w próżni bądź w atmosferze gazu ochronnego, kontrolowane warunki nagrzewania indukcyjnego, umożliwiające dokładny dobór temperatury odlewania i pozwalające uniknąć zbytniego przegrzania stopu.



Rys. 3.2. Schematy metod wytwarzania masywnych szkieł metalicznych wykorzystujących topienie: a) łukowe [61]; b) indukcyjne [41]

Rysunek 3.3 przedstawia szybkości chłodzenia osiągnięte przy zastosowaniu metody odlewania ssącego, oszacowane na podstawie analizy cech mikrostruktury stopu Fe-25Ni krzepnącego w warunkach przechłodzenia stężeniowego. Szybkość chłodzenia przy powierzchni prętów o średnicy 2 mm jest rzędu 5000 K/s i wykładniczo maleje wraz z oddaleniem się od powierzchni prętów do wartości ok. 100 K/s w centralnej części prętów [62].

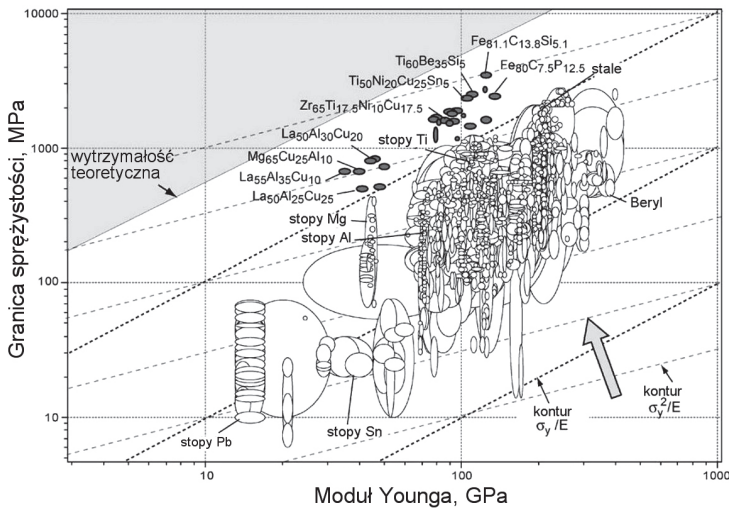


Rys. 3.3. Szybkość chłodzenia stopów w metodzie *suction casting* oszacowana metodą pośrednią [62]

Srivastava i wsp. [63] porównali szybkość chłodzenia w metodach odlewania klasycznego, ssącego i odśrodkowego. Na podstawie pomiarów odległości międzyłytkowych w eutektyce Al-33%Cu, stwierdzili, że metoda odlewania odśrodkowego zapewnia najwyższą szybkość chłodzenia, która w przypadku prętów o średnicy 3 mm waha się w granicach 70–340 K/s w zależności od miejsca pomiaru i sposobu oszacowania odległości międzyłytkowej. Jako najmniej efektywną metodę autorzy wskazali odlewanie ssące, choć, jak zauważyli, prawdopodobnie było to wynikiem niedoskonałości zastosowanej aparatury [63]. Z kolei Coury i wsp. [64] wykazali pewną przewagę odlewania ssącego nad odlewaniem odśrodkowym, polegającą na znacznie niższej zawartości tlenu w stopie wytworzonym pierwszą metodą. W konsekwencji grubość krytyczna stopów z układu Cu-Zr-Al, określona na przekroju próbek w kształcie klinów odlanych przez zasysanie, była ponad trzy razy większa niż w metodzie odlewania odśrodkowego.

4. Własności mechaniczne szkieł metalicznych i kompozytów amorficzno-krystalicznych

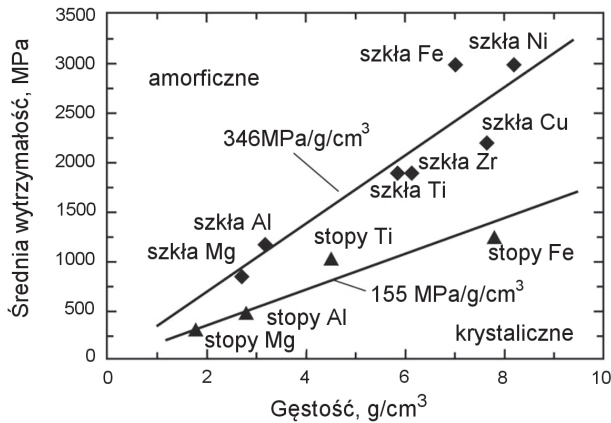
Ze względu na obecność defektów sieci w strukturze materiałów polikrystalicznych ich wytrzymałość rzeczywista jest o wiele niższa od wytrzymałości teoretycznej. Rysunek 4.1 przedstawia zależność granicy sprężystości różnych metali i stopów, w tym szkieł metalicznych, od modułu Younga. Obszar zacieniony ilustruje maksymalne wartości teoretyczne, wyznaczone na podstawie znajomości siły wiązań pomiędzy atomami. Jak widać, szkła metaliczne są zlokalizowane znacznie bliżej wartości teoretycznych w porównaniu z pozostałymi materiałami.



Rys. 4.1. Granica sprężystości w funkcji modułu Younga dla 1507 metali i stopów [65]

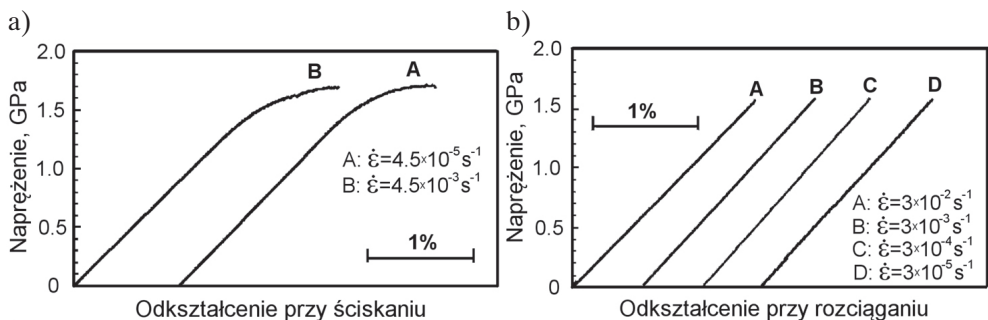
Wytrzymałość materiału o strukturze amorficznej jest ponaddwukrotnie wyższa od wytrzymałości tego samego materiału o strukturze krystalicznej (rys. 4.2), zaś granica sprężystości szkieł metalicznych wynosi ok. 2%, podczas gdy w przypadku materiałów krystalicznych o porównywalnej gęstości jest 3–4 razy niższa [41]. Masywne szkła

metaliczne są więc w stanie zmagazynować znacznie więcej energii niż jakiegokolwiek inne materiały [65].



Rys. 4.2. Zależność wytrzymałości od gęstości w przypadku różnych materiałów amorficznych i krystalicznych [41]

Szklá metaliczne w temperaturze otoczenia podlegają odkształceniu heterogenicznemu, polegającemu na gwałtownej lokalizacji odkształcenia w pasmach ścinania, co prowadzi do nagłego pęknięcia [66, 67]. O ile materiały te poddane jednoosiowemu ścisłkaniu mogą wykazywać niewielki zakres odkształcenia plastycznego (rys. 4.3a), to nie ujawnia się ono w próbie rozciągania (rys. 4.3b). Cechą charakterystyczną masywnych szkieł metalicznych jest zróżnicowanie ich własności mechanicznych wyznaczonych przy zastosowaniu obu rodzajów obciążenia, co przejawia się również różnicą w kątach ścinania oraz morfologii przełomów [68]. Ponieważ w próbie ścisłkania szkieł metalicznych kąt ścinania jest nieco niższy niż 45° (zwykle wynosi ok. 42–43°), to jako kryterium wytrzymałości przyjmowane jest kryterium Mohra–Coulomba [68–70].

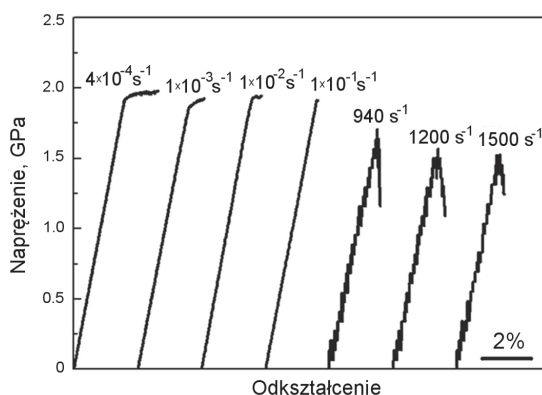


Rys. 4.3. Porównanie własności mechanicznych masywnego szkła metalicznego $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ podanego próbie: a) ścisłkaniu; b) rozciągania [68]

4.1. Czynniki wpływające na odkształcalność szkieł metalicznych

Określenie własności wytrzymałościowych masywnych szkieł metalicznych wymaga rozpatrzenia wielu czynników zewnętrznych i wewnętrznych, mających istotny wpływ na odkształcalność tych materiałów. Do czynników zewnętrznych zaliczyć można prędkość odkształcania, geometrię próbki, temperaturę oraz sztywność maszyny wytrzymałościowej. Zmniejszenie stosunku wysokości do średnicy cylindrycznych próbek prowadzi do pozornego zwiększenia plastyczności podczas ściskania [71–74]. Związane jest to nachyleniem pasm ścinania w stosunku do kierunku działania siły przy jednoosiowym ściskaniu. Zmiana stosunku wysokości do średnicy badanych próbek z 2:1 do 1:2 może spowodować, że pasma ścinania nie będą dalej propagować ze względu na kontakt próbki z głowicą maszyny wytrzymałościowej [74]. W ten sposób uzyskać można nawet 80% odkształcenia plastycznego w stopie $\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ [71]. Równie istotnym czynnikiem jest sztywność maszyny wytrzymałościowej. Przy zachowaniu stałej geometrii próbek i ich modułu Younga wyższa sztywność maszyny obniża skłonność do powstania jednego dominującego pasma ścinania, tym samym przyczyniając się do wyższej plastyczności stopu [74, 75].

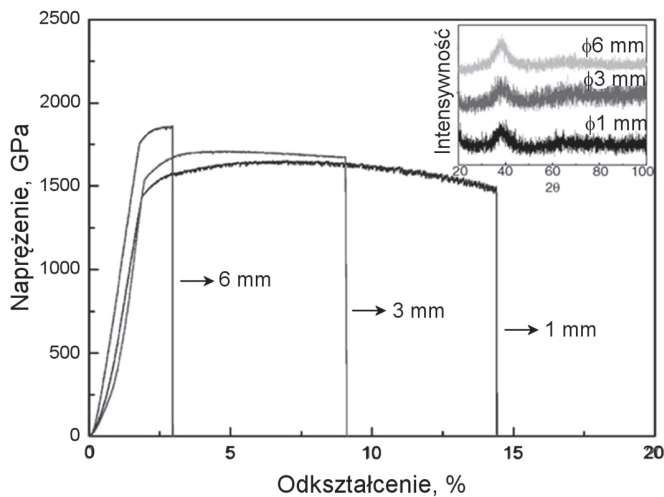
Doniesienia literaturowe na temat wpływu prędkości odkształcania na wytrzymałość i plastyczność masywnych szkieł metalicznych wskazują na istotny wpływ tego parametru. Zheng i wsp. [76] wykazali, że wytrzymałość stopu $\text{Zr}_{50,7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12,3}$ ściskanego w zakresie prędkości odkształcania od 10^{-4} s^{-1} do 10^{-1} s^{-1} nie ulega znaczącej zmianie, podczas gdy w zakresie dynamicznego odkształcania jest wyraźnie niższa (rys. 4.4). Jednocześnie wzrost prędkości odkształcania zmniejszał zakres odkształcenia plastycznego, który przy szybkości $1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ nie był już widoczny na krzywej ściskania.



Rys. 4.4. Krzywe naprężenie-odkształcenie zarejestrowane w teście ściskania próbek ze stopu $\text{Zr}_{50,7}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9\text{Al}_{12,3}$ przy różnych prędkościach odkształcania [76]

Obecność charakterystycznych „ząbków” na krzywych ściskania oraz nanoindentacji jest wynikiem aktywacji i propagacji nowych pasm ścinania i została potwierdzona w przypadku wielu masywnych szkieł metalicznych [77–80]. Dowodzi to, że pomimo braku klasycznych defektów sieci materiały te cechują się pewnym specyficznym mechanizmem odkształcenia plastycznego w skali mikro.

Generalnie uważa się, że szkła metaliczne są pozbawione defektów sieci. Specyficznym rodzajem defektów są tzw. objętości swobodne (ang. *free volumes*), których obecność w szklach metalicznych jest efektem krzepnięcia przechłodzonej fazy ciekłej, charakteryzującej się nadmiarową, w porównaniu z kryształem, objętością [81]. Efekt ten jest zbliżony do zwiększonej liczby wakancji w stopach Al-Cu przesyconych z zakresu stabilności jednorodnego roztworu stałego α -Al(Cu). Ilość nadmiarowych objętości swobodnych ściśle zależy od szybkości chłodzenia i jest tym wyższa, im wyższa szybkość chłodzenia ze względu na krótszy czas krzepnięcia [69, 79]. Rysunek 4.5 przedstawia krzywe naprężenie – odkształcenie szkła metalicznego na osnowie Ti odlanego w postaci prętów o różnej średnicy. Wraz ze wzrostem średnicy maleje szybkość chłodzenia stopu, co wiąże się z coraz mniejszą ilością objętości swobodnych i w rezultacie prowadzi do wzrostu wytrzymałości przy jednoczesnym obniżeniu plastyczności stopu [69].



Rys. 4.5. Krzywe naprężenie – odkształcenie uzyskane w teście ściskania próbek ze stopu $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_3\text{Cu}_{12}\text{Be}_{20}$ o różnej średnicy (w tle dyfraktogramy rentgenowskie) [69]

Na podstawie teorii objętości swobodnych stworzony został podstawowy model mechanizmu odkształcenia szkieł metalicznych. Model ten zakłada, że odkształcenie związane jest z przeskokiem pewnej skończonej liczby atomów w miejscach o luźniejszym ułożeniu atomów [81]. Nie odzwierciedla on jednak rzeczywistości, gdyż z obli-

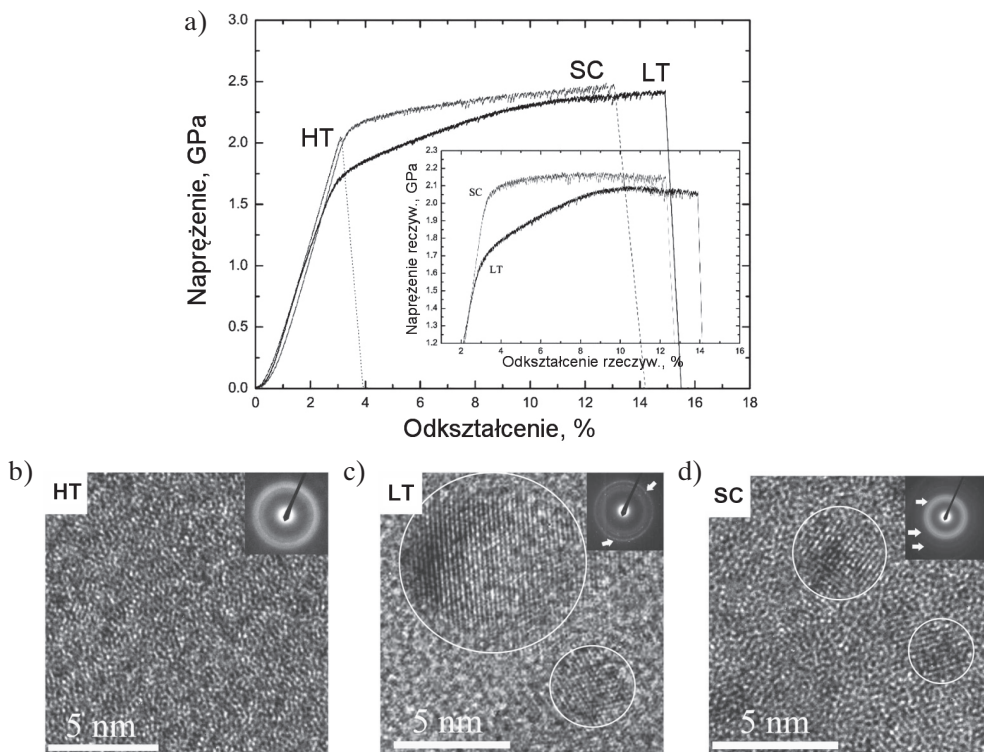
czeń wynika, że ilość objętości swobodnych wymagana do odkształcenia plastycznego rzędu kilku procent jest zbyt duża [82, 83]. Za bardziej realny uznawany jest obecnie model strefy transformacji ścinającej (ang. *Shear Transformation Zone* – STZ), zakładający ruch lokalnej grupy atomów, która ulega odkształceniu, od jednej konfiguracji o stosunkowo niskiej energii do drugiej konfiguracji o niskiej energii, i ich przejście przez stan aktywowany cieplnie o wyższej energii i objętości swobodnej [84].

Pomimo różnic oba modele zakładają, że odkształcenie zachodzi w wyniku lokalnego przegrupowania atomów, co prowadzi do akomodacji odkształcenia. Należy podkreślić, że opis odkształcenia w szklach metalicznych wciąż jeszcze jest kwestią nierozstrzygniętą, w związku z czym w literaturze pojawiają się nowe teorie [85–88].

Wiele doniesień literaturowych wskazuje na to, że obecność zakresu plastycznego na krzywych ściskania wynika głównie z niejednorodności stopów, które choć są rentgenowsko amorficzne, to bardzo często mają w strukturze obszary nanokrystaliczne. Ich obecność skutkuje wymuszeniem lokalizacji odkształcenia w wielu pasmach oraz wzajemnego oddziaływania i generowania nowych pasm ścinania [23, 45, 89–93]. Jedną z teorii wyjaśniającą nanokrystalizację związana jest z różnicami entalpii mieszania pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami wchodzącymi w skład stopu. Zgodnie z regułą podaną przez Inouego (rozdz. 2), aby stop charakteryzował się dużą skłonnością do zeszklenia, wszystkie pary atomów winny wykazywać ujemne entalpie mieszania. Jeśli zatem w układzie trójskładnikowym, pomimo spełnienia powyższego warunku, entalpie mieszania poszczególnych par składników będą się znacząco różnić, może się pojawić tendencja do lokalnego podziału na obszary wzbogacone i zubożone w składniki [49]. Takie lokalne fluktuacje składu chemicznego stopu sprzyjają powstawaniu niejednorodności w skali atomowej niemożliwych do wychwycenia metodami rentgenowskimi czy nawet klasyczną transmisyjną mikroskopią elektronową [94].

Druga teoria zakłada obecność w fazie amorficznej lokalnych klastrów, czyli grup atomów o uporządkowaniu bliskiego i średniego zasięgu [3, 95, 96]. Przyjmuje się, że klastry takie występują powyżej temperatury zeszklenia, a w niektórych stopach nawet w stanie ciekłym. Do najczęściej obserwowanych zalicza się uporządkowanie ikosaedryczne [3, 97]. Ich obecności przypisuje się poprawę plastyczności stopów [95, 98–100]. Najnowsze badania wpływu obecności takich klastrów na własności mechaniczne w stopach Zr wskazują na decydujący wpływ ich wielkości. Jeśli klastry są rzędu kilkudziesięciu nanometrów, to ich obecność nie przyczynia się do blokowania propagujących pasm ścinania. Dopiero subnanometryczne wydzielenia fazy ikosaedrycznej, powstałe na skutek zwiększonej szybkości chłodzenia stopu, pozwalają uzyskać poprawę plastyczności [99].

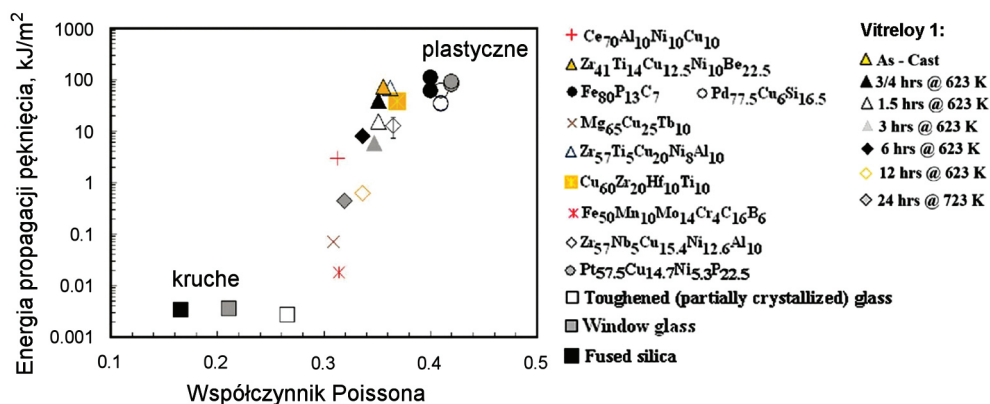
Należy więc sądzić, że ilość klastrów oraz ich rodzaj zależą od warunków odlewania, w tym również przegrzania stopu powyżej temperatury likwidus. Oznacza to, że ten sam stop, w zależności od stopnia przegrzania, może się znacząco różnić strukturą w skali nanometrycznej i co za tym idzie – również własnościami mechanicznymi (rys. 4.6).



Rys. 4.6. Porównanie wpływu metody wytwarzania na właściwości mechaniczne i strukturę stopu $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$: a) krzywe napężenie – odkształcenie; obrazy HRTEM próbek wytworzonych metodą: b) odlewania ciśnieniowego (ang. *ejection casting*) w temperaturze 1973 K (HT); c) odlewania ciśnieniowego w temperaturze 1273 K (LT); d) odlewania ssącego (SC) [101]

Obecność nanokrystalicznych wydzieli w stopie $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$ odlanym w temperaturze 1273 K umożliwiło uzyskanie odkształcenia plastycznego w próbie ścisnienia (LT na rysunku 4.6a), podczas gdy przegrzanie stopu do temperatury 1973 K (HT) skutkowało kruchym pękaniem, a w strukturze nie obserwowano żadnych nanokrystalitów (rys. 4.6b) [101]. Według autorów zbliżone wyniki do odlewania ciśnieniowego w niskich temperaturach uzyskano w przypadku próbek stopu wytworzonego metodą *suction casting* (SC), mimo że temperatura osiągnięta w łuku elektrycznym jest znacznie wyższa niż podczas nagrzewania indukcyjnego.

Na podstawie analizy własności mechanicznych wielu metalicznych stopów szkło-twórczych wykazano, że istnieje pewna krytyczna wartość współczynnika Poissona ν , powyżej której amorficzne stopy wykazują podwyższoną plastyczność (rys. 4.7). Powszechnie przyjmuje się, że niezależnie od składu stopu wartość ta wynosi ok. 0,31–0,32, co odpowiada stosunkowi modułu Kirchhoffa (G) do modułu Helmholtza (K) równemu 0,41–0,43 [102, 103].



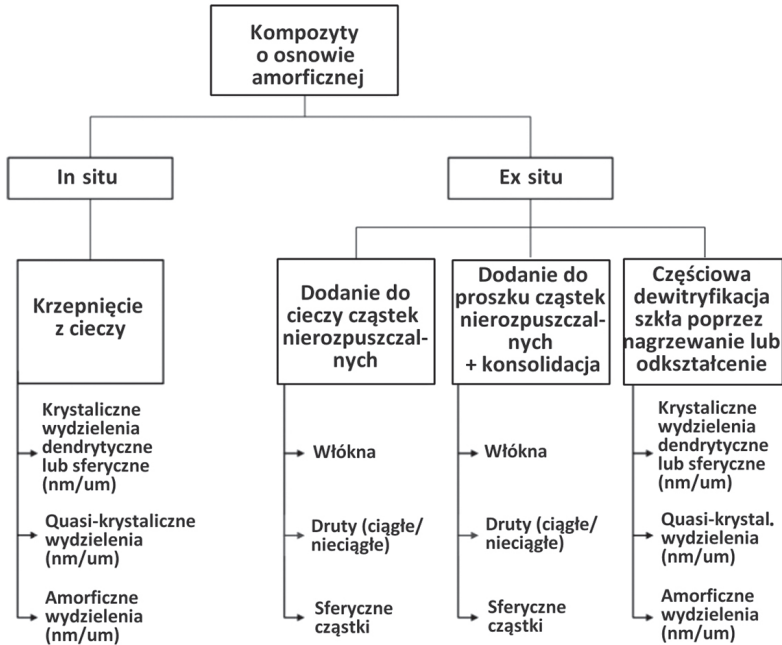
Rys. 4.7. Zależność energii łamania różnych materiałów o strukturze amorficznej od współczynnika Poissona wg [103]

4.2. Kompozyty amorficzno-krystaliczne

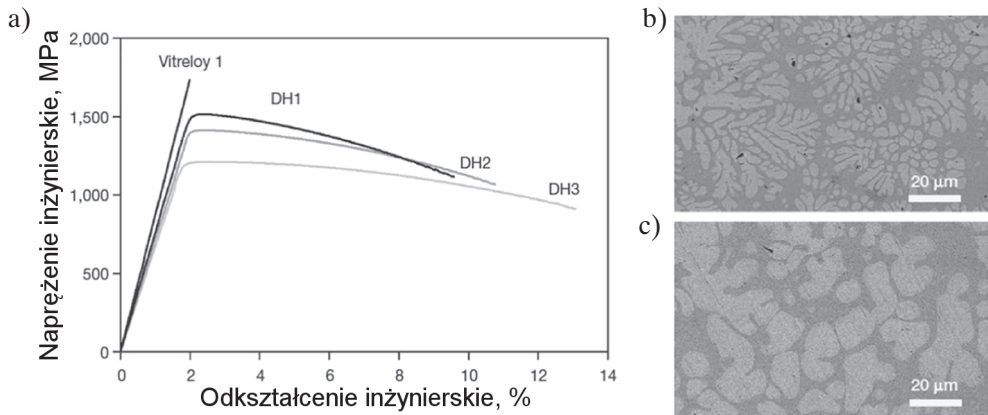
Ze względu na znaczną kruchość większości masywnych szkielek metalicznych, zainteresowanie naukowców wzbudziły kompozyty amorficzno-krystaliczne, które można wytwarzać w powtarzalny sposób. Rysunek 4.8 ilustruje możliwości wytworzenia takich kompozytów, które ogólnie podzielić można na *in situ*, czyli powstające bezpośrednio z fazy ciekłej w trakcie chłodzenia, oraz *ex situ*, w których krystaliczna faza nierozpuszczalna w cieczy dodawana jest przed etapem topienia stopu. Istnieje wiele doniesień literaturowych na temat właściwości mechanicznych takich kompozytów, które w znacznym stopniu uzależnione są od ułamka objętości, rodzaju, wielkości i dyspersji krystalicznych wydzieleni rozmieszczonych w amorficznej osnowie. Sama obecność krystalicznej fazy nie jest jednak warunkiem wystarczającym poprawy plastyczności stopu.

Jak wykazali Bian i wsp. [105], wielkość wydzieleni ma duży wpływ na powstawanie mikropęknięć na granicy osnowa – cząstka w trakcie odkształcania. Optymalny wpływ obecności wydzieleni uzyskuje się wówczas, gdy jest możliwy ruch dyslokacji wewnątrz krystalicznych wydzieleni, ale nieosiągnięty jest warunek niestabilności pasm ścinania w amorficznej osnowie. Warunek ten jest spełniony wówczas, gdy moduł sprężystości poprzecznej G (moduł Kirchoffa) wydzieleni jest niższy niż G amorficznej osnowy oraz gdy odległość pomiędzy wydzieleniami jest mniejsza niż strefa odkształcania plastycznego. Przykład mikrostruktury spełniającej powyższe warunki przedstawiono rysunku 4.9. Niewielka modyfikacja składu chemicznego stopu komercyjnego Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni₁₀Be_{22,5} (Vitreloy 1) oraz dobranie odpowiednich warunków wytwarzania pozwoliły na utworzenie krystalicznych dendrytycznych wydzieleni. Przy średniej odległości pomiędzy dendrytami wynoszącej ok. 80–140 μm oraz strefie odkształcania plastycznego rzędu 200 μm udało się znacząco poprawić plastyczność tego

stopu. Należy jednak zauważyć, że w porównaniu ze stopem Vitreloy 1 spadła maksymalna wytrzymałość, a także występuje efekt mięknięcia odkształceniowego.



Rys. 4.8. Schemat przedstawiający różne możliwości uzyskania kompozytów amorficzno-krystalicznych wg [104]



Rys. 4.9. Porównanie własności mechanicznych maszynego szkła metalicznego (Vit 1) i kompozytów amorficzno-krystalicznych (a) oraz obrazy mikrostruktur stopów DH1 (b) i DH3 (c) obserwowanych za pomocą SEM [31].
 DH1 – $Zr_{36,6}Ti_{31,4}Nb_7Cu_{5,9}Be_{19,1}$,
 DH2 – $Zr_{38,3}Ti_{32,9}Nb_{7,3}Cu_{6,2}Be_{15,3}$, DH3 – $Zr_{39,6}Ti_{33,9}Nb_{7,6}Cu_{6,4}Be_{12,5}$

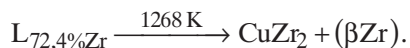
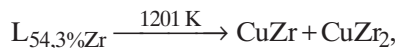
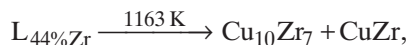
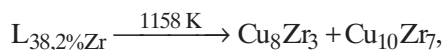
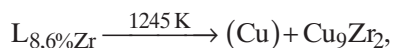
Pod względem poprawy plastyczności stopów pożądanym kształtem wydzielen jest kształt kulisty. Wydzielenia takie mogą powstać w stopach z przemianą monotektyczną w trakcie chłodzenia początkowo jednorodnej cieczy przez zakres niemieszalności. W stopie na osnowie Fe-Cu zmiana zawartości obu składników wpływa istotnie na ułamki objętości faz ciekłych bogatych odpowiednio w żelazo lub miedź. W zależności od składu chemicznego stopu osnowę stanowić może amorficzna faza bogata w Fe lub krystaliczna faza bogata w Cu, przy czym faza występująca w mniejszości przyjmuje kulisty kształt [106]. Jednakże ze względu na dodatnią entalpię mieszania pomiędzy dwoma podstawowymi składnikami stopu, która wymagana jest do podziału w fazie ciekłej, skłonność do zeszklenia jest bardzo ograniczona. Dlatego kompozyty amorficzno-krystaliczne w stopach z monotektyką można wytwarzać jedynie w postaci cienkich taśm [106–112].

5. Masywne szkła metaliczne i kompozyty amorficzno-krystaliczne w stopach na osnwie Cu-Zr

5.1. Wykres fazowy Cu-Zr

Na wykresie równowagowym Cu-Zr (rys. 5.1a) stabilne są trzy roztwory stałe graniczne oraz sześć faz międzymetalicznych. Podstawowe dane krystalograficzne faz występujących w układzie Cu-Zr zestawiono w tabeli 5.1. Cztery spośród faz międzymetalicznych, tj. $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr oraz CuZr_2 , mają kongruentny punkt topnienia.

W układzie tym zachodzi pięć przemian eutektycznych:



W stopach, których składy chemiczne mieszczą się w zakresie od 41,18% at. do 66,67% at. Zr, w temperaturze poniżej 988 K współistnieją fazy $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ o strukturze rombowej oraz CuZr_2 o strukturze tetragonalnej. W trakcie nagrzewania dochodzi do przemiany eutektoidalnej tych faz, w wyniku której powstaje faza CuZr o strukturze regularnej. Temperatura przemiany eutektoidalnej (T_1 na rysunku 5.1a) wynosi 988 K (715°C), ale w trakcie chłodzenia w warunkach nierównowagowych ulega obniżeniu,

co zaznaczono schematycznie jako temperaturę T_2 . W stopach podeutektoidalnych w temperaturze powyżej 715°C faza CuZr współistnieje z fazą $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, a w stopach nadeutektoidalnych – z fazą CuZr_2 . Fazy te mogą się wydzielać podczas chłodzenia bezpośrednio z cieczy lub w wyniku przemiany eutektoidalnej z fazy B2 CuZr.

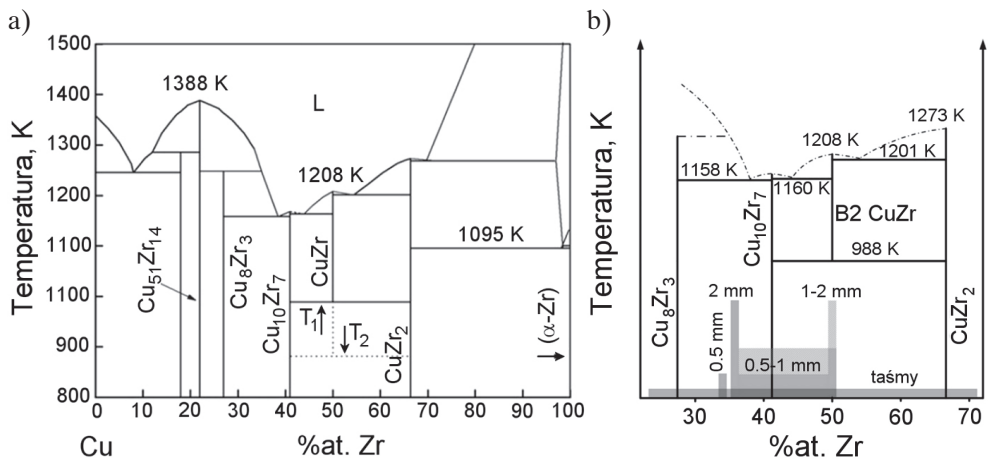
Tabela 5.1

Dane krystalograficzne faz występujących w układzie Cu-Zr wg [113]

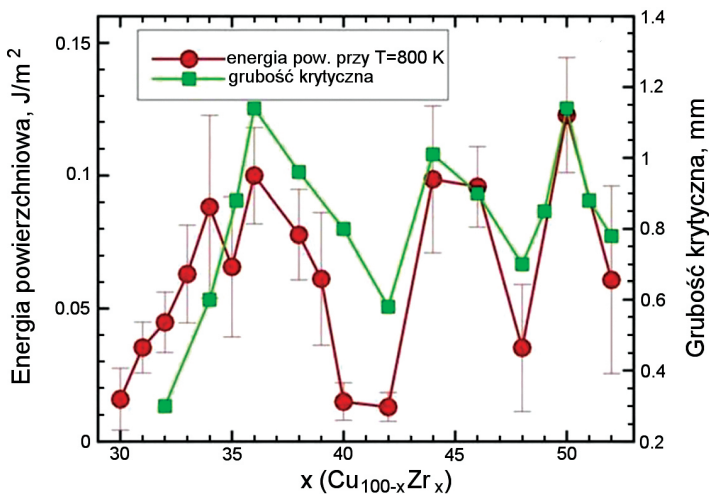
Faza	Zawartość Zr [% at.]	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna
(Cu)	od 0 do ~0,12	cF4	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
Cu_9Zr_2	18,18	–	–
$\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$	21,54	hP65	P6/m
Cu_8Zr_3	27,27	oP44	Pnma
$\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$	41,18	oC68	C2ca
CuZr	50	cP2	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$
CuZr_2	66,67	tI6	I4/mmm
(βZr)	od ~94,3 do 100	cI2	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$
(αZr)	od ~99,8 do 100	hP2	$\text{P6}_3/\text{mmc}$

Warto zaznaczyć, że faza CuZr jest fazą uporządkowaną i zgodnie z klasyfikacją *Strukturbericht* oznaczana jest jako B2, a jej prototypem jest związek CsCl [113]. Dlatego w dalszej części pracy faza ta oznaczana będzie jako B2 CuZr. W trakcie chłodzenia ciekłego stopu o składzie równoatomowym powstaje ona bezpośrednio z cieczy w temperaturze 1208 K (935°C).

Układ dwuskładnikowy Cu-Zr spełnia dwa z trzech warunków reguły Inouego dotyczącej projektowania składów stopów szklotwórczych (rozdz. 2), tzn. wykazuje silnie ujemną entalpię mieszania pomiędzy składnikami (-23 kJ/mol) oraz znaczą różnicę w wielkości atomów (promień atomowy Cu: 0,128 nm; Zr: 0,162 nm) [25]. W zakresie stężeń Cu od 30% at. do 70% at. możliwe jest zeszklenie stopów w postaci taśm odlewanych metodą *melt spinning* (rys. 5.1b), a w wąskim zakresie stężeń, odpowiadającym związkom $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ i $\text{Cu}_{64,5}\text{Zr}_{35,5}$, nawet prętów o średnicy do 2 mm [114–117]. Kang i wsp. [116] wykazali, że wysoka skłonność do zeszklenia stopów dwuskładnikowych Cu-Zr wynika z wysokiej energii powierzchniowej ciec/kryształ (rys. 5.2), a najwyższą oszacowaną wartość energii swobodnej powierzchniowej uzyskują składy $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$, $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ oraz $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$. W przypadku takich składów chemicznych stopów wytworzono masywne szkła metaliczne o grubości przekraczającej 1 mm (rys. 5.1b, 5.2).



Rys. 5.1. Wykres równowagowy Cu-Zr wg [113, 118] (a); krytyczna grubość szkła metalicznych w stopach Cu-Zr [61] (b)



Rys. 5.2. Energia swobodna powierzchniowa oraz krytyczna grubość szkła metalicznych w układzie Cu-Zr [116]

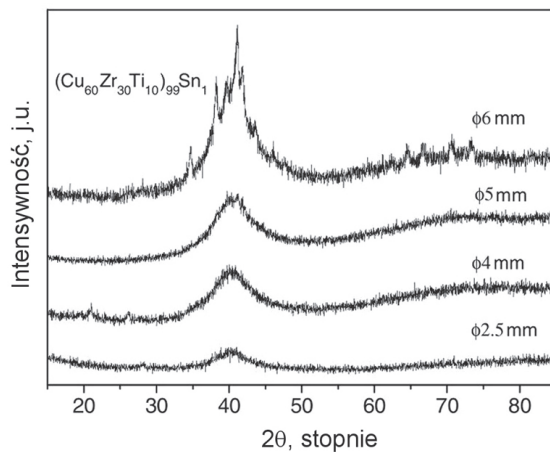
5.2. Masywne szkła metaliczne w stopach na osnowie Cu-Zr

Skłonność do zeszklenia stopu dwuskładnikowego Cu-Zr może być znacznie podwyższona dzięki dodatkowi metali przejściowych, takich jak Ti, Al czy Ni. Generalnie dodanie kolejnego składnika utrudnia proces krystalizacji w związku z koniecznością

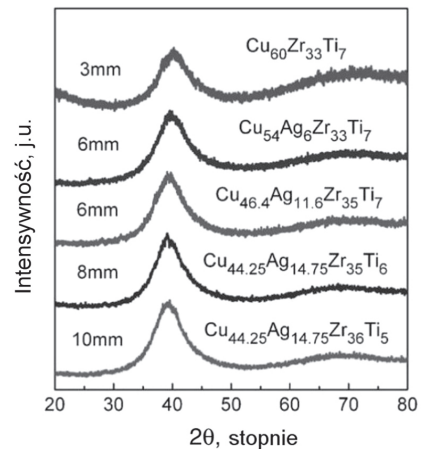
przegrupowania większej liczby składników w trakcie krzepnięcia [119]. Jednak domieszkowanie stopu zmienia jego skład chemiczny, co może doprowadzić do pogorszenia skłonności do zeszklenia.

Inoue i wsp. [120] wykazali, że dodatek 10% Ti kosztem Zr w układzie $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{Ti}_x$ umożliwił uzyskanie amorficznych prętów o średnicy 4 mm. Średnica krytyczna może zostać zwiększona o kolejny milimetr poprzez domieszkowanie tego stopu dodatkiem 1% Sn (rys. 5.3). Autorzy wykazali również, że dalsze zwiększanie zawartości Sn w stopie $(\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}\text{Ti}_{10})_{100-x}\text{Sn}_x$ znacząco pogarsza skłonność do zeszklenia stopu [121], co wskazuje, że w szklach metalicznych nawet niewielkie zmiany składu chemicznego znacząco wpływają na możliwość uzyskania fazy amorficznej. Należy zwrócić uwagę, że jako kryterium zeszklenia zazwyczaj przyjmuje się brak pików dyfrakcyjnych pochodzących od faz krystalicznych, a próg wykrywalności fazy w badaniach rentgenowskich szacuje się na kilka procent [122].

Z kolei Dai i wsp. [22] domieszkując stop $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{33}\text{Ti}_7$ srebrem, zwiększyli średnicę krytyczną z 3 mm do 10 mm w przypadku stopu $\text{Cu}_{44,25}\text{Ag}_{14,75}\text{Zr}_{36}\text{Ti}_5$, co ilustruje rysunek 5.4.



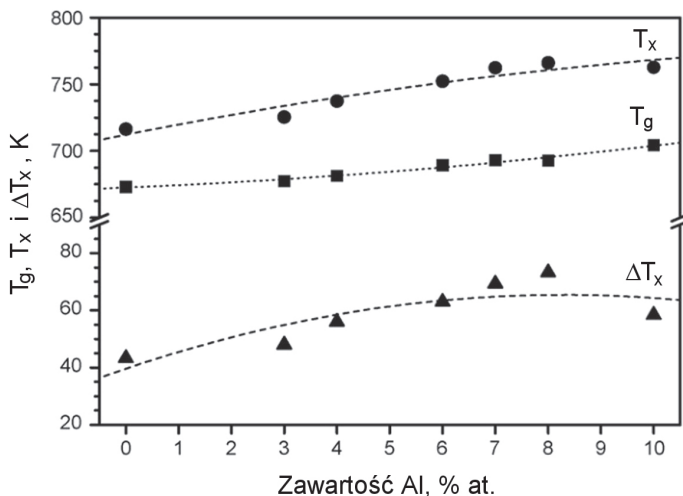
Rys. 5.3. Zapisy dyfraktometryczne stopu $(\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10})_{99}\text{Sn}_1$ w postaci prętów o różnej średnicy [121]



Rys. 5.4. Zapisy dyfraktometryczne stopów z układu Cu-Zr-Ti-Ag w postaci prętów o różnej średnicy XRD [22]

Kolejnym pierwiastkiem, który znacząco poprawia skłonność do zeszklenia stopu Cu-Zr, jest aluminium. Dodatek do 8% tego składnika do stopu $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ zwiększa zakres przechłodzonej cieczy, będący różnicą temperatury początku krystalizacji i zeszklenia, aż o 30 K (rys. 5.5), podczas gdy dalsze zwiększanie zawartości Al skutkuje zawężeniem tego zakresu [123]. W rezultacie już w układzie trójskładnikowym

Cu-Zr-Al można uzyskać średnicę krytyczną przekraczającą 10 mm. W przypadku stopów $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ oraz $Cu_{47}Zr_{45}Al_8$ średnice krytyczne tworzenia fazy szklistej zostały oszacowano na odpowiednio 16 mm [124] i 15 mm [25].



Rys. 5.5. Wpływ zawartości Al w stopie $(Cu_{50}Zr_{50})_{100-x}Al_x$ na wartości temperatur zeszklenia (T_g), początku krystalizacji (T_x) oraz zakresu przechłodzonej cieczy (ΔT_x) wyznaczone w badaniach DSC [123]

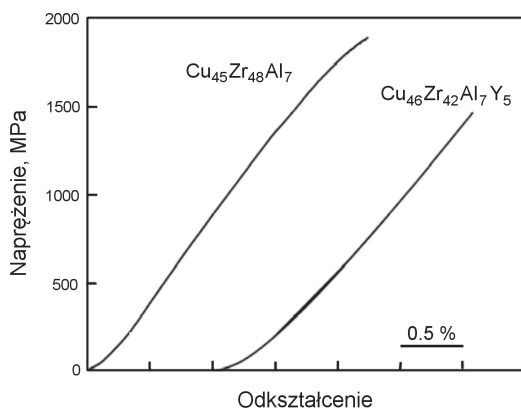
Podobnie jak w układzie Cu-Zr-Ti również w stopach Cu-Zr-Al dodanie czwartego składnika umożliwia poprawę skłonności do zeszklenia. Szczególnie istotny wpływ wywierają metale ziem rzadkich. W tabeli 5.2 zestawiono średnice krytyczne, temperatury charakterystyczne (T_g , T_x , T_L) oraz wyznaczniki skłonności do zeszklenia stopów z układu Cu-Zr-Al-Y. Dodatek już 2% itru do stopu Cu-Zr-Al pozwala uzyskać ponaddwukrotnie wyższą średnicę krytyczną, zaś najwyższą skłonność do zeszklenia osiągnięto przy zawartości 5% tego składnika [125]. Pierwiastek ten przyczynia się jednak do zwiększenia kruchości stopów (rys. 5.6), powodując fragmentację ściskanych próbek na wiele drobnych kawałków [126]. W wyniku niewielkiej modyfikacji składu stopu średnica krytyczna może osiągać nawet powyżej 20 mm. Podobny efekt wywołują inne metale ziem rzadkich, np. Sc [57], Lu, Dy [58] i Er [127].

O ile niektóre szkła metaliczne (np. $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ i $Cu_{60}Hf_{25}Ti_{15}$) poddane jednosiowemu ściskaniu wykazują niewielką plastyczność, to w próbie rozciągania najczęściej pękają tuż po przekroczeniu zakresu odkształceń sprężystych (rys. 5.7). Jak pokazano na rysunkach 1.3a i 5.6, szkła metaliczne z układu Cu-Zr-Al najczęściej nie wykazują żadnej plastyczności, pomimo wartości współczynnika Poissona powyżej krytycznej wartości 0,32 [124].

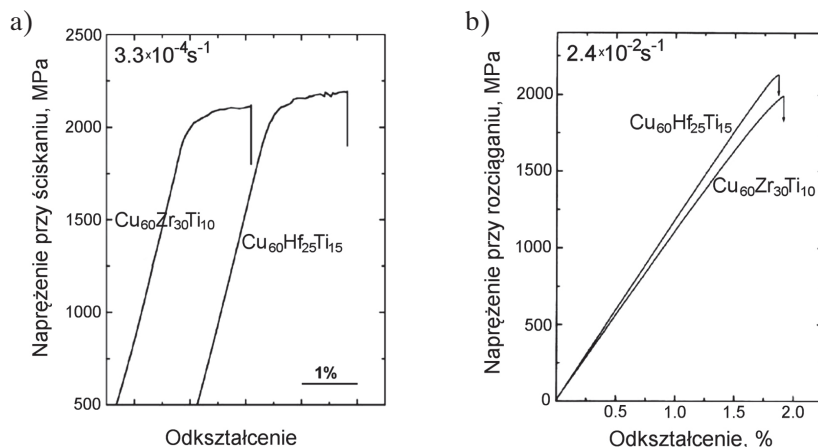
Tabela 5.2

Porównanie skłonności do zeszklenia różnych stopów z układu Cu-Zr-Al-Y [125]

Skład stopu [% at.]	Średnica krytyczna [mm]	T_g [K]	T_x [K]	T_L [K]	$\Delta T_x = T_x - T_g$ [K]	$\Delta T_{rg} = \frac{T_g}{T_L}$	$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_L}$
$Cu_{46}Zr_{54}$	2	696	746	1201	50	0,58	0,393
$Cu_{46}Zr_{47}Al_7$	3	705	781	1163	76	0,61	0,418
$Cu_{46}Zr_{45}Al_7Y_2$	8	693	770	1143	77	0,61	0,419
$Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$	10	672	772	1113	100	0,60	0,432
$Cu_{46}Zr_{37}Al_7Y_{10}$	4	665	743	1118	78	0,59	0,417



Rys. 5.6. Własności mechaniczne stopów $Cu_{45}Zr_{48}Al_7$ i $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$ wyznaczone w próbie ściskania [126]



Rys. 5.7. Krzywe napężenie – odkształcenie szkieł metalicznych na osnowie Cu uzyskanych w próbie: a) ściskania; b) rozciągania [4]

5.3. Wykres fazowy Al-Cu-Zr

Stopy z układu Cu-Zr z dodatkiem Al mają znacząco wyższą, w porównaniu z układem Cu-Zr, skłonność do zeszklenia. Dodanie kolejnego składnika do stopu dwuskładnikowego z jednej strony wiąże się z koniecznością jego redystrybucji w trakcie krzepnięcia, a z drugiej umożliwia powstanie nowych faz nieistniejących w stopie podwójnym.

W układzie Al-Cu-Zr stabilnych jest dziesięć trójskładnikowych faz międzymetalicznych. Fazy te oznaczane są literą τ z kolejnymi liczbami porządkowymi: τ_1 – $\text{Al}_{14}\text{Cu}_{71}\text{Zr}_{15}$; τ_2 – $\text{Al}_{13}\text{Cu}_{14}\text{Zr}_{73}$; τ_3 – $\text{Al}_{21}\text{Cu}_{28}\text{Zr}_{51}$; τ_4 – $\text{Al}_{25}\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{25}$; τ_5 – $(\text{Al,Cu})_{0,667}(\text{Zr})_{0,333}$; τ_6 – $\text{Al}_{37,5}\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{12,5}$; τ_7 – $(\text{Al,Cu})_{50}\text{Cu}_{42,3}\text{Zr}_{7,7}$; τ_8 – $\text{Al}_{62,5}(\text{Al,Cu})_{12,5}\text{Zr}_{25}$; τ_9 – $\text{Al}_{67,2}\text{Cu}_{15,7}\text{Zr}_{17,1}$ i τ_{10} – $\text{Al}_{24,1}\text{Cu}_{55,2}\text{Zr}_{20,7}$ [128].

Dotychczas nie jest znana struktura trzech pierwszych faz międzymetalicznych. Faza τ_4 , którą zapisać można jako AlCu_2Zr , ma strukturę regularną. Taką sieć krystalograficzną mają również fazy τ_5 , τ_6 , τ_7 , τ_8 i τ_{10} , podczas gdy fazy τ_7 i τ_9 krystalizują w układzie tetragonalnym [128].

Rysunek 5.8 ilustruje projekcję powierzchni likwidus w stopach Cu-Zr-Al. Krzywe obrazują projekcje przemian eutektycznych (E), perytektycznych (P) lub typu U, a strzałki wskazują kierunek obniżania temperatury. W stopach Cu-Zr o zbliżonej zawartości obu składników oraz zawierających dodatek Al w ilości do ok. 4–5% pierwszą z faz krystalizujących z cieczy jest faza B2 CuZr. W stopach o wyższych zawartościach Al, w zależności od składu stopu, jako pierwsza powinna wydzielić się faza τ_3 lub τ_4 .

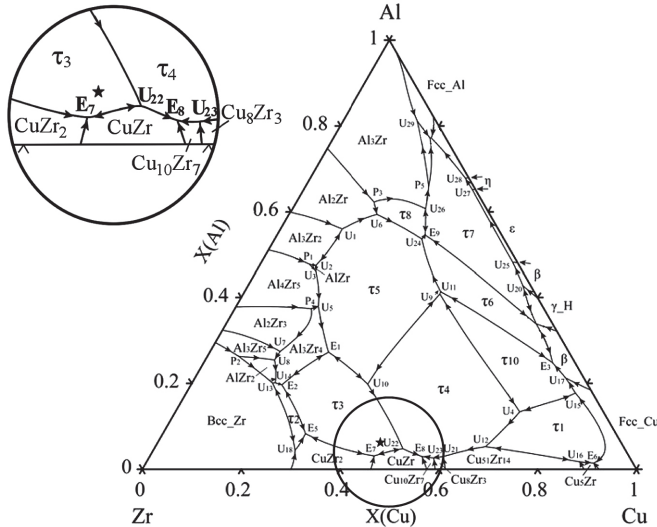
W stopach na osnowie Cu-Zr, zawierających niewielki dodatek Al, zachodzą następujące przemiany prowadzące do zakrzepnięcia stopu [129]:

- U22: $\text{L} + \tau_3 \xrightarrow{883^\circ\text{C}} \tau_4 + \text{CuZr}$,
- E7: $\text{L} \xrightarrow{899^\circ\text{C}} \text{CuZr} + \tau_3 + \text{CuZr}_2$.

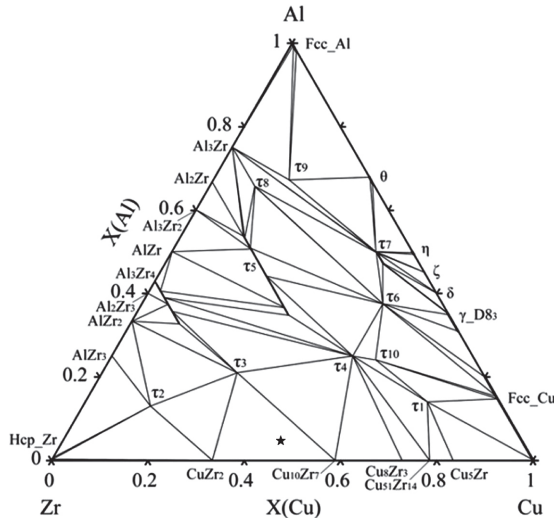
Temperatura tworzenia eutektyki potrójnej w układzie Cu-Zr-Al (E7) jest niższa o 29°C od temperatury przemiany eutektycznej $\text{L} \rightarrow \text{CuZr} + \text{CuZr}_2$ zachodzącej w stopie podwójnym Cu-Zr i o 36°C niższa od temperatury wydzielania fazy B2 CuZr w stopie $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$. W odróżnieniu od przemian eutektycznych i perytektycznych, oznaczonych na wykresie fazowym symbolami E i P z kolejnymi numerami porządkowymi, przemiany typu U nie mają określonej nazwy.

Rozważając krzepnięcie równowagowe stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ oznaczonego gwiazdką na rysunku 5.8 można stwierdzić, że osiągnięcie temperatury likwidus wiąże się z wydzieleniem z cieczy fazy τ_3 o składzie $\text{Al}_{21}\text{Cu}_{28}\text{Zr}_{51}$. Ze względu na to, że faza ta jest znacznie wzbogacona w Al oraz Zr w porównaniu ze składem stopu, jej powstanie powoduje lokalną zmianę składu chemicznego cieczy w kierunku niższych zawartości Al oraz wyższych zawartości Cu. Należy przypuszczać, że skład cieczy zmierza w kierunku

krzywej oddzielającej przemiany E7 i U22, a sama krzywa ilustruje zachodzącą przemianę, której prawdopodobnymi produktami krystalizacji są fazy B2 CuZr, τ_3 i/lub CuZr₂. W końcowym etapie krzepnięcia pozostała faza ciekła reaguje z fazą τ_3 , co prowadzi do powstania mieszaniny faz AlCu₂Zr (τ_4) oraz B2 CuZr (przemiana U22). Zgodnie z wykresem równowagowym Al-Cu-Zr w temperaturze 500°C (rys. 5.9) stop Cu₄₅Zr₄₈Al₇ składa się z mieszaniny trzech faz: CuZr₂, Cu₁₀Zr₇ oraz τ_3 .



Rys. 5.8. Projektja powierzchni likwidus w stopach Al-Cu-Zr [129].
Gwiazdką zaznaczono skład stopu Cu₄₅Zr₄₈Al₇



Rys. 5.9. Wykres równowagowy Zr-Cu-Al w temperaturze 500°C [129].
Gwiazdką zaznaczono skład stopu Cu₄₅Zr₄₈Al₇

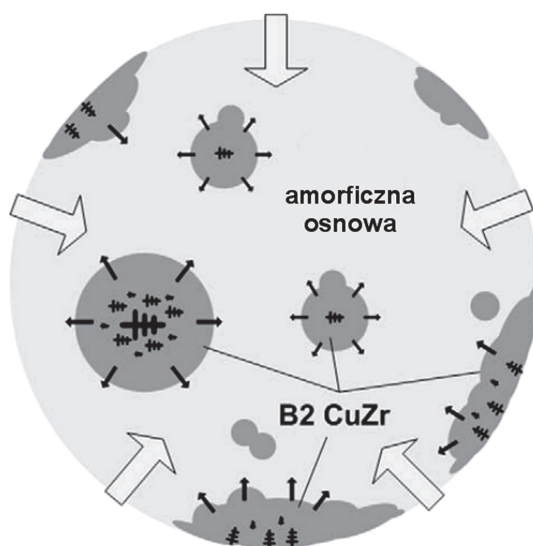
Należy podkreślić, że w stopach wytwarzanych w warunkach przyspieszonego chłodzenia obserwowane mikrostruktury nie muszą być zgodne ze składem fazowym wynikającym z wykresu równowagowego.

5.4. Przemiana martenzytyczna w kompozytach z fazą B2 CuZr

Duże zainteresowanie stopami szkłotwórczymi na osnowie Cu-Zr związane jest nie tylko z ich wysoką skłonnością do zeszklenia, ale również z możliwością wytworzenia kompozytów amorficzno-krystalicznych zawierających krystaliczną fazę B2 CuZr. Choć faza ta nie jest termodynamicznie stabilna w niskich temperaturach, możliwe jest uzyskanie pewnego ułamka objętości tej fazy po zakrzepnięciu w warunkach przyspieszonego chłodzenia.

Dotychczas jedynym wyjaśnieniem mechanizmu powstawania fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia stopów z układu Cu-Zr-Al jest krystalizacja polimorficzna zaproponowana przez Pauly'ego i wsp. [130]. Na rysunku 5.10 przedstawiono schemat ilustrujący jej tworzenie w trakcie krzepnięcia stopu $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$. Zdaniem autorów zarodki tej fazy mogą powstać w dowolnym miejscu w cieczy (zarodkowanie homogeniczne) bez zmiany składu chemicznego. Szybkość chłodzenia w trakcie krzepnięcia jest na tyle niska, że umożliwia przyjęcie kształtu dendrytycznego wydzielenia fazy B2 CuZr, a jednocześnie na tyle wysoka, że zapobiega rozpadowi eutektoidalnemu tej fazy na fazy stabilne w niskich temperaturach ($\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ i CuZr_2). Ponieważ w trakcie krzepnięcia następuje ciągły spadek temperatury, odległość pomiędzy ramionami dendrytów w środku obszaru krystalicznego jest znacznie większa aniżeli w pobliżu granicy z amorficzną osnową. Ponadto autorzy szacują rozpuszczalność Al w fazie B2 CuZr na 4% at., co wywołuje wypchnięcie nadmiaru Al do cieczy, a w konsekwencji prowadzi do krzepnięcia eutektycznego. W rezultacie obszary krystaliczne składają się z dendrytów fazy B2 CuZr oraz eutektyki w przestrzeniach międzydendrytycznych, choć produkty krystalizacji eutektycznej ostatniej porcji cieczy nie są sprecyzowane [130].

Wedle wiedzy autora pierwsze doniesienie literaturowe na temat kompozytów amorficzno-krystalicznych z fazą B2 CuZr pojawiło się w roku 2005, kiedy to przedstawiono wyniki badań stopu $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$ w postaci prętów o średnicy 2 mm, charakteryzującego się wytrzymałością ponad 2200 GPa i odkształceniem plastycznym rzędu 18% [94]. W późniejszym okresie opublikowano wiele prac potwierdzających możliwość uplastycznienia stopów na osnowie Cu-Zr (tab. 5.3).



Rys. 5.10. Schemat ilustrujący mechanizm tworzenia fazy B2 CuZr podczas krzepnięcia stopu Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al₅ [130]

Tabela 5.3

Zestawienie publikacji poświęconych stopom na osnowie Cu-Zr

Stop	Rok opublikowania	Odnosnik literaturowy
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_{100-x}\text{Al}_x$ ($x = 4-10$)	2005	[94]
	2006	[90]
	2007	[131]
	2009	[132]
	2009	[130]
	2011	[133]
	2011	[134]
	2012	[34]
	2012	[135]
	2014	[136]
	2014	[137]
	2014	[138]
	2014	[139]
2015	[140]	
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_{100-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Co}; x = 4-10$)	2011	[133]
	2013	[141]
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_{100-x}\text{Al}_{10}\text{Co}_x$ ($x = 4, 5$ i 6)	2011	[133]
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_x$ ($x = 1-10$)	2011	[133]
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_x$ ($x = 3-5$)	2011	[133]

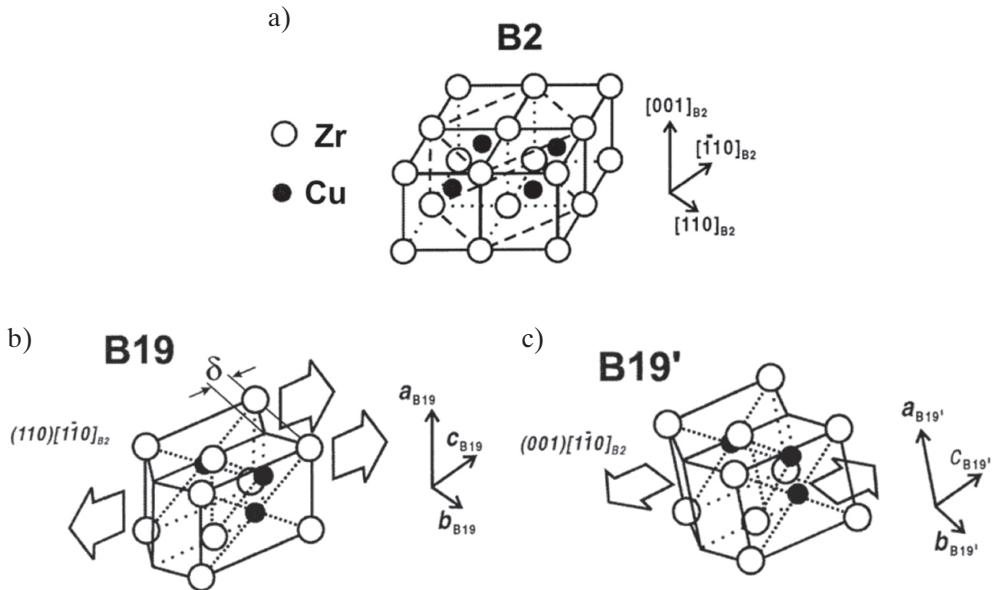
Tabela 5.3 cd.

Stop	Rok opublikowania	Odnosnik literaturowy
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_{100-x}\text{Zn}_x$ ($x = 1, 4-14$)	2015	[142]
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})_{95-x-y}\text{Al}_5\text{Ag}_x\text{Co}_y$ ($2 \leq x \leq 5$ i $0 \leq y \leq 2$)	2016	[143]
$(\text{Zr}_{0,46}\text{Cu}_{0,46}\text{Al}_{0,08})_{100-x}\text{Sn}_x$ ($x = 1-3$)	2015	[144]
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50-x}\text{Co}_x$ ($x = 2$ i 5)	2011	[133]
$\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{48-x}\text{Al}_4\text{M}_x$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}; x = 0,5$ i 1)	2016	[145]
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$	2009	[146]
	2011	[147]
	2012	[126]
	2012	[148]
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_8$	2010	[25]
$\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_4$	2010	[149]
	2013	[150]
$\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47,5}\text{Al}_4\text{M}_{0,5}$ ($M = \text{Ga}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ti}$)	2013	[151]
$\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{48-x}\text{Al}_4\text{Ni}_x$ ($x = 0,5-5$)	2017	[35]
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50-x}\text{Ti}_x$ ($x = 2,5-10$)	2009	[152]
	2011	[133]
$\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_x$ ($x = 0, 3, 4, 5, 6$)	2016	[153]
$\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$	2011	[133]
$\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{46}\text{Co}_8\text{Ti}_4$	2011	[133]
$\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47,5}\text{Al}_4\text{Nb}_{0,5}$	2014	[154]
$\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_4\text{Nb}_x$ ($x = 0,3-2$)	2018	[155]
$\text{Zr}_{49,5}\text{Cu}_{36,45}\text{Ni}_{4,05}\text{Al}_9\text{Nb}_1$	2011	[156]
$\text{Cu}_{46,25}\text{Zr}_{44,25}\text{Al}_{7,5}\text{Er}_2$	2012	[157]

Podobnie jak w stopach z układu Ti-Ni [158] odkształcanie fazy B2 CuZr prowadzi do odwracalnej, termosprężystej przemiany martenzytycznej indukowanej naprężeniami [118, 130, 154]. Z definicji przemiana termosprężysta charakteryzuje się krystalograficzną odwracalnością, która polega na tym, że płytki martenzytu zanikają w odwrotnej kolejności w stosunku do tego, jak powstawały, a następuje to w sposób ciągły ze zmianą temperatury bądź naprężenia zewnętrznego. Do zainicjowania przemiany

martenzytycznej w temperaturze powyżej temperatury M_s konieczne jest przekroczenie pewnego naprężenia krytycznego, powyżej którego materiał ulega odkształceniu. Kolejną cechą jest tzw. pseudosprężystość polegająca na tym, że na krzywej naprężenie – odkształcenie obserwuje się histerezę przemiany martenzytycznej przy obciążaniu i przemiany odwrotnej przy odciążaniu [159]. Efekt taki istnieje również w przypadku kompozytów amorficzno-krystalicznych z fazą B2 CuZr [154, 160]. W momencie gdy materiał zostanie trwale odkształcony, przemianę odwrotną wywołać można podgrzewając go do temperatury powyżej A_s , w której stabilna staje się faza o strukturze regularnej. Prowadzi to do odzyskania pierwotnych wymiarów materiału, a zjawisko to określane jest efektem pamięci kształtu.

W stopach Cu-Zr przemiana martenzytyczna polega na przebudowie układu regularnego w jednoskośny. Jeżeli w komórce fazy B2 CuZr (rys. 5.11a) znajdzie się ścieżka w płaszczyźnie (110) w kierunku $[1\bar{1}0]$, to spowoduje ono utworzenie komórki B19 (rys. 5.11b). Kolejne ścieżki w płaszczyźnie (001) wzdłuż $[1\bar{1}0]$ prowadzi do uzyskania komórki fazy B19' CuZr (rys. 5.11c) [61, 161]. Oprócz martenzytu B19' w stopach Cu-Zr po szybkim chłodzeniu możliwe jest również tworzenie martenzytu B33 CuZr, a obie te struktury mogą występować nawet w pojedynczej listwie martenzytu [161]. W tabeli 5.4 przedstawione zostały dane krystalograficzne fazy B2 CuZr oraz dwóch struktur martenzytu mogących występować w stopach Cu-Zr. W literaturze spotkać można jednak dane krystalograficzne nieco różniące się kątem β i/lub parametrami sieci.



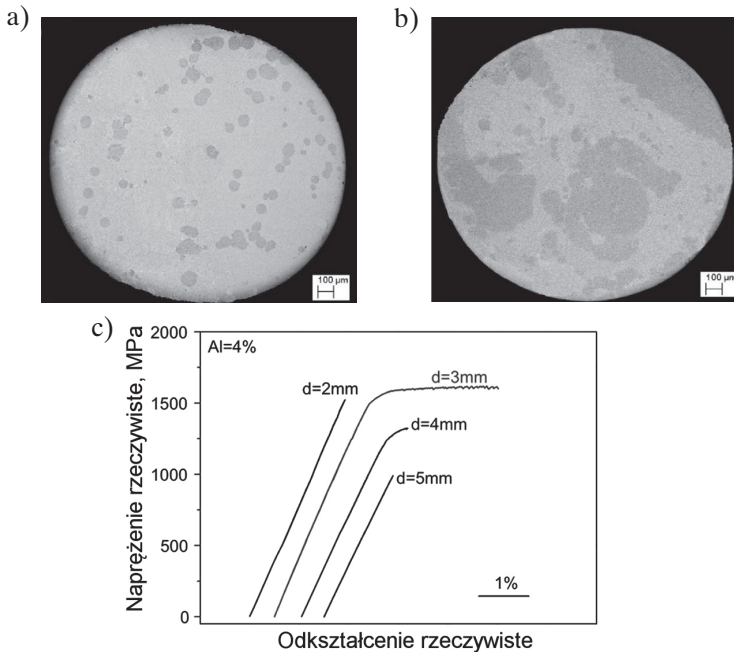
Rys. 5.11. Schemat przemiany martenzytycznej zachodzącej w stopach NiTi oraz CuZr [61]

Tabela 5.4

Dane krystalograficzne faz B2, B19' i B33 CuZr wg [161]

Faza	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Parametry sieci	
B2 CuZr	regularny	$Pm\bar{3}m$	$a = 3,267 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
B19' CuZr	jednoskośny	$P2_1/m$	$a = 3,278 \text{ \AA}$ $b = 4,161 \text{ \AA}$ $c = 5,245 \text{ \AA}$	$\beta = 103,88^\circ$
B33 CuZr	jednoskośny	Cm	$a = 6,316 \text{ \AA}$ $b = 8,562 \text{ \AA}$ $c = 5,331 \text{ \AA}$	$\beta = 105,27^\circ$

Przykład mikrostruktury kompozytów amorficzno-krystalicznych w stopie $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4$, odlanych w formie prętów o średnicy 3 mm i 4 mm, oraz własności wytrzymałościowe kompozytów ilustruje rysunek 5.12. Gdy ułamek objętości fazy B2 CuZr jest niewielki, wydzielienia przyjmują kształt kulisty (rys. 5.12a), co potwierdza, że powstały one w stanie ciekłym. Zbyt duża ilość tej fazy prowadzi do tworzenia ich skupisk w postaci dużych, niejednorodnych obszarów (rys. 5.12b). Własności mechaniczne takiego kompozytu amorficzno-krystalicznego ściśle zależą od ułamka objętości i własności mechanicznych obu faz.



Rys. 5.12. Obrazy SEM mikrostruktur stopu $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4$ o strukturze amorficzno-krystalicznej odlanego w postaci prętów o średnicy 3 mm (a) i 4 mm (b) oraz krzywe napężenie – odkształcenie uzyskane w próbie rozciągania (c) [134]

W tabeli 5.5 zestawiono stałe sprężystości amorficznej osnowy i fazy B2 CuZr wyznaczone w stopie $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$. Niższe wartości dla fazy krystalicznej oznaczają jej większą plastyczność, co jest warunkiem koniecznym do zapewnienia uplastycznienia stopu o osnowie amorficznej (podrozdz. 4.2).

Tabela 5.5

Stałe sprężystości (moduł Younga E, współczynnik Poissona ν , moduł Kirchhoffa G oraz moduł Helmholtza K) amorficznej osnowy i fazy B2 CuZr w stopie $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$ [132]

Faza	E [GPa]	ν	G [GPa]	K [GPa]
amorficzna	89 ±2	0,373 ±0,003	33 ±2	117 ±3
B2 CuZr	82 ±2	0,385 ±0,003	29 ±1	118 ±3

W przypadku gdy udział fazy B2 CuZr nie przekracza 30%, własności kompozytu można wyznaczyć na podstawie reguły dźwigni (5.1). Gdy wartość ułamka objętości wynosi powyżej 0,5, własności fazy krystalicznej decydują o własnościach kompozytu, które można wyznaczyć za pomocą modelu nośnego (5.2) [132, 139]:

$$\sigma^c = f_\alpha \cdot \sigma^\alpha + f_\beta \cdot \sigma^\beta \quad (5.1)$$

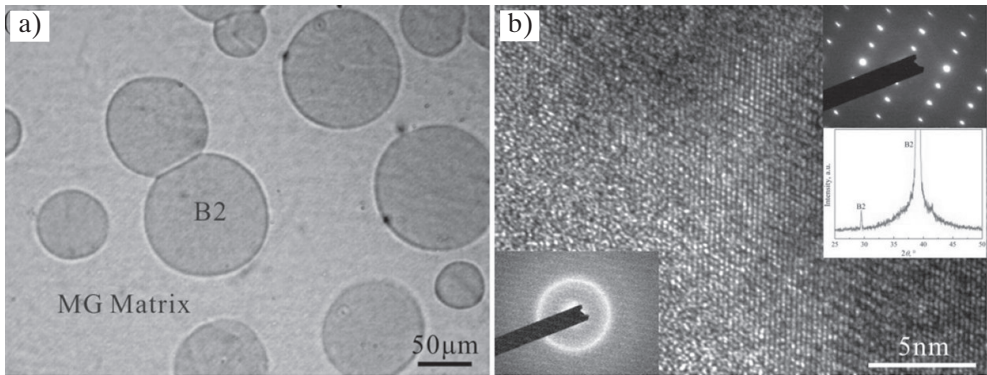
$$\sigma^c = \sigma^\alpha (1 + 0,5f_\beta) \quad (5.2)$$

gdzie:

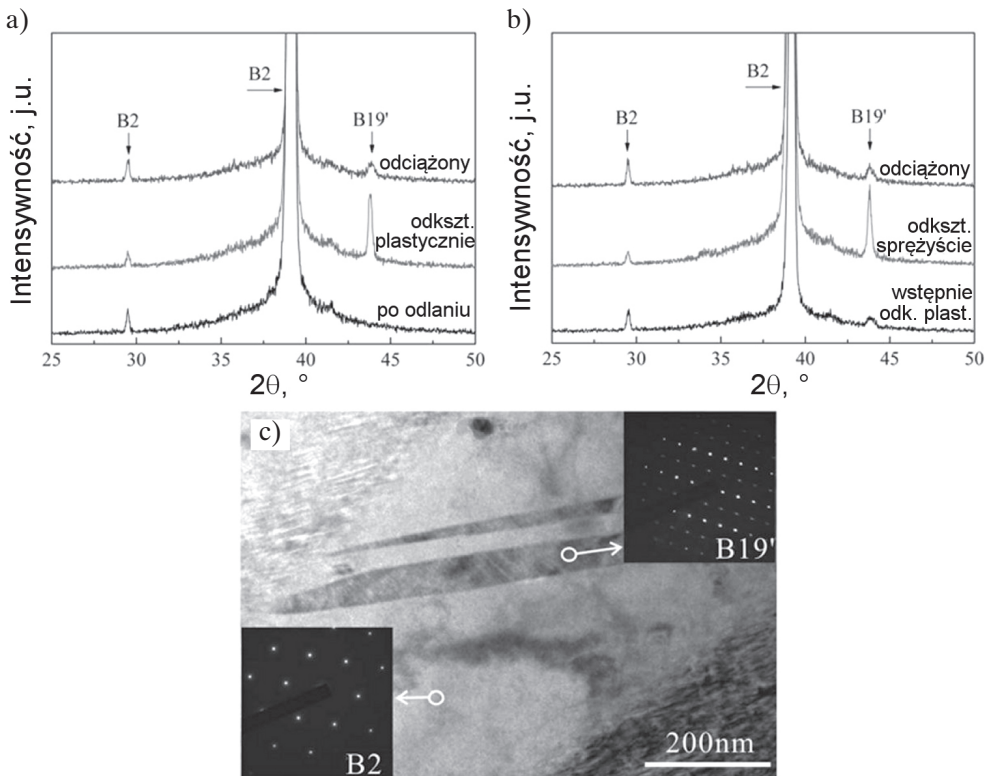
- σ – granica plastyczności danej fazy,
- f – ułamek objętości danej fazy,
- α – faza B2 CuZr,
- β – amorficzna osnowa.

Na rysunku 5.13 przedstawiono przykład mikrostruktury kompozytu amorficzno-krystalicznego obserwowanej w stopie $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47,5}\text{Al}_4\text{Nb}_{0,5}$ za pomocą mikroskopu świetlnego i wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Mikroskopia wysokorozdzielcza pozwoliła zobrazować brak uporządkowania atomów w fazie amorficznej oraz uporządkowanie atomów w kryształach fazy B2 CuZr (rys. 5.13b).

Badania rentgenowskie tego stopu w stanie po odlaniu, po wstępnym odkształceniu plastycznym i po zdjęciu obciążenia (rys. 5.14), wykazały, że w stanie lanym, oprócz amorficznego halo charakterystycznego dla fazy amorficznej, na dyfraktogramie występują piki reprezentujące fazę B2 CuZr z maksimum przypadającym dla kąta $2\theta = 39,1^\circ$ (Cu-K α). Odkształcenie plastyczne stopu do 10,2% powodowało zachodzenie przemiany martenzytycznej B2 CuZr \rightarrow B19' CuZr, co skutkowało pojawieniem się dodatkowego piku dyfrakcyjnego z maksimum przypadającym dla kąta $2\theta = 43,8^\circ$.



Rys. 5.13. Przykłady mikrostruktur obserwowanych w stopie $Zr_{48}Cu_{47,5}Al_4Nb_{0,5}$:
 a) mikroskop świetlny; b) HRTEM z granicy międzyfazowej amorficzna
 osnowa/wydzielenie fazy B2 CuZr wraz z dyfraktogramami elektronowymi obu faz [154]



Rys. 5.14. Zapisy dyfrakcyjne częściowo amorficznego stopu $Zr_{48}Cu_{47,5}Al_4Nb_{0,5}$ w stanie po odlaniu, po wstępnym odkształceniu plastycznym i po zdjęciu obciążenia (a); zapisy dyfrakcyjne stopu po wstępnym odkształceniu plastycznym, po obciążeniu w zakresie sprężystym i po odciążeniu (b); przykład mikrostruktury stopu odkształconego plastycznie (c) [154]

Po zdjęciu obciążenia intensywność tego piksu zmniejszyła się, co potwierdza częściową przemianę odwrotną fazy B19' w B2 (rys. 5.14a). Obie te fazy autorzy obserwowali również za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (rys. 5.14c). Podobna zależność została stwierdzona w odniesieniu do stopu, który po wstępnym odkształceniu wyjściowo zawierał pewną ilość fazy B19', a jego dalsze odkształcenie w zakresie sprężystym skutkowało zwiększeniem ilości tej fazy na skutek zachodzącej przemiany martenzytycznej indukowanej naprężeniami (rys. 5.14b) [154].

Za niezwykle korzystną cechą kompozytów amorficzno-krystalicznych zawierających fazę B2 CuZr należy uznać umocnienie odkształceniowe obserwowane w trakcie odkształcania materiału. Jest ono jednak nie tylko wynikiem przemiany martenzytycznej zachodzącej wewnątrz wydzieleni fazy B2 CuZr, ale również wiąże się z samą amorficzną osnową. Obecność fazy szklistej zwiększa bowiem energię odkształceń sprężystych całego kompozytu oraz blokuje odkształcanie wydzieleni fazy B2, prowadząc do dodatkowego umocnienia [149, 162].

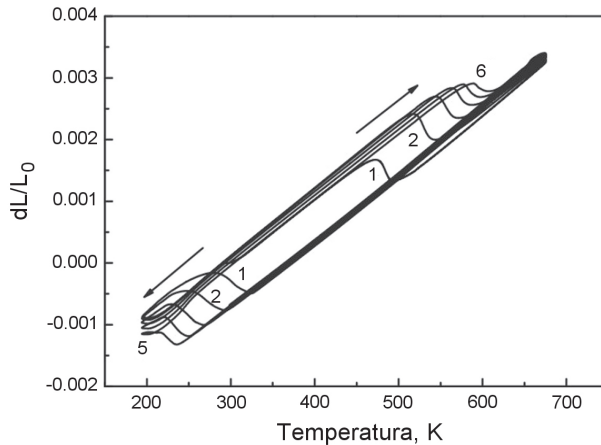
5.5. Stabilizowanie fazy B2 CuZr do temperatury otoczenia

Zgodnie z wykresem równowagowym Cu-Zr (podrozdz. 5.1) faza B2 CuZr w trakcie chłodzenia w temperaturze 988 K rozpada się na mieszaninę faz $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ i CuZr_2 . Ta przemiana eutektoidalna ma jednak pewną histerezę temperaturową. Cui i wsp. [118] badając zmiany rezystywności elektrycznej stopu o składzie fazy CuZr, wykazali, że w trakcie nagrzewania z szybkością 10 K/min przemiana eutektoidalna zachodzi w temperaturze 997 K, podczas gdy w trakcie chłodzenia z taką samą szybkością jest ona o 117 K niższa (temperatury T_1 i T_2 na rysunku 5.1a). Różnica ta związana jest z koniecznością przebudowy sieci krystalicznej i redystrybucji atomów w trakcie przemiany fazowej.

Możliwe jest więc uzyskanie w mikrostrukturze stopu po jego zakrzepnięciu pewnego udziału metastabilnej fazy B2 CuZr, gdyż ze względu na dużą szybkość chłodzenia nie dojdzie do jej rozpadu eutektoidalnego na fazy stabilne w niskich temperaturach. Ze względu na kinetykę przemiany eutektoidalnej, faza B2 CuZr będzie więc stabilna w temperaturze otoczenia. Zabieg taki określany będzie w pracy jako **stabilizowanie fazy B2 CuZr**.

Zastosowanie zbyt dużych szybkości chłodzenia może doprowadzić do przemiany $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ pod wpływem naprężeń cieplnych [142, 152, 163]. Podobnie jak w stopach na osnowie Ni-Ti oraz mosiadcach β również w stopach na osnowie Cu-Zr przemiana ta jest odwracalna [130, 164].

Rysunek 5.15 przedstawia krzywe dylatometryczne uzyskane w próbkach ze stopu $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$ odlanego w postaci pręta o średnicy 2 mm, który wyjściowo w mikrostrukturze zawierał wyłącznie fazę CuZr o strukturze jednoskośnej (martenzyt). W trakcie pierwszego nagrzewania z szybkością 5 K/min do temperatury 673 K, w temperaturze ok. 473 K zaobserwowano efekt dylatacyjny ujemny związany z przemianą fazy B19' CuZr (martenzyt) w B2 CuZr.



Rys. 5.15. Krzywe dylatometryczne stopu $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$ nagrzewanego i chłodzonego w zakresie temperatur 193–673 K z szybkością 5 K/min [130]

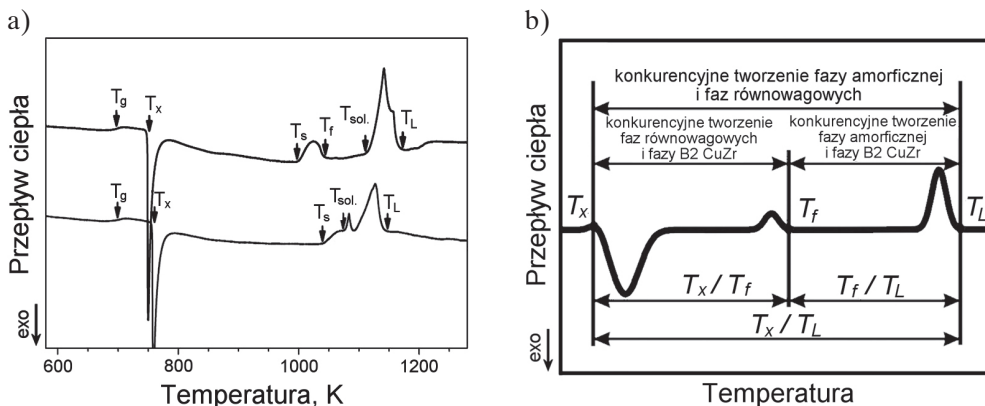
Chłodzenie stopu z 673 K doprowadziło do przemiany B2 → B19' w temperaturze ok. 223 K, czemu towarzyszył efekt dylatacyjny dodatni związany ze wzrostem objętości próbki. Ponadto zaobserwowano, że podczas kolejnych cykli nagrzewania i chłodzenia temperatura przemiany B19' → B2 była coraz wyższa, podczas gdy w przypadku przemiany B2 → B19' efekt był odwrotny (rys. 5.15) [130]. Oznacza to, że w trakcie nagrzewania nie doszło do kompletnej przemiany odwrotnej martenzytu B19' w fazę B2 CuZr.

Typowy termogram DSC wyjściowo amorficznego stopu, odlanego przy zastosowaniu metody *melt spinning*, charakteryzuje się krystalizacją zapoczątkowaną w temperaturze T_x oraz jednym lub kilkoma efektami cieplnymi endotermicznymi (rys. 5.16a). W przypadku stopów na osnowie Cu-Zr o równoatomowym składzie Cu i Zr przed topnieniem obserwowany jest dodatkowy efekt cieplny endotermiczny związany z przemianą eutektoidalną mieszaniny faz równowagowych, będących produktami krystalizacji fazy amorficznej, w termodynamicznie stabilną w wysokich temperaturach fazę B2 CuZr [133, 141, 143].

Schemat ilustrujący krzywą DSC wyjściowo amorficznego stopu przedstawiono na rysunku 5.16b. Położenie piku związanego z przemianą eutektoidalną, a w szczególności temperatura końca tej przemiany (T_f), oraz wartość temperatury likwidus (T_L) stopu

mają kluczowe znaczenie dla możliwości stabilizowania fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia stopu.

Należy podkreślić, że badania termiczne stopów prowadzone są przy nagrzewaniu. Mimo to analiza termogramów DSC pozwala przewidzieć możliwość tworzenia konkurencyjnych faz w trakcie krzepnięcia stopu (rys. 5.16b). Należy jednak pamiętać, że temperatura wydzielania fazy B2 CuZr z cieczy oraz temperatury kolejnych przemian zachodzących w trakcie ciągłego chłodzenia stopu nie odpowiadają dokładnie wartościom wyznaczonym w badaniach DSC.



Rys. 5.16. Temperatury charakterystyczne wyznaczone w badaniach DSC stopów z układu CuZr: a) przykładowy termogram DSC uzyskany w taśmach ze stopów Cu-Zr-Al-Ag [143]; b) schemat ilustrujący efekty cieplne zachodzące w trakcie nagrzewania oraz możliwości konkurencyjnego tworzenia faz w trakcie krzepnięcia stopu [133]

Uzyskanie fazy amorficznej uzależnione jest od stosunku temperatury początku krystalizacji i temperatury likwidus i jest tym łatwiejsze, im wyższa wartość T_x/T_L . Utworzenie fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia wymaga przesunięcia pików endotermicznych do niższej temperatury, a więc zależy od stosunków T_x/T_f i T_f/T_L . Przy niskich wartościach T_x/T_f i wysokim stosunku T_f/T_L faza B2 CuZr ma szansę być stabilna w niskiej temperaturze [133]. W przypadku gdy różnica pomiędzy temperaturami T_f i T_L jest niewielka, utworzenie fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia jest bardzo utrudnione.

Song i wsp. [133] zaproponowali stosowanie parametru K (5.3) pozwalającego liczbowo określić skłonność do wytworzenia kompozytu o osnowie amorficznej z krystaliczną fazą B2 CuZr w danym stopie:

$$K = \frac{T_f}{T_L} \quad (5.3)$$

Parametr ten bazuje na danych kalorymetrycznych i jest stosunkiem temperatur T_f i T_L . Autorzy pogrupowali składy chemiczne stopów na osnowie Cu-Zr na trzy typy w zależności od wartości parametru K.

Typ I to stopy o wartości współczynnika K poniżej 0,7. Oznacza to, że temperatura przemiany eutektoidalnej została wyraźnie obniżona, a związany z nią pik endotermiczny może się pokrywać z egzotermicznym pikiem krystalizacji. W przypadku stopów typu II, na których termogramach znajduje się wyraźny pik endotermiczny związany z przemianą produktów krystalizacji w fazę B2 CuZr, wartość parametru K mieści się w zakresie 0,77–0,93. Im niższa wartość parametru K, tym większa szansa na utworzenie fazy B2 CuZr, ale niższa skłonność do zeszklenia. Z kolei w przypadku stopów typu III pik endotermiczny jest superpozycją efektów cieplnych związanych z topieniem i przemianą eutektoidalną, a parametr K jest bliski 1 [133].

6. Podsumowanie przeglądu literatury, cel i teza pracy

Wytworzenie masywnego szkła metalicznego o średnicy kilku milimetrów wymaga spełnienia kilku warunków, w tym użycia pierwiastków o wysokim stopniu czystości i przede wszystkim o obniżonej zawartości tlenu. W literaturze często spotkać można przykłady stopów o takim samym składzie chemicznym, ale różniących się znacznie wartością średnicy krytycznej tworzenia fazy szklistej oraz parametrami skłonności do zeszklenia i własnościami mechanicznymi. Poniekąd wynika to z różnych szybkości chłodzenia osiągniętych w różnych metodach wytwarzania. Jak wykazano w podrozdziale 4.1, nawet ten sam stop, wytworzony przy użyciu różnych metod, może wykazywać zupełnie odmienne własności mechaniczne. Aby porównywać właściwości stopów, należy je wytwarzać, stosując te same czystości składników oraz powtarzalne warunki syntezy i odlewania.

Pomimo unikatowych własności fizycznych i mechanicznych masywne szkła metaliczne nie znalazły dotychczas szerokiego zastosowania. W dużej mierze związane jest to z wysokim kosztem pierwiastków oraz koniecznością stosowania układów próżniowych. Kolejnym czynnikiem jest bardzo ograniczona plastyczność tych stopów, które nawet w próbie jednoosiowego ściskania najczęściej pękają tuż po przekroczeniu zakresu odkształceń sprężystych. Z tego względu coraz większe zainteresowanie budzą masywne kompozyty amorficzno-krystaliczne, które mogą łączyć wysoką wytrzymałość szklistej osnowy z plastycznością krystalicznych wydzielań.

Jednym ze sposobów uzyskania takich kompozytów jest modyfikacja składu chemicznego stopu szkłotwórczego tak, by w trakcie chłodzenia fazy ciekłej doszło do częściowej krystalizacji stopu. Doniesienia literaturowe potwierdzają dość znaczny zakres odkształcenia plastycznego w stopach na osnowie Zr z plastyczną fazą rozmieszczoną w amorficznej osnowie. Niepożądanym efektem jest jednak mięknięcie odkształceniowe związane z brakiem dodatkowych mechanizmów umocnienia zachodzących czy to w osnowie, czy też w wydzieleniach [31, 165, 166].

Wśród wielu układów szkłotwórczych na szczególną uwagę zasługują stopy na osnowie Cu-Zr. Są one bowiem znacznie tańsze od stopów na osnowie Pd, a ponadto

uzyskać w nich można od kilku do kilkunastu procent odkształcenia plastycznego przy jednoczesnym umocnieniu odkształceniowym [35, 154, 156, 167]. Efekt ten związany jest z przemianą martenzytyczną fazy B2 CuZr o strukturze regularnej w B19' CuZr o strukturze jednoskośnej. Jak wykazano w podrozdziale 5.1, w stopach z układu Cu-Zr o takim samym stężeniu obu tych pierwiastków faza B2 CuZr jest stabilna termodynamicznie w wysokich temperaturach, a w trakcie chłodzenia dochodzi do jej rozpadu eutektoidalnego na fazy $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ oraz CuZr_2 . Dlatego należy dążyć do zablokowania przemiany eutektoidalnej, a jest to możliwe dzięki zastosowaniu odpowiednio dużej szybkości chłodzenia stopu. Choć brak jest w literaturze wykresu ilustrującego izotermiczny przekrój układu Al-Cu-Zr w zakresie temperatur stabilności fazy B2 CuZr, można przypuszczać, że w efekcie krzepnięcia stopu z układu Cu-Zr z dodatkiem Al faza ta współistnieje z fazą AlCu_2Zr .

Ze względu na bardzo dobre własności mechaniczne masywnych kompozytów amorficzno-krystalicznych, w których fazę krystaliczną stanowi B2 CuZr, tematyka ta budzi zainteresowanie wielu naukowców na całym świecie. Doniesienia literaturowe dotyczą jednak kompozytów o różnych składach chemicznych i stopów wytwarzanych przy użyciu różnych metod odlewania. Zdecydowana większość publikacji dotyczy stopów odlewanych w postaci prętów o średnicach 2 mm i 3 mm, rzadziej 4 mm i 5 mm. Niektóre z badań ukierunkowane były na wpływ domieszkowania stopów Cu-Zr-Al pierwiastkami takimi, jak Fe, Co, Sn czy Nb. Również badania prowadzone przez autora niniejszej monografii potwierdziły możliwość uzyskania fazy B2 CuZr w stopie $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ wytworzonym za pomocą odlewania ssącego [168].

Pomimo że obecność fazy B2 CuZr została potwierdzona w wielu stopach na osnowie Cu-Zr, to jedyny opisany w literaturze mechanizm jej tworzenia również wymaga weryfikacji. Zdaniem Pauly'ego i wsp. [130] powstanie fazy B2 CuZr wiąże się z przemianą polimorficzną cieczy w fazę stałą o takim samym składzie chemicznym, która krystalizuje w postaci dendrytów, a nadmiar Al wypychany jest do cieczy, która w końcowym etapie krzepnie eutektycznie.

Zasadność podjęcia tematyki poniekąd wiązała się również z pewnymi nieścisłościami, które napotkano w trakcie analizy stanu zagadnienia. Jako przykład można tu podać analizowanie zmian zachodzących w stopie $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$ w wyniku wielokrotnego przetapiania – 4, 8, 12 i 20 razy (czas każdego przetapiania – 1 minuta) przy bardzo wysokim prądzie topienia równym 410 A [34]. Autorzy przypisują znaczący wzrost wytrzymałości i plastyczności zniwelowaniu zarodkowania heterogenicznego faz krystalicznych dzięki rozpuszczeniu tlenków i azotków w trakcie topienia. Wydaje się, że tak długi czas przetapiania prowadzić może do zmiany składu chemicznego. Kolejny przykład to różnice w interpretacji endotermicznych efektów cieplnych poprzedzających topnienie stopu na termogramach DSC [133, 157, 169]. Jak wykazano w podrozdziale 5.5, znajomość przemian związanych z efektami cieplnymi zachodzącymi podczas

nagrzewania jest kluczowa dla zrozumienia mechanizmu powstawania fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia, co wskazuje na konieczność szczegółowych badań krystalizacji stopów przy nagrzewaniu.

Z uwagi na duże zróżnicowanie dostępnych w literaturze danych na temat kompozytów amorficzno-krystalicznych z fazą B2 CuZr oraz spotykane w nich nieścisłości w monografii podjęto się usystematyzowania wyników dzięki zastosowaniu w badaniach składników o jednakowej czystości oraz kontrolowanych i powtarzalnych warunków syntezy i odlewania stopów.

6.1. Wybór materiału do badań

Na podstawie przeglądu literatury jako podstawowy materiał do badań wybrano stop o składzie chemicznym $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ (skład wyrażony w procentach atomowych). Stop ten nie wzbudził dużego zainteresowania w środowisku naukowców zajmujących się tematyką szkieł metalicznych. Spośród nielicznych doniesień literaturowych na jego temat [126, 146, 147, 170, 171] żadne nie wiąże się z wytworzeniem kompozytu amorficzno-krystalicznego. Wybór tego składu wynika również z faktu, że średnica krytyczna tworzenia fazy amorficznej w tym stopie szacowana jest na 5 nm [170], a wartość taka mieści się w zakresie możliwości wytwarzania prętów metodą odlewania ssącego. Dzięki temu możliwe było wykonanie szczegółowych badań na próbkach o różnej średnicy, a więc różniących się udziałem fazy krystalicznej.

Jednym z warunków zapewnienia wysokiej skłonności do zeszklenia stopów jest ujemna entalpia mieszania w poszczególnych kombinacjach składników. W przypadku badanego stopu warunek ten jest spełniony, a entalpie mieszania par Cu-Zr, Zr-Al i Cu-Al wynoszą odpowiednio -23 J/mol, -44 J/mol i -1 J/mol [17]. Uśredniona entalpia mieszania ΔH_{mix} , wyznaczona według (6.1) [172, 173] wynosi $-5,9$ kJ/mol:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n X_{ij} c_i c_j \quad (6.1)$$

gdzie:

$$X_{ij} = 4\Delta H_{\text{mix}AB},$$

$\Delta H_{\text{mix}AB}$ – entalpia mieszania w układzie podwójnym,
 c_i, c_j – ułamki molowe składników.

Amorficzny stop $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ charakteryzuje się bardzo wysoką wytrzymałością wynoszącą 1892 MPa przy braku odkształcenia plastycznego w próbie ściskania, co przedstawiono na rysunku 5.6.

6.2. Cel i teza pracy

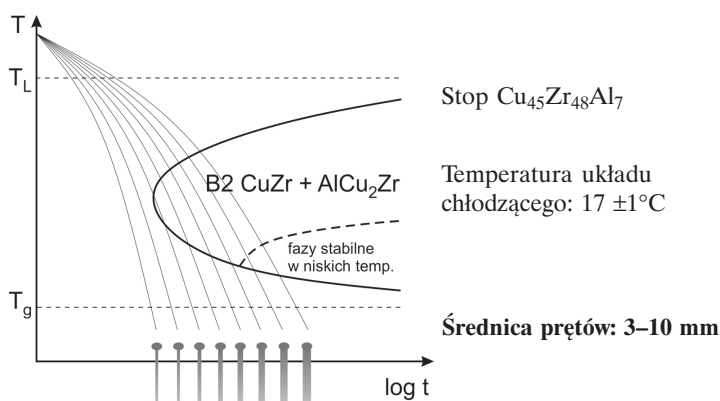
Przeprowadzona analiza stanu zagadnienia oraz własne doświadczenia autora niniejszej monografii w wytwarzaniu szkieł metalicznych pozwoliły na postawienie niżej podanej tezy pracy.

W stopie $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ możliwe jest wytworzenie masywnego kompozytu amorficzno-krystalicznego o zróżnicowanym udziale fazy krystalicznej B2 CuZr, co pozwala na zachowanie wysokiej wytrzymałości przy znaczącej poprawie plastyczności w porównaniu ze stopem o strukturze amorficznej.

Celem monografii jest sprawdzenie efektywności trzech możliwych do zastosowania sposobów uzyskania kompozytu amorficzno-krystalicznego z krystaliczną fazą B2 CuZr stabilizowaną do temperatury otoczenia:

1. Zmiana szybkości chłodzenia stopu w wyniku odlewania prętów o coraz większej średnicy (3–10 mm)

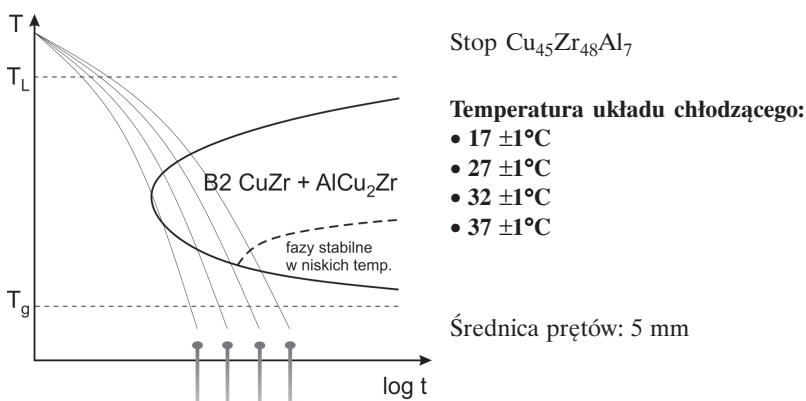
Ponieważ krystalizacja jest procesem aktywowanym cieplnie, to czas do zapoczątkowania krystalizacji początkowo wraz ze wzrostem przechłodzenia się skraca, by po okresie minimalnej trwałości przechłodzonej cieczy dalej ulegać wydłużeniu (rys. 6.1). Prowadzi to do typowego wykresu czas – temperatura – przemiana (CTP) w kształcie litery C. Ze względu na radialne odprowadzanie ciepła w metodzie odlewania ssącego zwiększenie średnicy prętów powoduje, że szybkość chłodzenia stopów w rdzeniu jest coraz mniejsza. Dlatego obniżenie szybkości chłodzenia poniżej wartości krytycznej powinno skutkować wejściem w zakres stabilności fazy B2 CuZr i możliwością jej przechłodzenia do temperatury otoczenia, przy czym zbyt wolne chłodzenie może spowodować powstanie faz stabilnych w niskich temperaturach.



Rys. 6.1. Schemat wykresu CTP_c stopu z układu Cu-Zr-Al oraz krzywe chłodzenia prętów o stopniowo wzrastającej średnicy

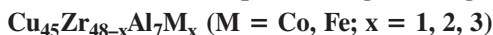
2. Zmiana szybkości chłodzenia stopu w wyniku podwyższenia temperatury układu chłodzącego podczas odlewania prętów o średnicy 5 mm

Synteza masywnych szkieł metalicznych wymaga szybkiego odprowadzania ciepła z układu. Z tego względu jako materiał formy najczęściej stosuje się czystą miedź. Niektóre metody wytwarzania umożliwiają dodatkowe chłodzenie miedzianej formy, co ma na celu zintensyfikowanie odprowadzania ciepła i zwiększenie szybkości chłodzenia krzepnącego stopu. Urządzenie wykorzystywane do wytwarzania stopów w niniejszej pracy ma możliwość regulacji temperatury układu chłodzącego, a więc również temperatury miedzianej formy, w zakresie od ok. 16°C do 40°C. Jako standardową nastawę temperatury układu chłodzącego stosuje się $17 \pm 1^\circ\text{C}$, a jej podwyższenie ma na celu obniżenie szybkości chłodzenia ciekłego stopu, co w przypadku badanego stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ umożliwia wejście w zakres krystalizacji fazy B2 CuZr (rys. 6.2).



Rys. 6.2. Schemat wykresu CTP_c stopu z układu Cu-Zr-Al oraz krzywe chłodzenia prętów o średnicy 5 mm odlewanych przy różnej temperaturze układu chłodzącego

3. Domieszkowanie stopu bazowego według schematu



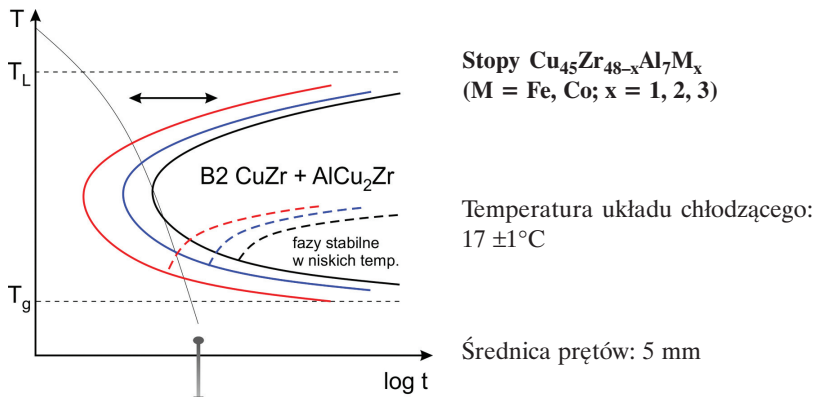
Jak wykazano w rozdziale 5, domieszkowanie stopów z układu Cu-Zr-Al skutkuje zmianą skłonności do zeszklenia, a parametr K liczbowo określa podatność na tworzenie krystalicznej fazy B2 CuZr. Wprowadzie pozytywny wpływ domieszkowania Fe i Co został już potwierdzony w literaturze [133, 143, 145, 149–151], jednak badania te prowadzone były na próbkach o średnicy 2–3 mm. Dlatego w niniejszej pracy postanowiono sprawdzić przydatność obu składników, zwiększając ich zawartość kosztem obniżenia stężenia Zr. Ponieważ średnica krytyczna stopu bazowego $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ szacowana jest na 5 mm, badania wpływu domieszkowania przeprowadzono na próbkach odlewanych o takiej właśnie średnicy, stosując standardową temperaturę układu chłodzącego ($17 \pm 1^\circ\text{C}$).

Z uwagi na dodatnie entalpie mieszania w układach Cu-Fe oraz Cu-Co (tab. 6.1) oczekuje się, że domieszkowanie Fe lub Co skutkować będzie skróceniem czasu do rozpoczęcia krystalizacji (rys. 6.3), co stwarza możliwość uzyskania większego udziału fazy B2 CuZr w mikrostrukturze stopu po odlaniu. Uśrednione entalpie mieszania ΔH_{mix} , wyznaczone według wzoru (6.1) dla stopów domieszkowanych Fe w ilości 1%, 2% i 3%, wynoszą odpowiednio $-25,6$ kJ/mol, $-25,3$ kJ/mol oraz $-25,0$ kJ/mol, a w przypadku domieszkowania Co – odpowiednio $-26,1$ kJ/mol, $-26,2$ kJ/mol oraz $-26,3$ kJ/mol. W porównaniu ze stopem niedomieszkowanym ($\Delta H_{\text{mix}} = -25,9$ kJ/mol) dodatek Fe powoduje nieznaczny wzrost średniej entalpii mieszania. W układzie Cu-Co uśrednione wartości stają się coraz bardziej ujemne ze względu na silnie ujemne entalpie mieszania Zr-Co oraz Al-Co (tab. 6.1).

Tabela 6.1

Entalpie mieszania [kJ/mol] pierwiastków stopu bazowego i pierwiastka domieszkowanego (Fe lub Co) [17]

Pierwiastek	Fe	Co
Cu	+13	+6
Zr	-25	-41
Al	-11	-19



Rys. 6.3. Schemat wykresu CTP_c domieszkowanego stopu Cu-Zr-Al-M. Kolorem zaznaczono hipotetyczne przesunięcie krzywych przemian zachodzących w stopach domieszkowanych względem stopu bazowego (kolor czarny)

7. Synteza stopów i metodyka badań

7.1. Synteza stopów

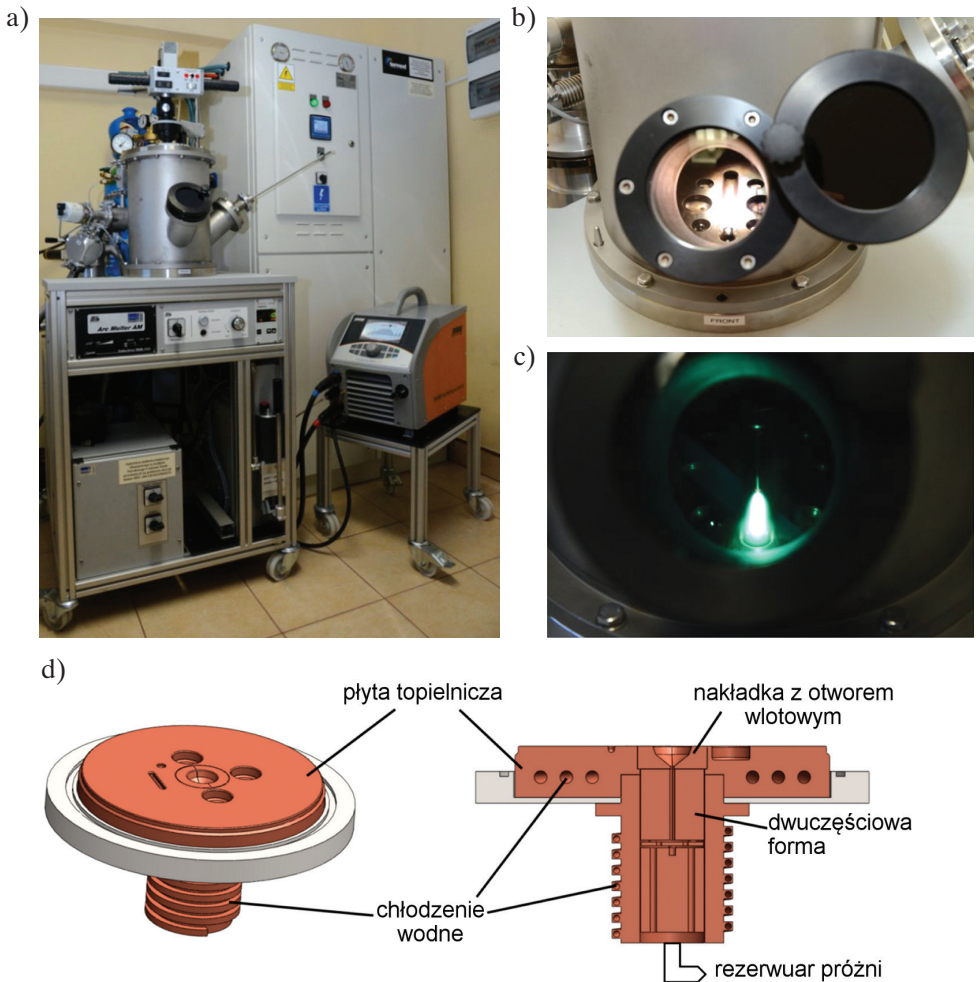
Synteza stopów polegała na przetapianiu mieszaniny pierwiastków w piecu łukowym. Wytwarzanie szkieł metalicznych wymaga stosowania pierwiastków o wysokim stopniu czystości. Do otrzymania badanych stopów użyto pręta Cu o nominalnej czystości 99,99% i obniżonej zawartości tlenu – OFHC (ang. *Oxygen Free High Conductivity*), Zr w postaci *crystal bar* o nominalnej czystości 99,95%, Al o czystości 99,999%, Fe o czystości 99,99% oraz Co o czystości 99,99%. Naważki pierwiastków stosowane do wytwarzania odlewów ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ o danej średnicy zestawiono w tabeli 7.1. W przypadku odlewania prętów o średnicy 5 mm domieszkowanych Fe i Co łączna masa naważki wynosiła 13 g, a zawartość pierwiastka zwiększano kosztem obniżenia zawartości Zr, zgodnie z regułą $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{M}_x$ (M = Fe, Co; x = 1, 2, 3).

Tabela 7.1

Masy składników użytych do wytworzenia stopów $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ w postaci prętów o różnej średnicy

Wymiary pręta [mm]	Masa składnika [g]			Łączna masa naważki [g]
	Cu	Zr	Al	
Ø3 × 55	2,310	3,537	0,153	6
Ø4 × 55	3,465	5,306	0,229	9
Ø5 × 55	5,005	7,664	0,331	13
Ø6 × 60	6,930	10,612	0,458	18
Ø7 × 55	8,470	12,970	0,559	22
Ø8 × 45	8,855	13,560	0,585	23
Ø9 × 45	10,010	15,328	0,661	26
Ø10 × 45	11,550	17,687	0,763	30

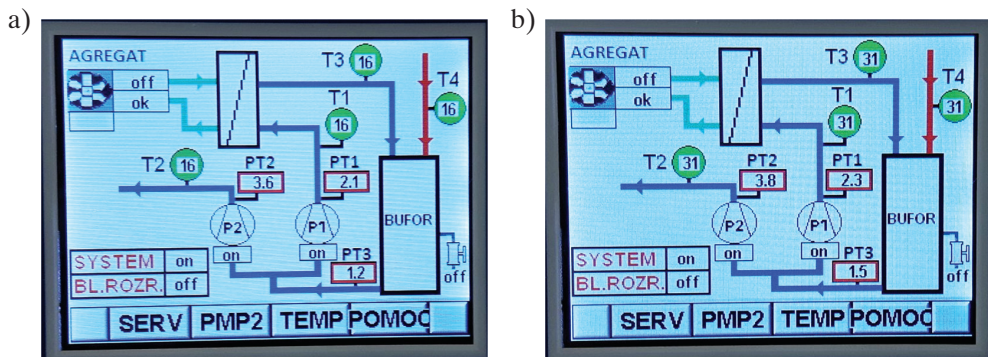
Rysunek 7.1 przedstawia piec łukowy AM firmy Edmund Bühler wykorzystywany do syntezy stopów oraz późniejszego ich odlewania w postaci prętów. Każdorazowo, po załadowaniu wsadu do pieca, komora została trzykrotnie „przełukana” argonem, czyli odpompowana do poziomu ok. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, a następnie napełniona argonem o czystości 99,9999%. W celu ujednorodnienia stopów proces topienia prowadzono kilkakrotnie (4–5 razy) przy niewielkim podciśnieniu argonu (800 mbar) i w obecności gettera (tytan). Po każdym przetopieniu próbka odwracana była za pomocą wbudowanego manipulatora.



Rys. 7.1. Piec łukowy AM firmy Edmund Bühler GmbH: a) urządzenie wraz z generatorem i hydraulicznym modulem wodnym; b) komora oraz miedziana płyta topielnicza; c) zdjęcie przedstawiające proces topienia w łuku elektrycznym; d) schemat przystawki do odlewania ssącego

Hydrauliczny moduł wodny współpracujący z zewnętrznym agregatem chłodzącym służy do chłodzenia płyty topielniczej, uchwytu elektrody, komory oraz formy odlewniczej. System ten umożliwia ustawienie temperatury układu chłodzącego w zakresie od ok. 16°C do ok. 40°C. Niższa temperatura nie jest zalecana przez producenta pieca, zaś górny limit wyznaczony jest przez zabezpieczenie termiczne. Jako standardowe ustawienie temperatury układu chłodzącego stosuje się nastawę T2 = 16°C (rys. 7.2a) z $\Delta T = 2^\circ\text{C}$. Wzrost temperatury w układzie do 18°C spowoduje włączenie agregatu chłodzącego, który schłodzi wodę w układzie (łącznie ok. 150 l) do żądanych 16°C. Oznacza to, że temperatura nastawy równa 16°C w rzeczywistości odpowiada temperaturze układu chłodzenia równej $17 \pm 1^\circ\text{C}$.

Co ważne, podwyższenie temperatury układu chłodzącego nie wymaga specjalnego ogrzewania wody. Dzięki temu, że woda pod dużym ciśnieniem cały czas jest pompowana przez dwie pompy (P1 i P2 na rysunku 7.2), z których pierwsza miesza wodę przepływającą przez wymiennik ciepła, a druga pompuje wodę do urządzenia, następuje samoistne ogrzewanie wody w układzie. Podwyższenie temperatury układu chłodzącego o 10°C zachodzi po około godzinie.



Rys. 7.2. Ekran sterownika z ustawieniami temperatury wody chłodzącej:
a) 16°C; b) 31°C

7.2. Odlewanie stopów

Docelowy materiał do badań stanowiły stopy odlane w formie prętów, które wykonano metodą odlewania ssącego (ang. *suction casting*). W metodzie tej wykorzystywana jest specjalna miedziana płyta topielnicza z otworem w środkowej części, do której przykręcona jest przystawka do odlewania ssącego (rys. 7.1d). Przystawka, w której umieszcza się dwuczęściową miedzianą formę odlewniczą, wyposażona jest w dodatkowy układ chłodzenia mający na celu zintensyfikowanie odbierania ciepła w trakcie

krzepnięcia stopu. Układ ten podłączony jest do dwóch zbiorników próżniowych, które odpompowywane są do poziomu $2 \cdot 10^{-2}$ mbar i oddzielone od komory pieca zaworem, po którego otwarciu następuje zassanie ciekłego stopu do formy dzięki różnicy ciśnień panujących w komorze (800 mbar) i zbiornikach próżniowych (ok. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar).

W celu zapewnienia powtarzalnych warunków procesu wytwarzania wszystkie stopy odlewano, stosując analogiczne parametry. Po zajarzeniu łuku elektrycznego stopniowo zwiększano prąd topienia od ok. 80 A do 200 A, a po osiągnięciu maksymalnej wartości stop grzano przez ok. 5 sekund, po czym zasysano go do formy. Zastosowane urządzenie pozwala również na regulację siły ssącej, której dobór uzależniony jest od lepkości (lejności) danego stopu. Siłę tę zmienia się, regulując stopień otwarcia zaworu dławiącego. Wykonuje się w tym celu określoną liczbę obrotów otwarcia zaworu, poczynając od stanu, gdy jest on całkowicie zamknięty. W badaniach wstępnych liczba obrotów koniecznych do uzyskania odpowiedniej siły ssącej została ustalona na 7.

7.2.1. Oszacowanie szybkości chłodzenia w metodzie odlewania ssącego

Znajomość szybkości chłodzenia osiąganey w danej metodzie wytwarzania jest bardzo istotna dla możliwości wytwarzania szkieł metalicznych. Aby uzyskać w pełni amorficzną strukturę w całej objętości materiału, minimalna szybkość chłodzenia najwolniej krzepnącego fragmentu odlewu musi być wyższa od krytycznej szybkości chłodzenia danego stopu. W przypadku odlewania prętów, w których ciepło odprowadzane jest radialnie, najważniejsza jest zatem znajomość szybkości chłodzenia osiąganey w osi pręta.

Specyfika metody odlewania ssącego nie pozwala na zastosowanie klasycznych metod pomiaru zmiany temperatury w funkcji czasu. Można jednak oszacować szybkość chłodzenia w trakcie krzepnięcia na podstawie analizy cech mikrostruktury stopów metodą pośrednią. Należy jednak pamiętać, że porównanie wyników uzależnione jest nie tylko od specyfiki urządzenia, ale również od warunków i parametrów odlewania.

Jak wykazano w rozdziale 3, wyniki oszacowania szybkości chłodzenia w metodzie odlewania ssącego uzyskane na podstawie analizy cech mikrostruktury w stopach Fe-25Ni [62] i Al-33Cu [63] znacząco się od siebie różnią. Dlatego w ramach badań wstępnych wykonane zostały stopy Fe-25Ni oraz Al-33Cu, które następnie odlano w postaci prętów. Już pierwsze obserwacje mikrostruktury stopu eutektycznego Al-33Cu wykazały, że średnia odległość międzyplątkowa w osi prętów jest mniejsza aniżeli w warstwie przypowierzchniowej, co mylnie wskazywać mogło na najwyższą szybkość chłodzenia w osi krzepnącego odlewu. Można przypuszczać, że to z tego powodu

Srivastava i wsp. [63] nie dokonali oceny różnicy szybkości chłodzenia na przekroju poprzecznym odlewów. Oznacza to, że stopów eutektycznych nie należy stosować do szacowania szybkości chłodzenia w trakcie krzepnięcia próbek cylindrycznych. W przypadku takich próbek mamy bowiem do czynienia z wklęsłym frontem krystalizacji, co w miarę zbliżania się do centralnej części prętów prowadzi do zmniejszenia odległości międzyplątkowej [174].

Wyniki badań własnych autora niniejszej monografii [175], przeprowadzone na odlewach ze stopu Fe-25Ni o średnicach 3 mm i 5 mm, są zbliżone z wynikami otrzymanymi przez Pawlika i wsp. [62]. Szybkość chłodzenia dT/dt w tym stopie oszacowana została na podstawie poniższego równania:

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\lambda}{B_6} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (7.1)$$

gdzie:

λ – odległość pomiędzy ramionami dendrytów [μm],

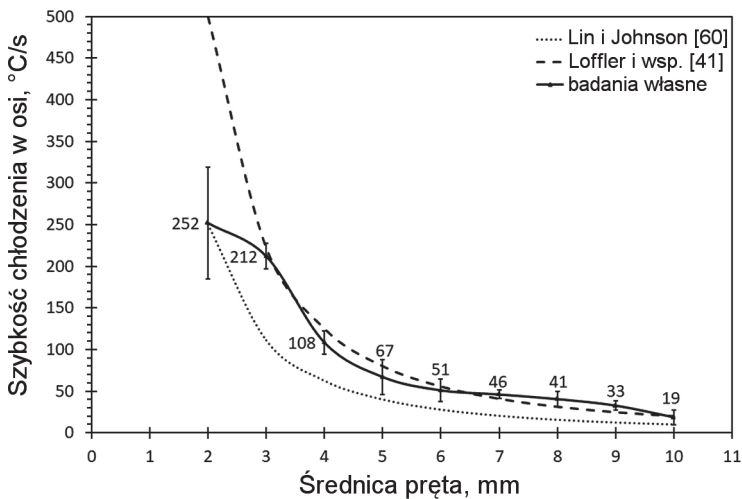
B_6 – stała wynosząca $60 \mu\text{m} \cdot (\text{K/s})^n$ dla stopu Fe-25Ni [62],

n – stała wynosząca 0,32 dla stopu Fe-25Ni [62].

Równanie (7.1) może być stosowane wyłącznie w przypadku krzepnięcia stopu w warunkach przechłodzenia stężeniowego, co z kolei jest efektem dyfuzyjnego rozprzeczania domieszki w cieczy [37, 176]. Z powodu przechłodzenia stężeniowego zachodzącego w warstwie przypowierzchniowej dochodzi do krzepnięcia komórkowego, a rosnące komórki (dendryty komórkowe) zorientowane są głównie w kierunku prostopadłym do ścianki formy. W miarę zbliżania się do centralnej części odlewu rośnie zakres przechłodzenia stężeniowego, a krzepnięcie w niektórych obszarach zmienia charakter na komórkowo-dendrytyczny [175].

Oszacowanie minimalnych szybkości chłodzenia dla serii prętów o średnicach 2–10 mm przedstawiono na rysunku 7.3. Wyniki te stanowią uśrednione wartości uzyskane na podstawie pomiarów odległości pomiędzy dendrytami komórkowymi w centralnej części odlewów ze stopu Fe-25Ni w odległości 5 mm od stopki, 5 mm od główki oraz w połowie wysokości prętów. Wraz ze wzrostem średnicy szybkość chłodzenia staje się coraz mniejsza, co wiąże się z koniecznością odprowadzenia większej ilości ciepła z układu. Na wykresie naniesiono również linie odpowiadające szybkościom chłodzenia wyznaczonym według równań (3.1) oraz (3.3). Szacunkowa szybkość chłodzenia odlewów o średnicy do 6 mm mieści się pomiędzy granicami wyznaczonymi przez powyższe równania.

Aby wyeliminować możliwość grawitacyjnego wplynięcia ciekłego stopu do formy, pręty o średnicy 5–10 mm zasysano przez otwór wlotowy o średnicy 5 mm. Wydaje się, że w przypadku odlewów o średnicach powyżej 6 mm uzyskane wartości szybkości chłodzenia mogą być nieco zawyżone ze względu na rosnący udział konwekcji zachodzącej w trakcie zassania dużej ilości stopu do formy przez otwór wlotowy o niższej średnicy.

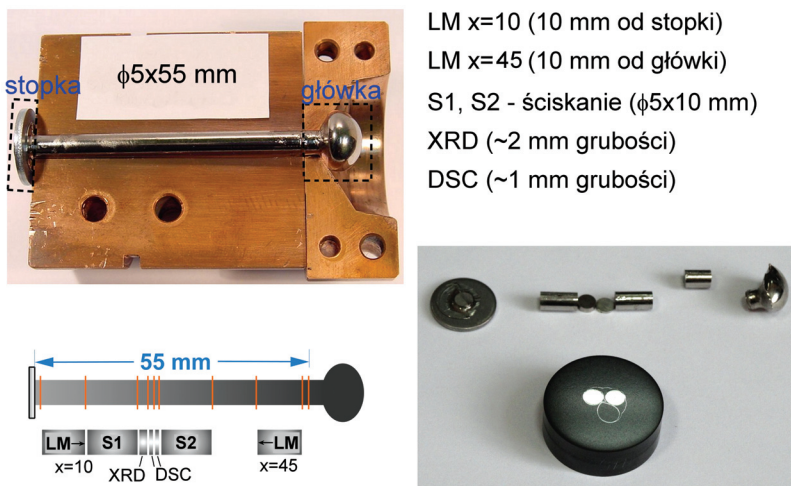


Rys. 7.3. Wyniki oszacowania szybkości chłodzenia w osi prętów o średnicach 2–10 mm przy standardowej nastawie temperatury układu chłodzącego

Należy podkreślić, że zgodnie z równaniem (7.1) nawet niewielka zmiana odległości pomiędzy ramionami dendrytów komórkowych wywołuje istotny wpływ na wyznaczoną wartość szybkości chłodzenia. Przykładowo w pręcie o średnicy 3 mm średnia szerokość dendrytów wyniosła 10,8 μm , co odpowiada szybkości chłodzenia 212°C/s. Zwiększenie szerokości dendrytów o zaledwie 2,6 μm powoduje obniżenie szybkości chłodzenia do 108°C/s.

7.2.2. Pobieranie próbek do badań

Badane stopy odlane zostały w postaci prętów. Po odcięciu główki i stopki z prętów wycięto próbki do badań mikroskopowych, dyfraktometrycznych i kalorymetrycznych oraz do badań własności mechanicznych (rys. 7.4). Pręty zostały pocięte na tarczy diamentowej za pomocą przecinarki precyzyjnej Struers Secotom-50, umożliwiającej cięcie przy niewielkim posuwie oraz intensywnym chłodzeniu próbki i tarczy.



Rys. 7.4. Widok odlanego pręta o średnicy 5 mm oraz schemat pobierania próbek do badań wytrzymałościowych (S1, S2), mikroskopowych (LM), dyfraktometrycznych (XRD) oraz kalorymetrycznych (DSC)

7.3. Metodyka badań

Badania rentgenowskie (XRD) przeprowadzono przy użyciu dyfraktometrów Panalytical Empyrean oraz Siemens D500, stosując lampę miedzianą o długości fali 1,54 Å. Analizy wykonano na przekrojach poprzecznych prętów po odlaniu oraz dodatkowo na przekrojach poprzecznych próbek po ścisnieniu. W celu weryfikacji faz krystalizujących w trakcie nagrzewania stop $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ poddano badaniom za pomocą **dyfrakcji neutronowej (ND)** w zakresie temperatur do 875°C, stosując promieniowanie o długości fali 2,45 Å. Badania te prowadzono na próbkach o średnicy 5 mm i długości 40 mm. Największą zaletą tej metody jest zbieranie sygnału z całej objętości próbki, a nie tylko mikrometrycznej głębokości, jak w przypadku typowej analizy rentgenowskiej.

Badania kalorymetryczne (DSC) przeprowadzono za pomocą kalorymetru wysokotemperaturowego DSC F1 404 firmy Netzsch. Próbki o masie 20–30 mg nagrzewano w naczynku z Al_2O_3 z szybkością 20°C/min, co pozwoliło na zarejestrowanie efektów cieplnych zachodzących w trakcie nagrzewania aż do osiągnięcia fazy ciekłej. Na termogramach DSC egzotermiczne efekty cieplne skierowane są w górę, zaś na potrzeby opracowania wyników badań w tabeli przyjęto ujemny znak entalpii przemian egzotermicznych. Zredukowaną temperaturę zeszklenia ($T_{rg} = T_g/T_L$) oraz podatność stopu na utworzenie fazy B2 CuZr ($K = T_f/T_L$) wyznaczono po przeliczeniu temperatury ze skali Celsjusza na skalę Kelvina.

Badania mikrostruktury stopów wykonano za pomocą mikroskopu świetlnego Nikon ECLIPSE LV150N, wyposażonego w zautomatyzowany stolik umożliwiający skanowanie całych powierzchni zglądów metalograficznych. Próbki do badań mikroskopowych szlifowano na papierach ściernych oraz polerowano, stosując zawiesziny diamentowe. W końcowym etapie zastosowano polerowanie na zawieszinie tlenku krzemu, do której dodawano kilka kropli odczynnika trawiącego (roztwór 50 ml wody destylowanej i 50 ml HNO_3).

Udział objętości fazy krystalicznej wyznaczono na podstawie obserwacji mikroskopowych z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego. W przypadku każdego z odlanych prętów wykonano zglądy metalograficzne w odległości 10 mm od stopki i 10 mm od główki pręta (rys. 7.4). Ilość fazy krystalicznej wyznaczono przy wykorzystaniu programu ImageJ, kolorując fazę krystaliczną, a następnie obliczając jej udział na całym przekroju zglądu metalograficznego. Gdy udział obszarów krystalicznych był mniejszy niż 1%, nie podawano dokładnego ułamka objętości. W celu określenia udziału fazy krystalicznej w stopach charakteryzujących się dużą niejednorodnością rozmieszczenia fazy krystalicznej na obu analizowanych zglądach odlane zostały dodatkowe pręty, które pocięto na 5-milimetrowe kawałki i z których wykonano standardowe próbki do obserwacji mikroskopowych.

Wybrane próbki stopów w stanie lanym oraz po odkształceniu plastycznym zostały poddane obserwacjom z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Versa 3D, wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectrometer*) oraz zintegrowany system EDS/EBSD (ang. *Electron BackScatter Diffraction*) umożliwiający wskaźnikowanie obrazów dyfrakcyjnych i identyfikację faz na podstawie informacji o składzie chemicznym. W badaniach wykorzystano funkcję jednoczesnej akwizycji danych EBSD i danych spektralnych EDS. W celu identyfikacji faz zastosowano również technikę TKD (ang. *Transmission Kikuchi Diffraction*) pozwalającą na wyznaczanie orientacji krystalograficznej oraz na mapowanie faz.

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) posłużyła do szczegółowej analizy struktury stopów. Z dwóch wybranych wariantów badanego stopu wykonano próbki w postaci lameli wyciętych z wykorzystaniem działła jonowego w skaningowym mikroskopie elektronowym NEON CrossBeam 40EsB firmy Zeiss. Obserwacje próbek przeprowadzono za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego Titan Cubed 2 60-300 firmy FEI.

Własności mechaniczne stopów określono w badaniach twardości oraz jednoosiowej próbie ściskania. Pomiar twardości przeprowadzono za pomocą twardościomierza Tukon 2500 firmy Wilson-Hardness metodą Vickersa przy obciążeniu 500 g. Standardowo wykonywano dziesięć pomiarów twardości, a gdy na zglądach metalograficznych

obserwowano duże obszary krystaliczne, pomiarom poddawano oddzielnie obszary amorficzne i krystaliczne. Próbę ściskania przeprowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 5982. Ponieważ maksymalne obciążenie tej maszyny wynosi 100 kN, nie było możliwe poddanie testowi próbek o średnicach 9 mm i 10 mm.

Test ściskania prowadzono przy prędkości odkształcania $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ i zachowaniu stosunku wysokości do średnicy badanych próbek 2:1. Przykładowo w przypadku próbek o średnicy 5 mm i długości 10 mm prędkość odkształcania $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ odpowiada przesuwowi trawersy 0,06 mm/min. Powierzchnie podstaw każdej z próbek zostały przeszlifowane w celu zapewnienia ich równoległości.

Na podstawie krzywych naprężenie – odkształcenie (wszystkie wartości odnoszą się do naprężenia i odkształcenia inżynierskiego) dla każdej z próbek wyznaczono:

- umowną granicę plastyczności $\sigma_{0,2}$ – stosunek siły wywołującej powstanie w próbce odkształceń trwałych wynoszących 0,2% długości początkowej do pola powierzchni,
- wytrzymałość na ściskanie σ_{\max} – stosunek maksymalnej siły do wyjściowego pola powierzchni próbki,
- odkształcenie plastyczne ε_p .

Wybrane warianty stopów odkształconych plastycznie poddano ponownej analizie struktury. W tym celu z próbek po ścisnaniu wycięto próbki zorientowane równolegle do podstawy pękniętego pręta, które przeznaczono do badań dyfraktometrycznych oraz mikroskopowych.

8. Masywne szkła metaliczne i kompozyty o podstawie amorficznej wytworzone metodą odlewania ssącego

8.1. Struktura i własności mechaniczne stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlewane przy różnych szybkościach chłodzenia osiągniętych w wyniku zmiany średnicy próbek

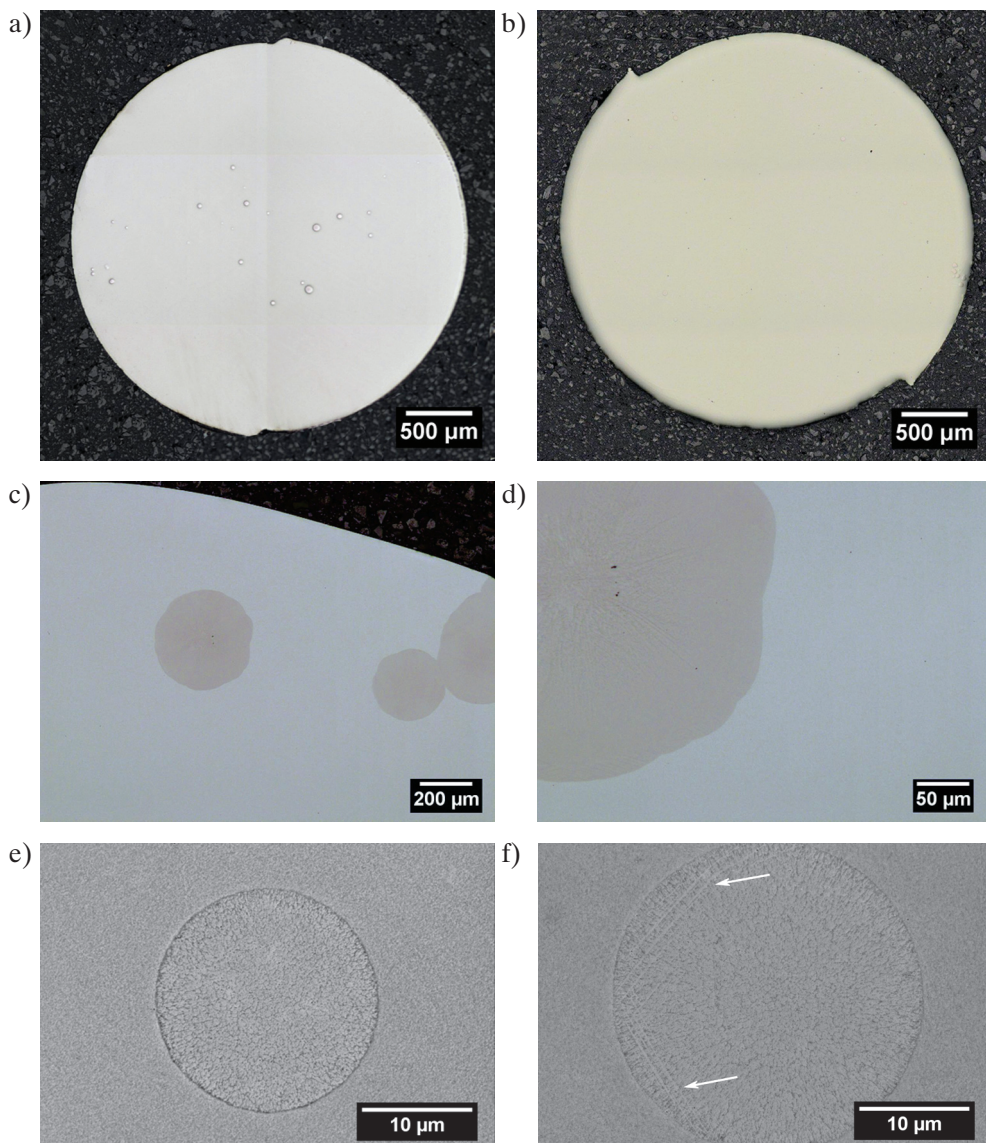
Analiza wpływu zmiennych warunków krzepnięcia stopów odlanych w postaci prętów o różnej średnicy stanowi pierwszy z trzech sposobów uzyskania masywnych kompozytów amorficzno-krystalicznych. Stop w postaci prętów o średnicach 3–10 mm wytworzono metodą odlewania ssącego przy zastosowaniu temperatury układu chłodzącego wynoszącej $17 \pm 1^\circ\text{C}$.

8.1.1. Struktura stopu w stanie lanym

Pręty o średnicy 3 mm

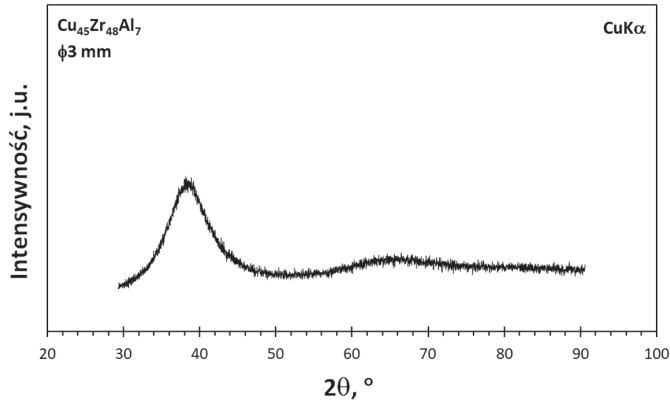
Rysunek 8.1 przedstawia mikrostruktury badanego stopu odlanego w formie pręta o średnicy 3 mm. Zarówno w pobliżu stopki (rys. 8.1a), jak i główki pręta (rys. 8.1b) obserwowano nieliczne kuliste wydzielenia fazy krystalicznej, przy czym w pobliżu główki znajdowały się one tuż przy powierzchni pręta. Wydzielenia te w literaturze określane są jako faza B2 CuZr, choć – jak wykazano w podrozdziale 5.3 – oprócz samych dendrytów tej fazy należy oczekiwać również fazy AlCu_2Zr .

Największe z obserwowanych wydzieleni mają wielkość ok. 200–300 μm . Ułamek objętości fazy krystalicznej, wyznaczony w oparciu o obserwacje mikroskopowe za pomocą mikroskopii świetlnej z gładów metalograficznych na przekrojach poprzecznych obejmujących całą powierzchnię w pobliżu stopki i główki, został określony poniżej 1%. Zastosowanie większych powiększeń pozwoliło ujawnić dendrytyczną morfologię obszarów krystalicznych (rys. 8.1e). W niektórych wydzieleniach można było zaobserwować charakterystyczne listwy, co zaznaczono strzałką na rysunku 8.1f. Ich obecność może sugerować, że pod wpływem naprężeń cieplnych lokalnie doszło do przemiany fazy B2 CuZr w B19' CuZr w trakcie chłodzenia stopu [142, 152, 163].



Rys. 8.1. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 3 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz obszary z wydzieleniami fazy krystalicznej obserwowane za pomocą mikroskopu świetlnego (c, d) i skaningowego mikroskopu elektronowego (e, f). Strzałkami zaznaczono listwy martenzytu obserwowane w obszarze wydzielenia fazy B2 CuZr

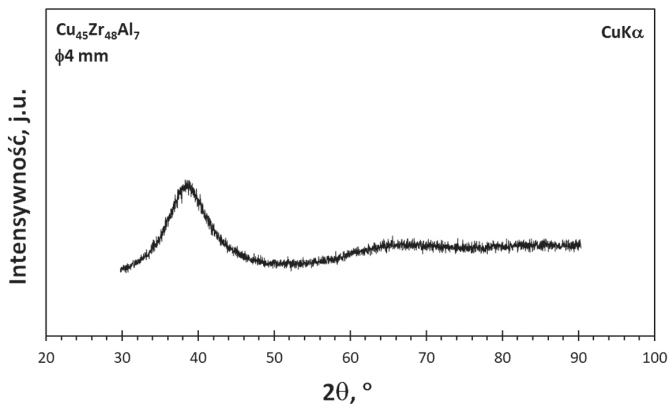
Ze względu na bardzo niewielki udział obszarów krystalicznych na zapisie rentgenowskim (rys. 8.2) nie stwierdzono pików pochodzących od faz krystalicznych, a jedynie halo typowe dla fazy amorficznej.



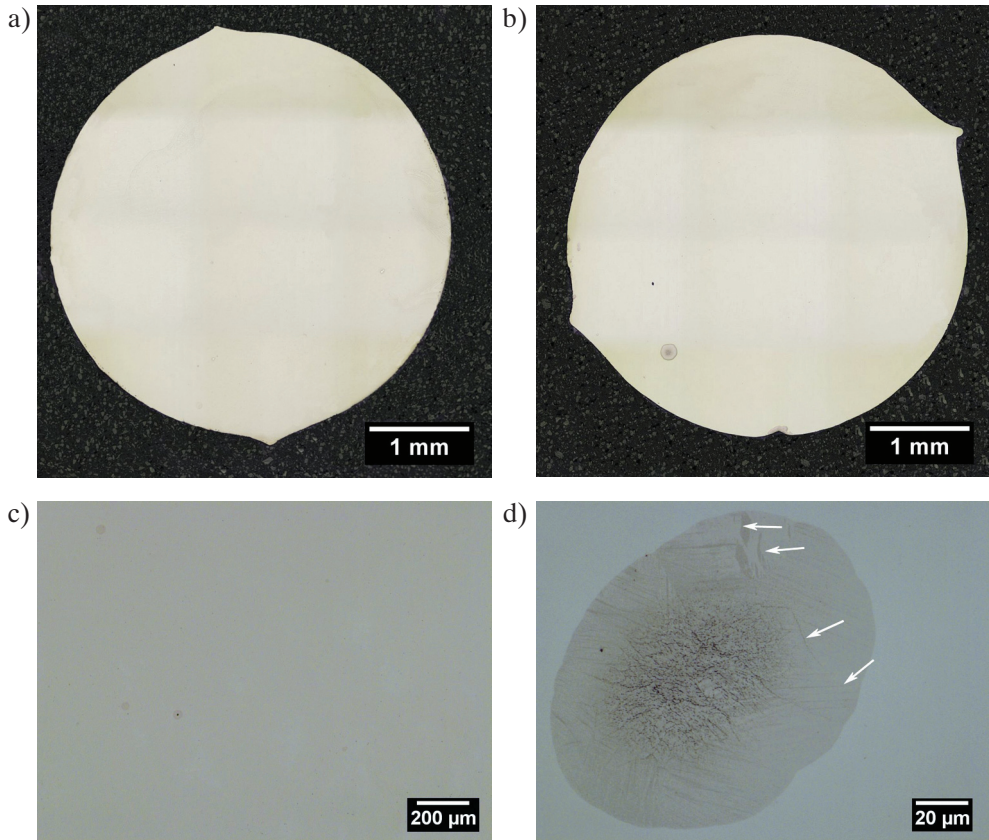
Rys. 8.2. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 3 mm

Pręty o średnicy 4 mm

Odlanie pręta o większej średnicy przy zachowaniu stałych warunków odlewania (temperatura układu chłodzącego i warunki topienia) oznacza obniżenie szybkości chłodzenia w trakcie krzepnięcia (por. rys. 7.3). Na zapisie rentgenowskim nie stwierdzono jednak pików reprezentujących fazy krystaliczne (rys. 8.3), co wskazuje na amorficzną strukturę tego stopu. Również obserwacje mikroskopowe nie uwiarydliły istotnych zmian w mikrostrukturze stopów. Podobnie jak w przypadku pręta o średnicy 3 mm obserwowano jedynie nieliczne wydzielenia o budowie krystalicznej i kształcie zbliżonym do kulistego (rys. 8.4). Przy większych powiększeniach wewnątrz wydzielań można było zaobserwować pojedyncze listwy martensytu (rys. 8.4d). Obecność tej fazy może być związana z przemianą wywołaną naprężeniami wewnętrznymi w zakresie powyżej temperatury M_s bądź też z przechłodzeniem termicznym poniżej temperatury M_s .



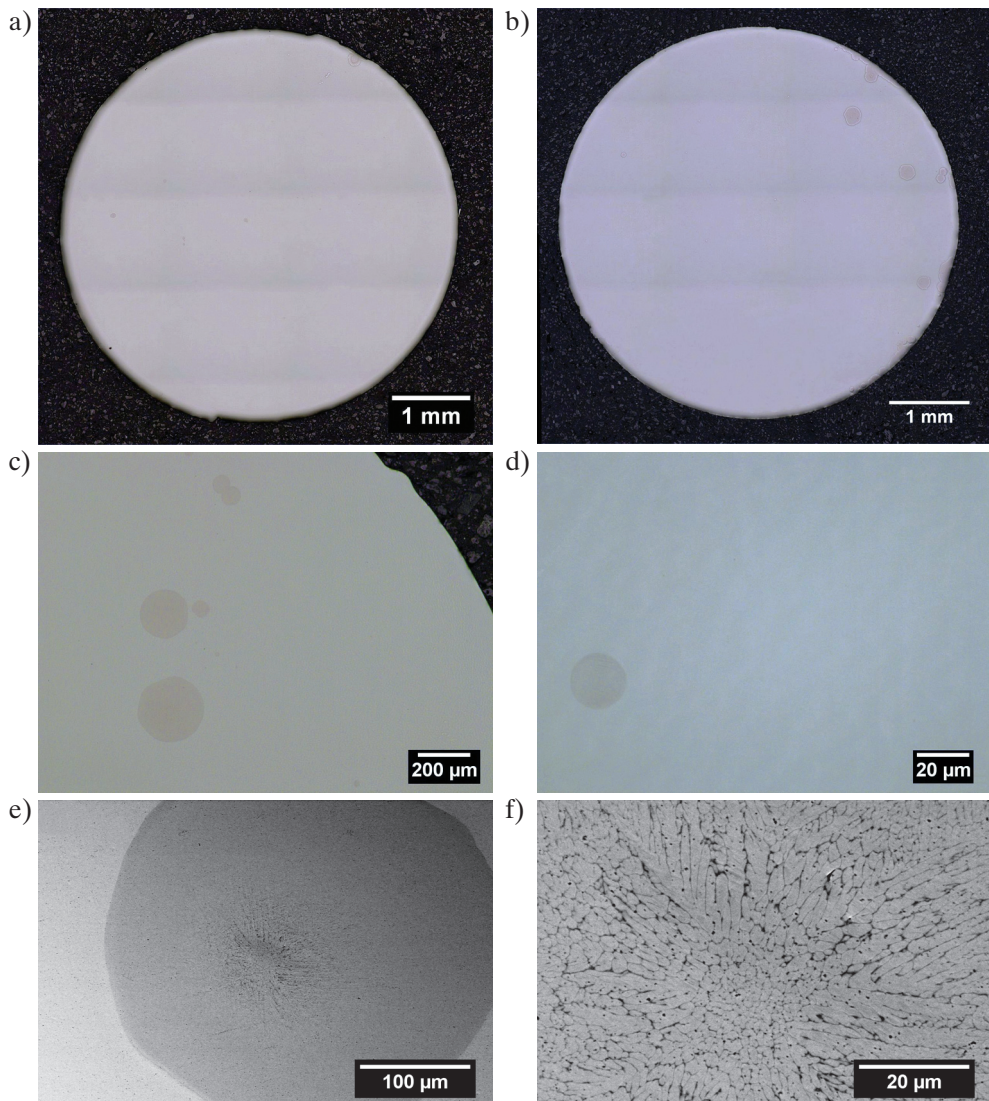
Rys. 8.3. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 4 mm



Rys. 8.4. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 4 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary z wydzieleniami fazy amorficznej (c) i fazy krystalicznej (d) (mikroskop świetlny)

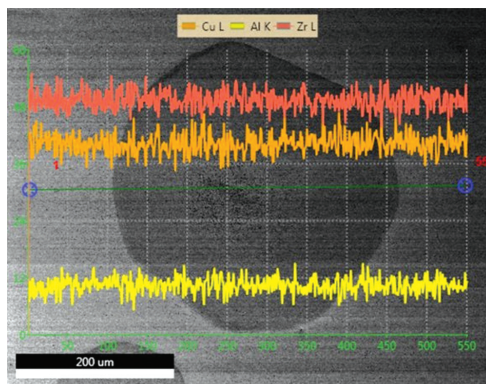
Pręty o średnicy 5 mm

Rysunek 8.5 przedstawia mikrostruktury stopu odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm. Pomimo obniżenia szybkości chłodzenia stopu, która dla tej średnicy w centralnej części pręta szacowana jest na poziomie ok. 67°C/s (por. rys. 7.3), ułamek objętości obszarów krystalicznych wynosi poniżej 1%. Zastosowanie mikroskopu skaningowego (rys. 8.5e, f) pozwoliło ujawnić typową morfologię tych obszarów. W centralnej części faza krystaliczna ma wyraźnie dendrytyczną morfologię, zaś w obszarach międzydendrytycznych widoczna jest druga faza, która stanowi najprawdopodobniej fazę AlCu_2Zr . Jednocześnie w miarę zbliżania się do granicy międzyfazowej pomiędzy amorficzną osnową i kryształem dendryty stają się coraz drobniejsze. W skali rozdzielczości SEM nie było możliwe ujawnienie szczegółów morfologii kulistego wydzielenia w pobliżu samej granicy.



Rys. 8.5. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz obszary z wydzieleniami fazy krystalicznej obserwowane za pomocą mikroskopu świetlnego (c, d) i skaningowego mikroskopu elektronowego (e, f)

Analiza liniowa EDS składu chemicznego osnowy i wydzielenia (rys. 8.6) nie pozwala wskazać na zróżnicowanie składu chemicznego między amorficzną osnową a kulistymi obszarami fazy krystalicznej. Ze względu na bardzo drobnoziarnistą morfologię wydzieleni wewnątrz kulistych obszarów nie można również wykazać, że istnieje zróżnicowanie składu chemicznego pomiędzy fazami w nich występującymi.



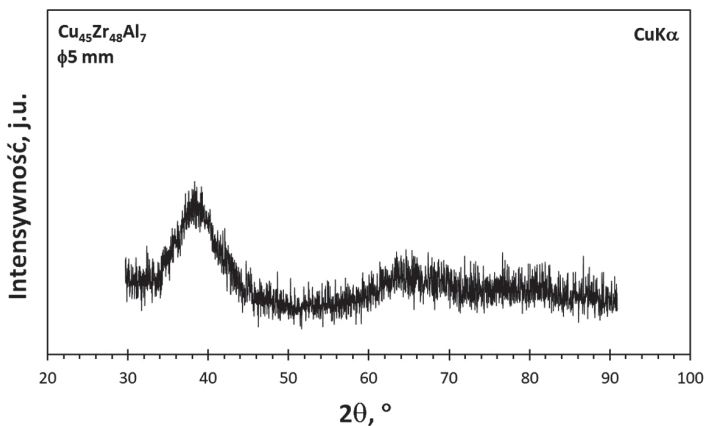
Rys. 8.6. Analiza liniowa EDS składu chemicznego osnowy i wydzielenia w stopie $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanym w postaci pręta o średnicy 5 mm

Kulisty kształt obszarów potwierdza, że do ich powstania doszło w stanie ciekłym, a morfologia dendrytyczna wskazuje, że wydzielenie należy łączyć z przemianą zachodzącą podczas krzepnięcia. Zdaniem Pauly’ego i wsp. [130] skład fazy stałej odpowiadający składowi cieczy w stopie $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$ dowodzi zajścia przemiany polimorficznej. Jednakże przemiana ta, określana w literaturze również jako masyczna [177, 178], warunkowana jest utrzymaniem płaskiego frontu krystalizacji w trakcie krzepnięcia.

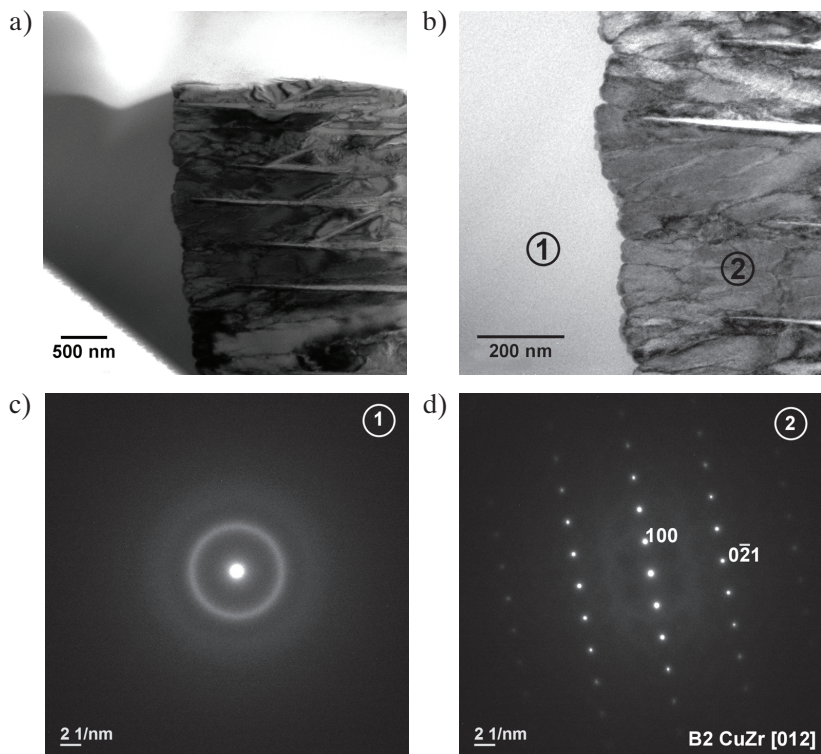
W zależności od szybkości przemieszczania się granicy międzyfazowej morfologia frontu może się zmieniać od płaskiej w przypadku chłodzenia w warunkach zbliżonych do równowagowego, przez komórkową, komórkowo-dendrytyczną i dendrytyczną w przypadku stopu krzepnącego w warunkach przechłodzenia stężeniowego, by przy odpowiednio dużych szybkościach chłodzenia ponownie przyjmować kształt płaski. Ten ostatni przypadek wiąże się z pułapkowaniem domieszki (ang. *solute trapping*), dzięki czemu skład produktu przemiany jest taki sam jak fazy wyjściowej. Odpowiada to przechłodzeniu ciekłego stopu poniżej temperatury T_0 , w której energie swobodne fazy stałej i cieczy o tym samym składzie chemicznym są sobie równe [37].

Ze względu na niewielki udział fazy krystalicznej w mikrostrukturze stopu, podobnie jak w przypadku prętów o średnicach 3 mm i 4 mm, w badaniach rentgenowskich nie stwierdzono pików dyfrakcyjnych wywołanych obecnością faz krystalicznych (rys. 8.7).

Bardziej szczegółową analizę przeprowadzono za pomocą TEM. Dzięki wycięciu lameli techniką FIB możliwe było wybranie obszaru do badań obejmującego zarówno amorficzną osnowę, jak i krystaliczne wydzielenie o kulistym kształcie. Klasyczna transmisyjna mikroskopia elektronowa pozwoliła ujawnić morfologię fazy krystalicznej w pobliżu granicy międzyfazowej z fazą amorficzną (rys. 8.8a, b). W miarę zbliżania się do powierzchni międzyfazowej szkło/kryształ dendryty stają się coraz drobniejsze. W miejscu oddalonym od granicy o około 1 μm odległości pomiędzy pierwotnymi ramionami wynoszą ok. 500 nm, a w bezpośrednim sąsiedztwie z fazą amorficzną są one jeszcze mniejsze.



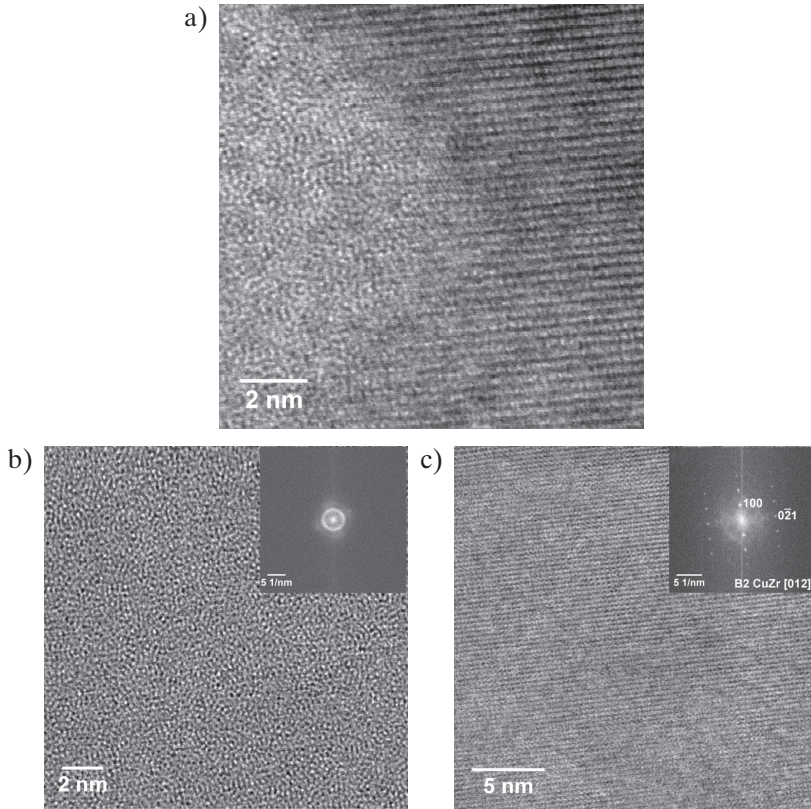
Rys. 8.7. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm



Rys. 8.8. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm obserwowane za pomocą TEM: a), b) granica międzyfazowa amorficzna osnowa/kryształ; c) dyfraktogram elektronowy z fazy amorficznej; d) dyfraktogram elektronowy z dendrytu

Selektywna dyfrakcja elektronowa potwierdziła amorficzną strukturę osnowy stopu (obszar 1 na rysunkach 8.8b i 8.8c) oraz krystaliczny charakter wydzielenia, które zostało zidentyfikowane jako faza B2 CuZr (obszar 2 na rysunkach 8.8b i 8.8d). Ze względu na bardzo drobnokrystaliczną budowę nie było możliwe wykonanie dyfrakcji elektronowej obejmującej tylko przestrzeń międzydendrytyczną.

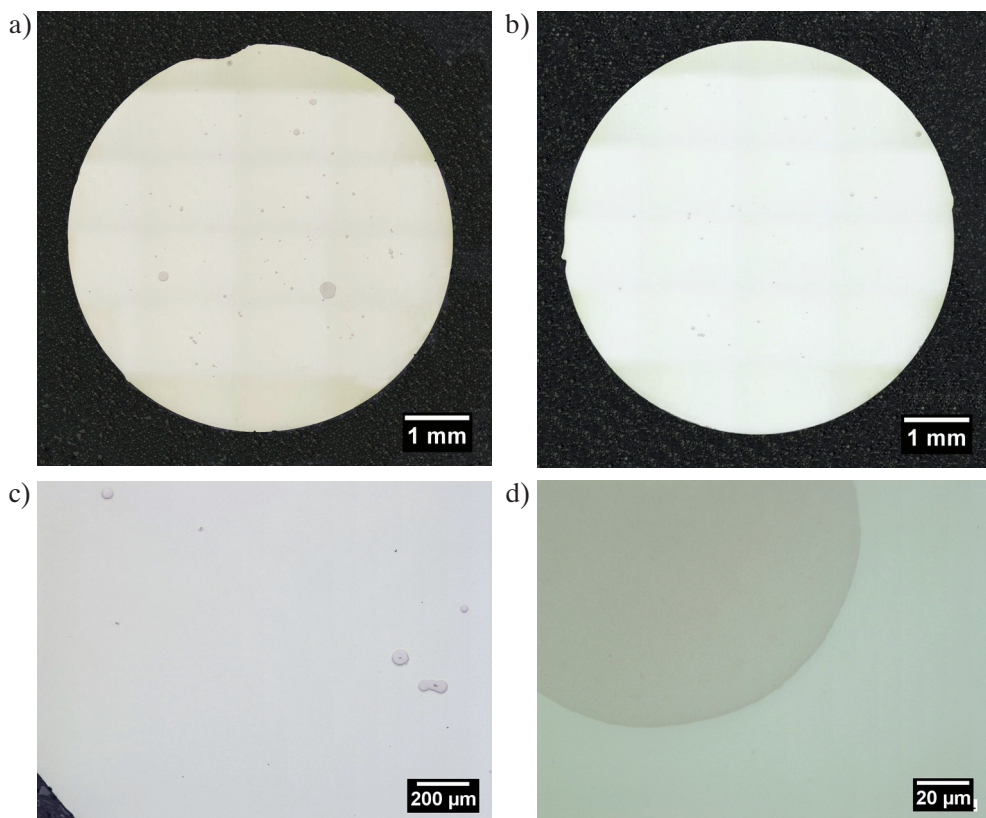
Na rysunku 8.9 przedstawiono wysokorozdzielcze obrazy struktury badanego stopu obserwowane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego w trybie STEM HAADF. Na granicy międzyfazowej szkło/kryształ zauważyć można wyraźną różnicę w rozmieszczeniu atomów w obu tych fazach (rys. 8.9a). Faza amorficzna charakteryzuje się brakiem uporządkowania pomiędzy atomami (rys. 8.9b), co potwierdza transformata Fouriera (FFT) wykonana z tego obszaru. Z kolei w fazie krystalicznej wyraźnie zauważyć można periodyczne ułożenie atomów w płaszczyznach krystalograficznych (rys. 8.9c), a FFT wskazuje, że jest to krystaliczna faza B2 CuZr.



Rys. 8.9. Wysokorozdzielcze obrazy struktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm obserwowane za pomocą TEM w trybie STEM HAADF: granica międzyfazowa szkło/kryształ (a) oraz powiększone obszary fazy amorficznej (b) i dendrytu (c) wraz z odpowiadającymi im transformatami Fouriera (FFT)

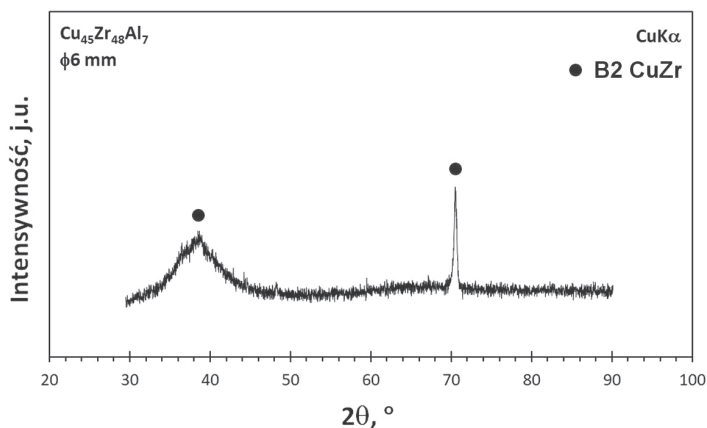
Pręty o średnicy 6 mm

Mikrostruktury stopu odlanego w formie pręta o średnicy 6 mm przedstawiono na rysunku 8.10. Również w tym przypadku obserwowano typowe dla fazy B2 CuZr wydzielenia o kulistym kształcie. Mimo obniżonej szybkości chłodzenia do ok. 50 K/s (por. rys. 7.3) udział fazy krystalicznej w mikrostrukturze stopu wynosi poniżej 1%. Największe z obserwowanych wydzielań mają średnicę ok. 200 μm i są losowo rozmieszczone na przekroju poprzecznym pręta.



Rys. 8.10. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 6 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary z wydzieleniami fazy krystalicznej (c, d) (mikroskop świetlny)

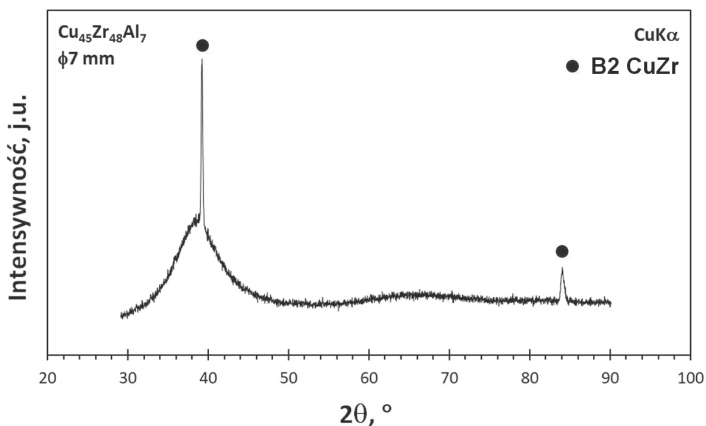
Analiza rentgenowska (rys. 8.11) wykazała jednak obecność pików dyfrakcyjnego ($2\theta \approx 70,5^\circ$), który został przyporządkowany do płaszczyzny (211) fazy B2 CuZr. Brak wyraźnego pików dyfrakcyjnego dla kąta $2\theta \approx 39^\circ$, odpowiadającego największej intensywności od płaszczyzny (110) tej fazy, wskazuje na teksturę krystalizacji wywołaną kierunkowym krzepnięciem stopu w metodzie odlewania ssącego.



Rys. 8.11. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 6 mm

Pręty o średnicy 7 mm

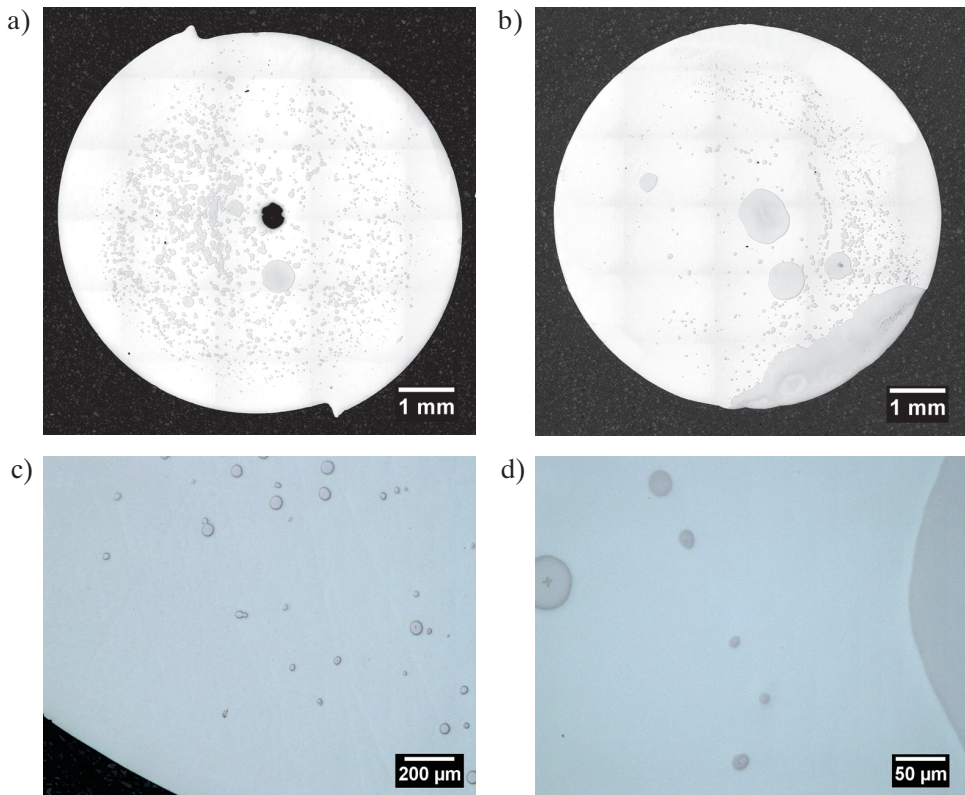
Analiza rentgenowska próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ w postaci pręta o średnicy 7 mm potwierdziła obecność fazy B2 CuZr (rys. 8.12). W tym przypadku zarejestrowano piki dyfrakcyjne pochodzące od płaszczyzn (110) oraz (220) dla kątów $2\theta \approx 39^\circ$ i $2\theta \approx 84^\circ$, zaś halo, z maksimum przypadającym w zakresie kątowym głównego piku, wskazuje na amorficzną osnowę badanego stopu.



Rys. 8.12. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 7 mm

Obserwacje mikrostruktury odlewu o tej średnicy wskazują na wyraźnie większą ilość fazy krystalicznej (rys. 8.13). Udział obszarów krystalicznych w mikrostrukturze stopu w odległości 10 mm od stopki (rys. 8.13a) oraz 10 mm od główki pręta

(rys. 8.13b) wynosi odpowiednio 13,3% i 15,4%, przy czym w pobliżu główki obszary krystaliczne są znacznie większe.



Rys. 8.13. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 7 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary z wydzieleniami fazy krystalicznej (c, d) (mikroskop świetlny)

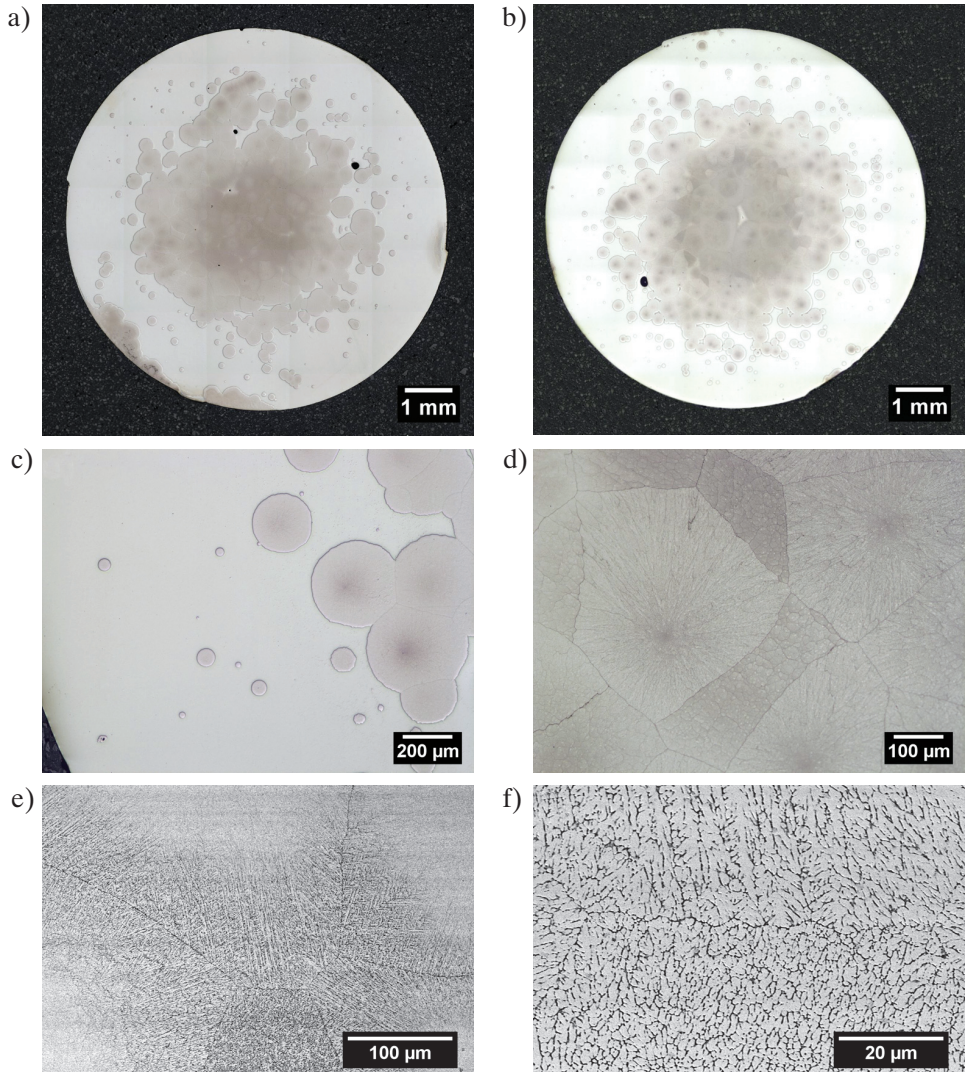
Aby zweryfikować udział fazy krystalicznej w mikrostrukturze stopu, odlano dodatkowy pręt, który poddano dokładnej analizie pod kątem ułamka objętości fazy krystalicznej na całej długości. Uśredniona wartość ułamka objętości obszarów krystalicznych wyniosła 14%, przy czym obserwowano niejednorodny ich rozkład na długości pręta. Oszacowane udziały objętości obszarów krystalicznych w odległościach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 i 45 mm od stopki pręta wynoszą odpowiednio 6,2; 2,8; 1,9; 30,1; 18,7; 7,7; 31; 15 i 13%. Efekt ten jest prawdopodobnie związany z konwekcją zachodzącą w fazie ciekłej, która prowadzi do zróżnicowania liczby powstających zarodków fazy stałej.

Pręty o średnicy 8 mm

Szybkość chłodzenia w metodzie *suction casting* oszacowana dla prętów o średnicy 8 mm wynosi ok. 40 K/s (por. rys. 7.3). Jak wyjaśniono w podrozdziale 7.2.1, ze względu na

rosnący udział konwekcji w stopach zasysanych do formy przez otwór wlotowy o mniejszej średnicy rzeczywista wartość szybkości chłodzenia może być jednak nieco niższa.

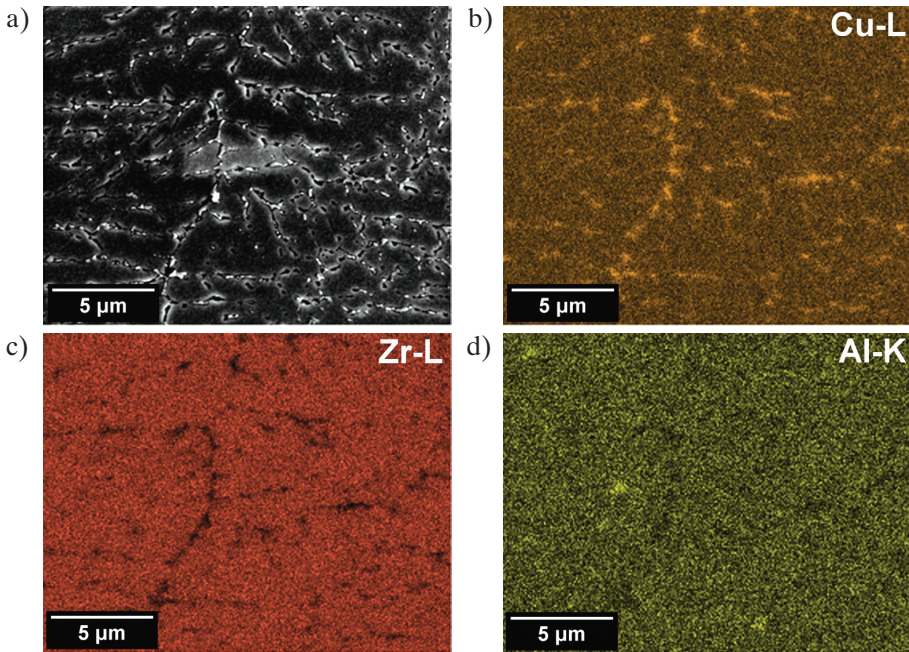
Na rysunku 8.14 zaprezentowano mikrostruktury badanego stopu po odlaniu do formy o tej średnicy. Udział objętości obszarów krystalicznych oszacowano na ok. 43%, przy czym cała centralna część pręta jest krystaliczna, a jedynie pierścień o szerokości ok. 1 mm od powierzchni próbki w dużym stopniu jest amorficzny (rys. 8.14a–c).



Rys. 8.14. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 8 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary strefy amorficzno-krystalicznej (c) i strefy krystalicznej (d) (mikroskop świetlny) oraz strefy krystalicznej (SEM) (e, f)

Przy większych powiększeniach w obszarach krystalicznych obserwowano wyraźne dendryty. Ponieważ wydzielienia faz krystalicznej zarodkowały i rosły niezależnie od siebie, ich zetknięcie doprowadziło do powstania wyraźnych granic ziarn (rys. 8.14d–f). W odróżnieniu od zeszklenia krystalizacja prowadzi do skokowej zmiany objętości, czego konsekwencją są wady odlewnicze w postaci porów (rys. 8.14a, b).

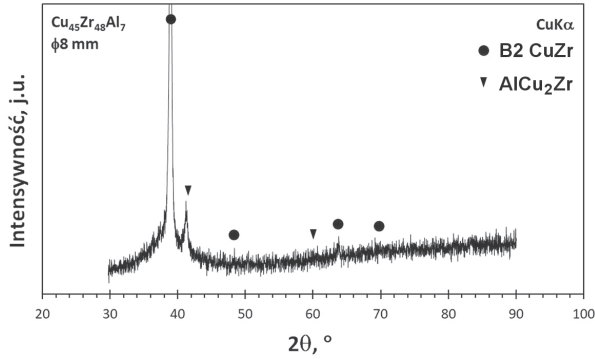
Mapy EDS rozkładu pierwiastków w strefie centralnej pręta (rys. 8.15) wykazały, że w obszarach międzidendrytycznych występuje wzbogacenie w Cu kosztem obniżonej zawartości Zr, podczas gdy stężenie Al zarówno w dendrytach, jak i w obszarach międzidendrytycznych jest na zbliżonym poziomie. Taki rozkład pierwiastków wskazuje, że obszary międzidendrytyczne stanowią fazę AlCu_2Zr . Obecność tej fazy została również potwierdzona w badaniach rentgenowskich. Na dyfraktogramie zidentyfikowano piki dyfrakcyjne przyporządkowane do faz B2 CuZr oraz AlCu_2Zr (rys. 8.16).



Rys. 8.15. Mapy EDS rozkładu pierwiastków w strefie centralnej stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 8 mm: a) analizowany obszar; b) rozkład Cu; c) rozkład Zr; d) rozkład Al

Wyniki te wskazują, że obszary krystaliczne w istocie stanowią mieszaninę faz B2 CuZr oraz AlCu_2Zr . W podrozdziale 5.3 wyjaśniono, że mieszanina tych dwóch faz jest produktem przemiany U22 ($\text{L} + \tau_3 \rightarrow \text{CuZr} + \tau_4$), która w warunkach równowagowych zachodzi w temperaturze 883°C i oznacza koniec krzepnięcia badanego stopu. Należy zatem przypuszczać, że obszary krystaliczne obserwowane w próbce ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 8 mm, a także we wszystkich wcześniej

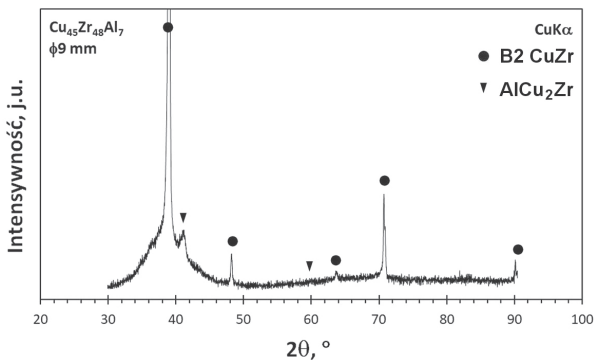
analizowanych, powstały w wyniku częściowej krystalizacji mieszaniny faz B2 CuZr oraz AlCu₂Zr. Identyfikacja tych faz z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej jest możliwa dopiero w przypadku odpowiednio dużego ułamka objętości i dlatego faza AlCu₂Zr nie była widoczna na zapisach rentgenowskich próbek o mniejszej średnicy.



Rys. 8.16. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu Cu₄₅Zr₄₈Al₇ odlanego w postaci pręta o średnicy 8 mm

Pręty o średnicy 9 mm

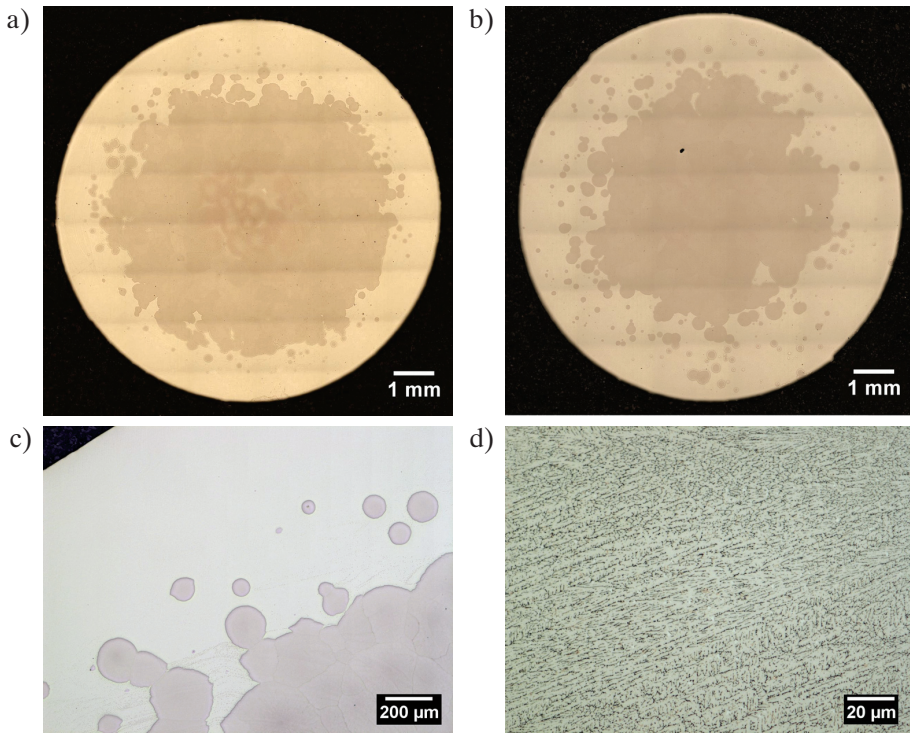
Na rysunku 8.17 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu o średnicy 9 mm. Podobnie jak w przypadku pręta o średnicy 8 mm zidentyfikowano fazy krystaliczne B2 CuZr oraz AlCu₂Zr, przy czym fazą dominującą jest B2 CuZr. W przypadku fazy AlCu₂Zr zidentyfikowano pik dyfrakcyjny o najwyższej intensywności, pochodzący od płaszczyzny (220) dla kąta $2\theta \approx 41^\circ$.



Rys. 8.17. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu Cu₄₅Zr₄₈Al₇ odlanego w postaci pręta o średnicy 9 mm

Obserwacje mikrostruktury odlewu o średnicy 9 mm (rys. 8.18) wykazały duży udział fazy krystalicznej, oszacowany średnio na 52%, przy czym w pobliżu stopki pręta wynosił on 59%, zaś w pobliżu główki – 45%. Świadczy to o większej jednorodności

rozmieszczenia obszarów krystalicznych na długości pręta, w którym udział fazy krystalicznej jest znaczący.



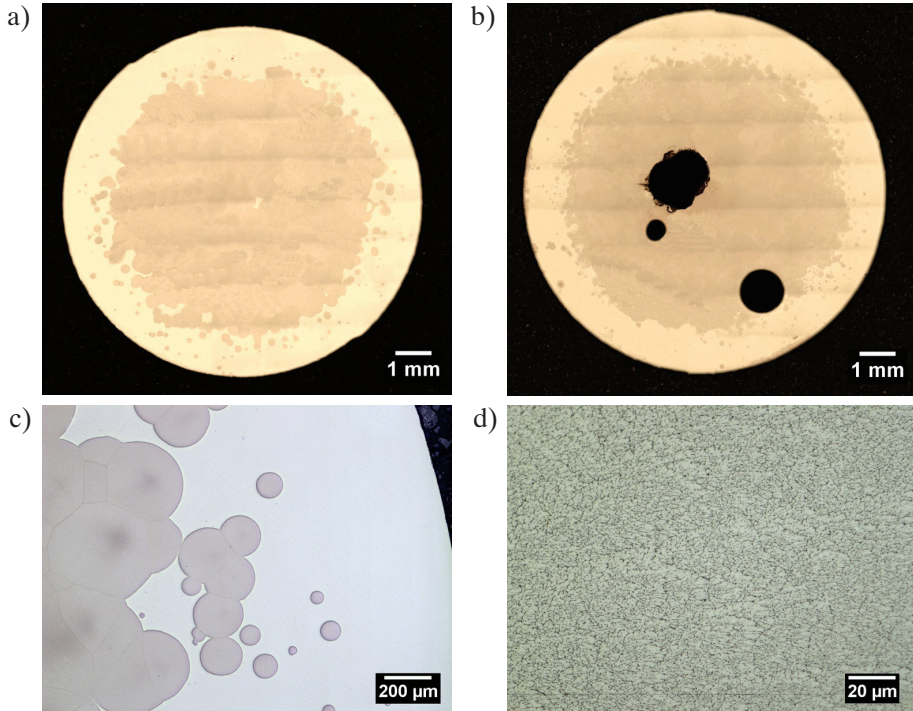
Rys. 8.18. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 9 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary strefy amorficzno-krystalicznej (c) i strefy krystalicznej (d) (mikroskop świetlny)

Pręty o średnicy 10 mm

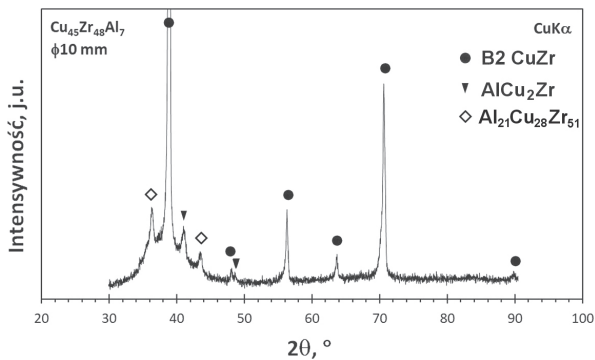
Mikrostruktury stopu odlanego w postaci pręta o średnicy 10 mm zaprezentowano na rysunku 8.19. Również w przypadku pręta o tej średnicy, której odpowiada minimalna szybkość chłodzenia rzędu 20 K/s (por. rys. 7.3), obserwacje wskazują na istnienie przypowierzchniowej warstwy amorficznej o szerokości ok. 1 mm. Udział fazy krystalicznej na całym przekroju oszacowano na poziomie 65%. Ujawniono obecność bardzo dużych porów w krystalicznym obszarze w pobliżu główki pręta (8.19b).

Badania dyfraktometryczne (rys. 8.20) potwierdzają obecność faz B2 CuZr oraz AlCu_2Zr . Na zapisie zanotowano również piki dyfrakcyjne, których nie można wprost przyporządkować do żadnej z faz z bazy danych. Piki te, których wartości kątowe 2θ wynoszą $36,4^\circ$ oraz $43,1^\circ$, pochodzą od fazy τ_3 ($\text{Al}_{21}\text{Cu}_{28}\text{Zr}_{51}$), która zgodnie z wykresem równowagowym Al-Cu-Zr (podrozdz. 5.3) powstaje w pierwszym etapie krzepnięcia równowagowego. Ich dokładna struktura krystaliczna nie jest jednak znana. Yokoyama i wsp. [179] wytworzyli stop o składzie tej fazy, a następnie porównywali

pozycje kątowe i intensywności niezidentyfikowanych pików w badanych stopach z układu Zr-Cu-Al-Ni z tymi od fazy τ_3 . Porównując pozycje obu niezidentyfikowanych pików na rysunku 8.20 z zapisem rentgenowskim fazy τ_3 dostępnym w literaturze, można przypuszczać, że pochodzą one od tej właśnie fazy.



Rys. 8.19. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 10 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary strefy amorficzno-kryształicznej (c) i strefy kryształicznej (d) (mikroskop świetlny)



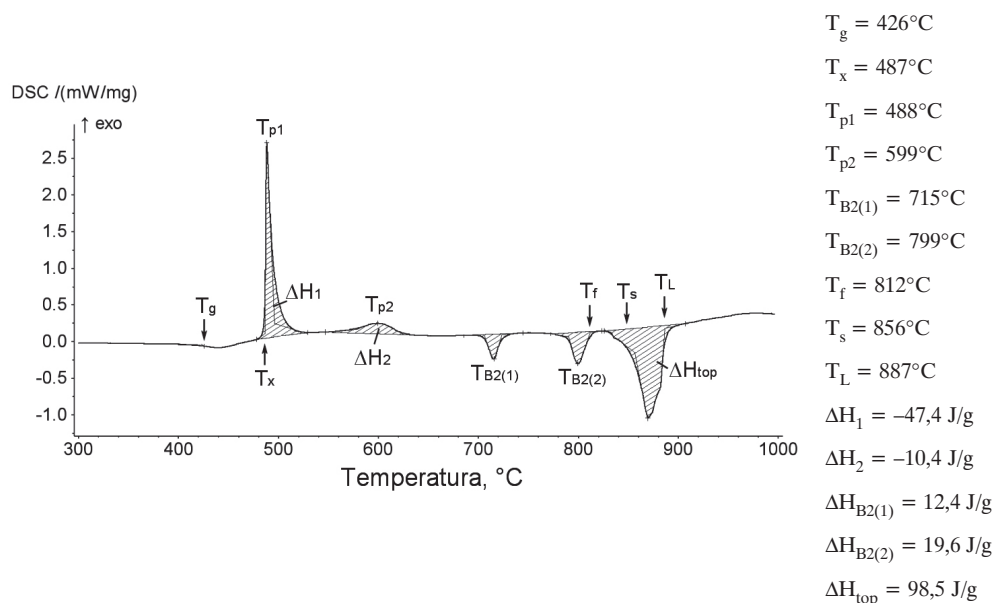
Rys. 8.20. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 10 mm

8.1.2. Badania kalorymetryczne i wysokotemperaturowa dyfrakcja neutronowa stopu

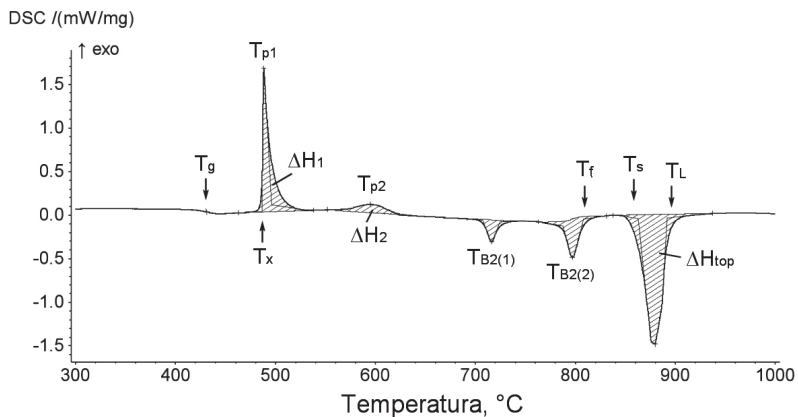
Celem przeprowadzonych badań kalorymetrycznych było wyznaczenie temperatur charakterystycznych przemian fazowych zachodzących w trakcie nagrzewania oraz określenie podatności na stabilizowanie fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia stopu.

Na rysunkach 8.21–8.25 przedstawiono termogramy DSC próbek ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ w postaci prętów o średnicach 3–7 mm, nagrzewanych z szybkością $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Przeprowadzone badania potwierdziły amorficzną strukturę badanego stopu w stanie po odlaniu. Na termogramie widoczna jest bowiem temperatura przejścia w stan szklisty (T_g) poprzedzająca krystalizację fazy amorficznej, która przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$ wyznaczona została na poziomie $426\text{--}434^\circ\text{C}$. Różnice pomiędzy wartością T_g poszczególnych próbek wynikają z trudności z precyzyjnym określeniem punktu przebiegu na krzywej.

Warto zauważyć, że badany stop charakteryzuje się bardzo dobrą skłonnością do zeszklenia, o czym świadczą szeroki zakres pomiędzy temperaturą zeszklenia i temperaturą początku krystalizacji (T_x), wynoszący ponad 50°C , oraz wartość zredukowanej temperatury zeszklenia ($T_{rg} = T_g/T_L$) na poziomie ok. 0,60 (tab. 8.1).

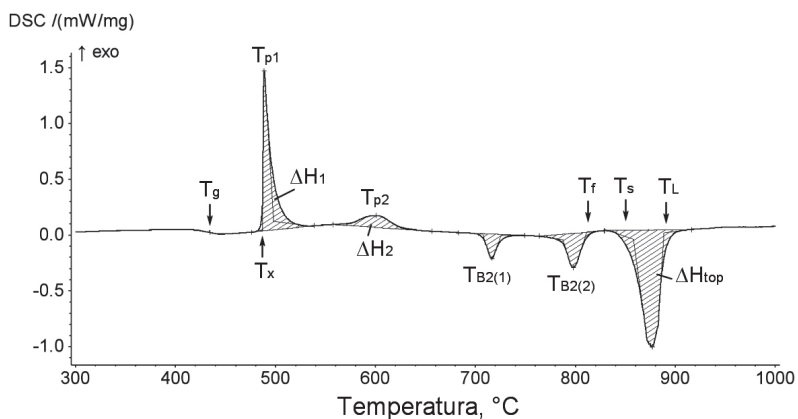


Rys. 8.21. Termogram DSC próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 3 mm zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$



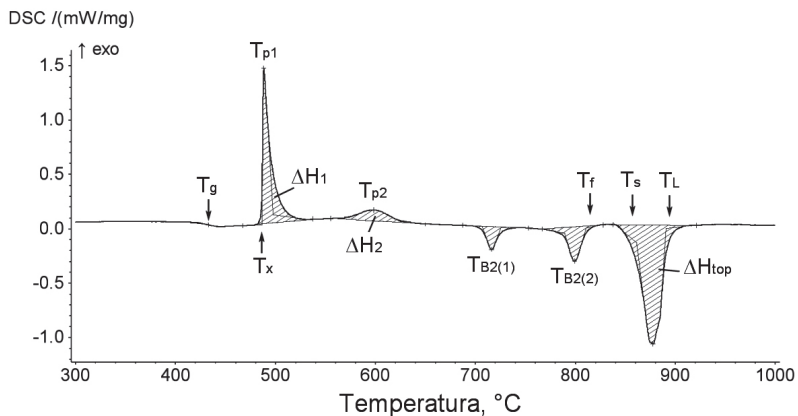
$T_g = 431^\circ\text{C}$
 $T_x = 487^\circ\text{C}$
 $T_{p1} = 488^\circ\text{C}$
 $T_{p2} = 595^\circ\text{C}$
 $T_{B2(1)} = 716^\circ\text{C}$
 $T_{B2(2)} = 797^\circ\text{C}$
 $T_f = 808^\circ\text{C}$
 $T_s = 863^\circ\text{C}$
 $T_L = 892^\circ\text{C}$
 $\Delta H_1 = -45,2 \text{ J/g}$
 $\Delta H_2 = -10,3 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(1)} = 9,7 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(2)} = 21,2 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{top} = 98,8 \text{ J/g}$

Rys. 8.22. Termogram DSC próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 4 mm zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$



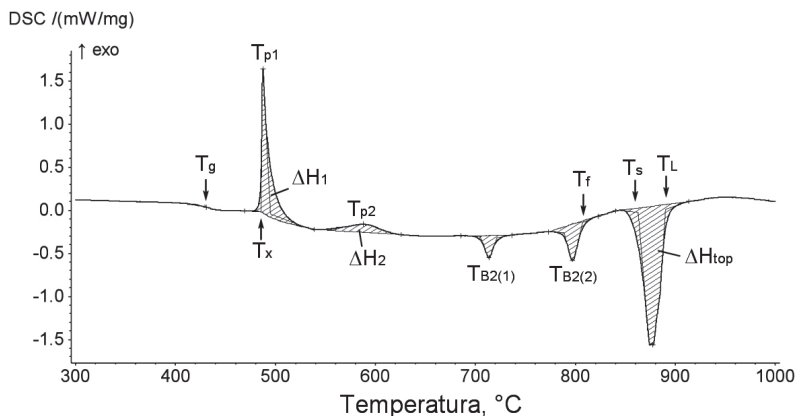
$T_g = 434^\circ\text{C}$
 $T_x = 487^\circ\text{C}$
 $T_{p1} = 489^\circ\text{C}$
 $T_{p2} = 600^\circ\text{C}$
 $T_{B2(1)} = 716^\circ\text{C}$
 $T_{B2(2)} = 798^\circ\text{C}$
 $T_f = 811^\circ\text{C}$
 $T_s = 858^\circ\text{C}$
 $T_L = 888^\circ\text{C}$
 $\Delta H_1 = -42,5 \text{ J/g}$
 $\Delta H_2 = -11,5 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(1)} = 8,6 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(2)} = 16,2 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{top} = 76,5 \text{ J/g}$

Rys. 8.23. Termogram DSC próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$



$T_g = 433^\circ\text{C}$
 $T_x = 486^\circ\text{C}$
 $T_{p1} = 488^\circ\text{C}$
 $T_{p2} = 599^\circ\text{C}$
 $T_{B2(1)} = 716^\circ\text{C}$
 $T_{B2(2)} = 799^\circ\text{C}$
 $T_f = 811^\circ\text{C}$
 $T_s = 861^\circ\text{C}$
 $T_L = 891^\circ\text{C}$
 $\Delta H_1 = -41,6 \text{ J/g}$
 $\Delta H_2 = -10,7 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(1)} = 8,5 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(2)} = 16,1 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{\text{top}} = 80,2 \text{ J/g}$

Rys. 8.24. Termogram DSC próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 6 mm zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$



$T_g = 431^\circ\text{C}$
 $T_x = 486^\circ\text{C}$
 $T_{p1} = 487^\circ\text{C}$
 $T_{p2} = 598^\circ\text{C}$
 $T_{B2(1)} = 714^\circ\text{C}$
 $T_{B2(2)} = 799^\circ\text{C}$
 $T_f = 807^\circ\text{C}$
 $T_s = 863^\circ\text{C}$
 $T_L = 890^\circ\text{C}$
 $\Delta H_1 = -44,6 \text{ J/g}$
 $\Delta H_2 = -11,1 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(1)} = 9,5 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(2)} = 17,6 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{\text{top}} = 98,3 \text{ J/g}$

Rys. 8.25. Termogram DSC próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 7 mm zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Tabela 8.1

Temperatury charakterystyczne, entalpie przemian zachodzących w próbkach ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ o średnicach 3–7 mm oraz wyznaczniki skłonności do zeszklenia (T_{rg}) i podatności na uzyskanie fazy B2 CuZr w temperaturze otoczenia (K)

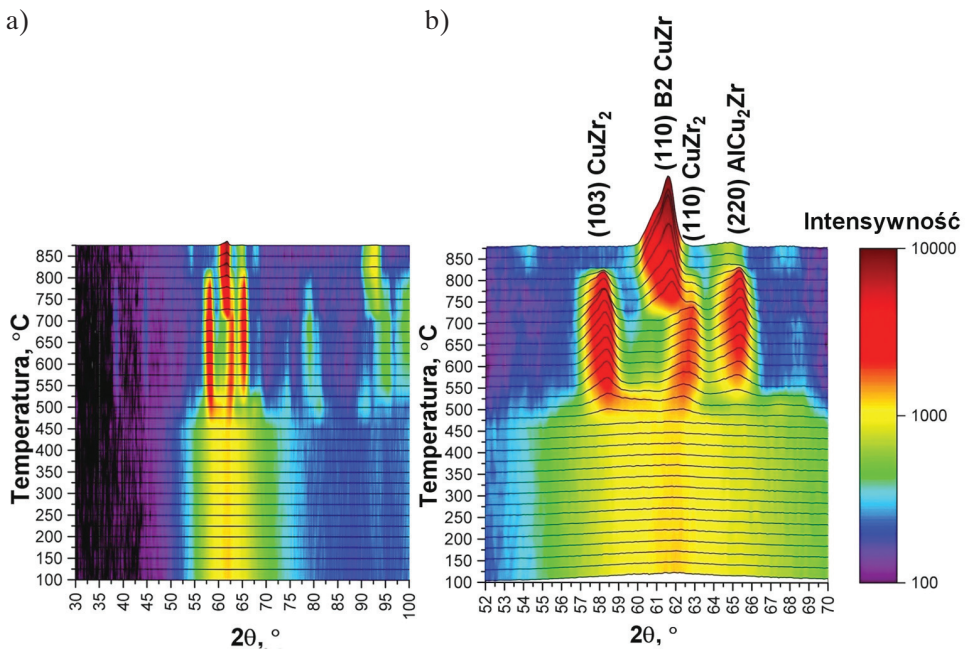
Wyznaczany parametr	Średnica pręta [mm]				
	3	4	5	6	7
T_g [°C]	426	431	434	433	431
T_x [°C]	487	487	487	486	486
T_{p1} [°C]	488	488	489	488	487
T_{p2} [°C]	599	595	600	599	598
$T_{B2(1)}$ [°C]	715	716	716	716	714
$T_{B2(2)}$ [°C]	799	797	798	799	799
T_f [°C]	812	808	811	811	807
T_s [°C]	856	863	858	861	863
T_L [°C]	887	892	888	891	890
ΔH_1 [J/g]	-47,4	-45,2	-42,5	-41,6	-44,6
ΔH_2 [J/g]	-10,4	-10,3	-11,5	-10,7	-11,1
$\Delta H_{B2(1)}$ [J/g]	12,4	9,7	8,6	8,5	9,5
$\Delta H_{B2(2)}$ [J/g]	19,6	21,2	16,2	16,1	17,6
ΔH_{top} [J/g]	98,5	98,8	76,5	80,2	98,3
T_{rg}	0,60	0,60	0,61	0,61	0,61
K	0,94	0,93	0,93	0,93	0,93

Proces krystalizacji fazy amorficznej jest dwustopniowy, a temperatury pików, które uznać można za maksymalne szybkości krystalizacji w obu etapach, przypadają przy temperaturach ok. 488°C i ok. 598°C. W dalszym etapie nagrzewania na krzywej pojawiają się trzy efekty cieplne endotermiczne. Jak wyjaśniono w podrozdziale 5.5, w stopach z układu Cu-Zr-Al o równoatomowym stężeniu Cu i Zr oprócz pików związanego z topieniem oczekiwac należy tylko jednego dodatkowego efektu cieplnego endotermicznego, związanego z przemianą eutektoidalną faz będących produktami krystalizacji w stabilną termodynamicznie w wysokich temperaturach fazę B2 CuZr. Dwa efekty cieplne endotermiczne poprzedzające topnienie stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ wskazują na odmienny charakter przemian związanych z powstawaniem fazy B2 CuZr.

Szczegółowe dane pomiarów DSC zestawiono w tabeli 8.1. Zauważyć można bardzo dużą zgodność wyników wyznaczonych temperatur przemian fazowych, co potwierdza,

że wytworzone próbki mają ten sam skład chemiczny. Pewne różnice w wartości efektów cieplnych są wynikiem zróżnicowania udziału fazy krystalicznej w próbkach o różnej średnicy.

W celu identyfikacji produktów krystalizacji oraz przemian zachodzących w trakcie nagrzewania próbki ze stopu o średnicy 5 mm zostały poddane analizie za pomocą dyfrakcji neutronowej w zakresie temperatur od 100°C do 875°C z krokiem 25°C (rys. 8.26). Analiza ta wykazała, że do temperatury 450°C stop zachowuje strukturę amorficzną, pierwszym etapem krystalizacji jest powstanie tetragonalnej fazy CuZr_2 zarejestrowane w temperaturze 475°C. W badanym stopie stężenie Zr jest wyższe niż Cu, a analiza układu podwójnego Cu-Zr (por. rys. 5.1) wskazuje, że możliwe jest wydzielenie bogatszej w Zr fazy CuZr_2 . Podwyższenie temperatury do 525°C skutkowało pojawieniem się dodatkowego pików dyfrakcyjnego spowodowanego obecnością fazy AlCu_2Zr o strukturze regularnej. O kolejności wydzielenia faz decyduje prawdopodobnie czynnik kinetyczny procesu.



Rys. 8.26. Mapa zapisów dyfrakcji neutronowej stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ w postaci pręta o średnicy 5 mm analizowanego z krokiem 25°C

Porównując wyniki dyfrakcji neutronowej i analizy DSC próbki o tej średnicy, zauważyć można dużą zgodność uzyskanych wyników (por. rys. 8.23 i 8.26). Badania pozwoliły jednoznacznie wykazać, że dwa efekty cieplne endotermiczne na krzywej DSC poprzedzające topnienie stopu, związane są z tworzeniem fazy B2 CuZr. Pierwszy

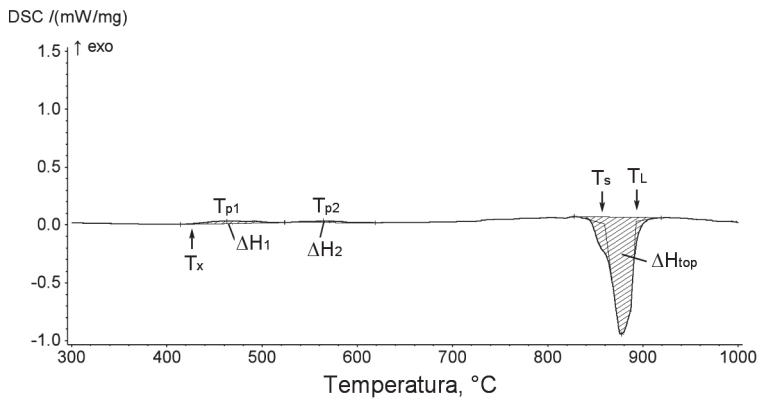
efekt, z maksimum przypadającym w temperaturze ok. 716°C, związany jest z początkiem tworzenia tej fazy, w wyniku czego intensywności pików dyfrakcyjnych obu faz będących produktami krystalizacji (CuZr_2 i AlCu_2Zr) na dyfraktogramie neutronowym stają się niższe. Drugi efekt cieplny endotermiczny, którego pik przypada w temperaturze o ok. 80°C wyżej, związany jest z osiągnięciem zakresu stabilności fazy B2 CuZr. Powyżej temperatury 825°C intensywność pików dyfrakcyjnych pochodzących od fazy CuZr_2 jest bardzo niska, podczas gdy nadal podwyższona jest intensywność pików (220) pochodzącego od fazy AlCu_2Zr (rys. 8.26b). Wyniki te wskazują, że w badanym stopie faza B2 CuZr współistnieje z niewielką ilością fazy AlCu_2Zr powyżej 825°C. Jest to zgodne z opisem przedstawionym w podrozdziale 5.3.

W przypadku badanych próbek temperatura T_f , oznaczająca koniec drugiego efektu endotermicznego, wynosi ok. 807–812°C, zaś topnienie rozpoczyna się w temperaturze ok. 860°C. Należy jednak zwrócić uwagę, że temperatura T_s została wyznaczona metodą stycznych, co oznacza, że w rzeczywistości proces topnienia rozpoczął się w nieco niższej temperaturze. Analizując efekty cieplne endotermiczne na krzywych DSC związane z topnieniem stopu, można stwierdzić, że skład stopu jest bardzo bliski stężeniu eutektycznemu.

Z uwagi na tworzenie fazy B2 CuZr najbardziej istotny jest parametr K będący stosunkiem temperatur T_f i T_L (zob. równanie (5.3)). W przypadku badanego stopu parametr ten wynosi 0,93–0,94, a tak wysoka wartość oznacza, że badany stop należy zaliczyć do typu III [133], który cechuje się wysoką skłonnością do zeszklenia, ale małą podatnością na uzyskanie stabilnej w temperaturze otoczenia fazy B2 CuZr.

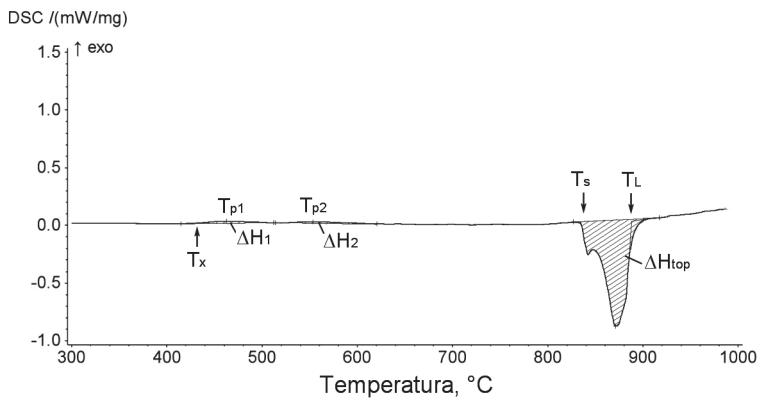
Na rysunkach 8.27–8.32 przedstawiono termogramy DSC próbek ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ o średnicach 8 mm, 9 mm i 10 mm, a zbiorcze wyniki zestawiono w tabeli 8.2. Ponieważ badania mikroskopowe wykazały, że centralna część odlewów jest krystaliczna, w przypadku tych odlewów do badań wycięto po dwie próbki – z części centralnej oraz ze strefy przypowierzchniowej.

Na krzywych DSC próbek wyciętych w pobliżu osi prętów o średnicach 8 mm (rys. 8.27) i 9 mm (rys. 8.28) obserwowano bardzo słabe efekty cieplne egzotermiczne, a w próbkach o średnicy 10 mm (rys. 8.29) nie obserwowano żadnych efektów cieplnych egzotermicznych, co potwierdza, że struktura próbek po odlaniu jest krystaliczna. Ponadto nie obserwowano dodatkowych efektów cieplnych endotermicznych poprzedzających topnienie stopu. Dowodzi to, że w trakcie krzepnięcia stopu doszło to wydzielania fazy B2 CuZr, która została przechłodzona aż do temperatury otoczenia. W odróżnieniu od pików topnienia próbek o strukturze amorficznej (por. np. rys. 8.23), charakter pików związanego z topnieniem próbek o strukturze krystalicznej (rys. 8.27–8.29) wskazuje na nałożenie dwóch efektów cieplnych endotermicznych. Taki kształt pików topnienia oznaczać może, że skład stopu został nieco przesunięty od stężenia eutektycznego.



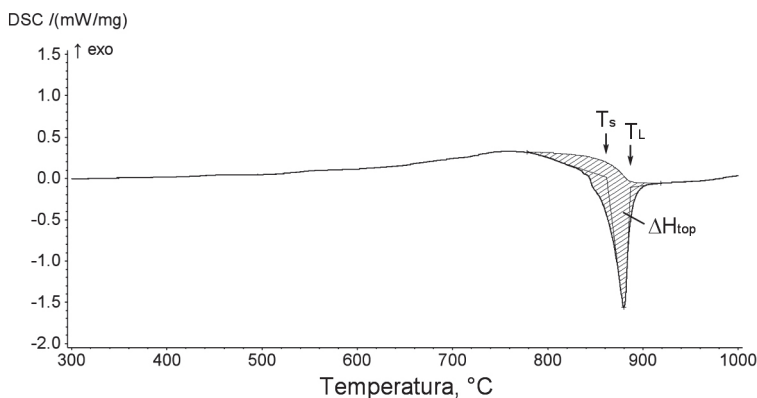
$T_x = 424^\circ\text{C}$
 $T_{p1} = 463^\circ\text{C}$
 $T_{p2} = 565^\circ\text{C}$
 $T_s = 859^\circ\text{C}$
 $T_L = 893^\circ\text{C}$
 $\Delta H_1 = -4,1 \text{ J/g}$
 $\Delta H_2 = -2,1 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{\text{top}} = 81,4 \text{ J/g}$

Rys. 8.27. Termogram DSC próbki wyciętej w **osi pręta** o średnicy 8 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$



$T_x = 430^\circ\text{C}$
 $T_{p1} = 463^\circ\text{C}$
 $T_{p2} = 553^\circ\text{C}$
 $T_s = 835^\circ\text{C}$
 $T_L = 888^\circ\text{C}$
 $\Delta H_1 = -2,8 \text{ J/g}$
 $\Delta H_2 = -2,2 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{\text{top}} = 81,5 \text{ J/g}$

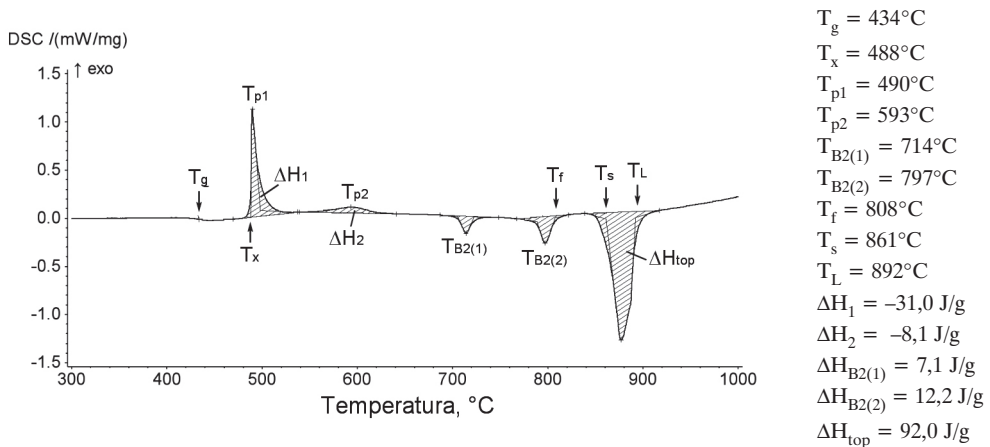
Rys. 8.28. Termogram DSC próbki wyciętej w **osi pręta** o średnicy 9 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$



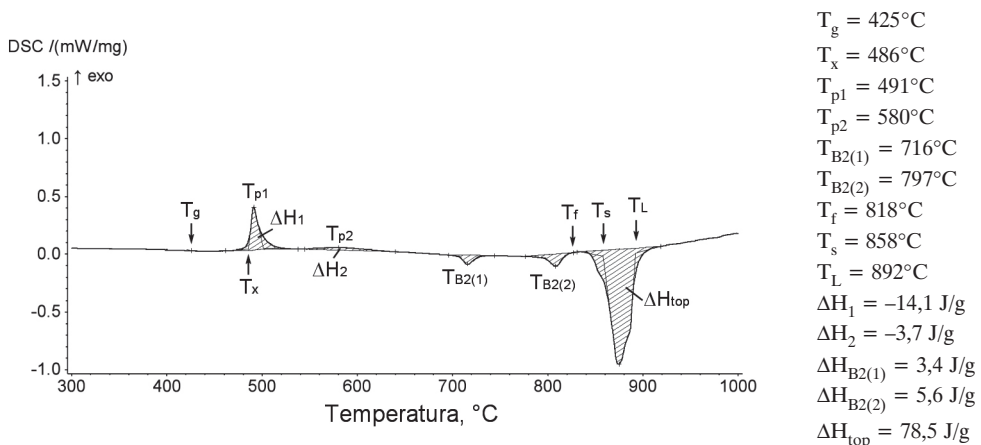
$T_s = 861^\circ\text{C}$
 $T_L = 887^\circ\text{C}$
 $\Delta H_{\text{top}} = 131,6 \text{ J/g}$

Rys. 8.29. Termogram DSC próbki wyciętej w **osi pręta** o średnicy 10 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$

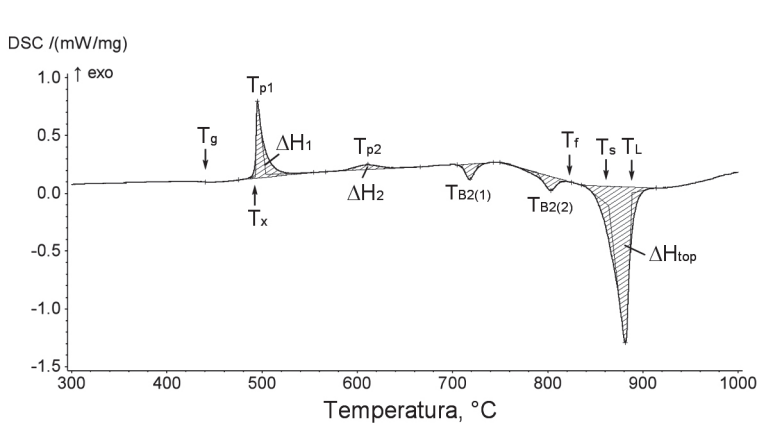
Analizy DSC próbek wyciętych ze strefy przypowierzchniowej potwierdzają, że są one częściowo amorficzne (rys. 8.30–8.32). Ponieważ wymiar próbki (krążek o średnicy ok. 3 mm) przekraczał szerokość strefy amorficznej, zarejestrowane efekty cieplne egzotermiczne były słabsze niż w przypadku stopów o strukturze amorficznej. Mimo to w wyniku dalszego nagrzewania tych próbek zarejestrowano oba efekty cieplne endotermiczne poprzedzające topnienie. Również wartości temperatury topnienia stopu oraz zachodzących wcześniej efektów cieplnych egzotermicznych są na takim samym poziomie jak w przypadku prętów o średnicach 3–7 mm (por. tab. 8.1), co wskazuje, że skład fazy amorficznej w przypowierzchniowej warstwie odlanych prętów nie uległ zmianie.



Rys. 8.30. Termogram DSC próbki wyciętej przy powierzchni pręta o średnicy 8 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$



Rys. 8.31. Termogram DSC próbki wyciętej przy powierzchni pręta o średnicy 9 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$



$T_g = 440^\circ\text{C}$
 $T_x = 493^\circ\text{C}$
 $T_{p1} = 495^\circ\text{C}$
 $T_{p2} = 611^\circ\text{C}$
 $T_{B1(2)} = 718^\circ\text{C}$
 $T_{B2(2)} = 803^\circ\text{C}$
 $T_f = 813^\circ\text{C}$
 $T_s = 864^\circ\text{C}$
 $T_L = 889^\circ\text{C}$
 $\Delta H_1 = -20,7 \text{ J/g}$
 $\Delta H_2 = -3,9 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(1)} = 4,7 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(2)} = 6,4 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{top} = 82,9 \text{ J/g}$

Rys. 8.32. Termogram DSC próbki wyciętej **przy powierzchni pręta** o średnicy 10 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$

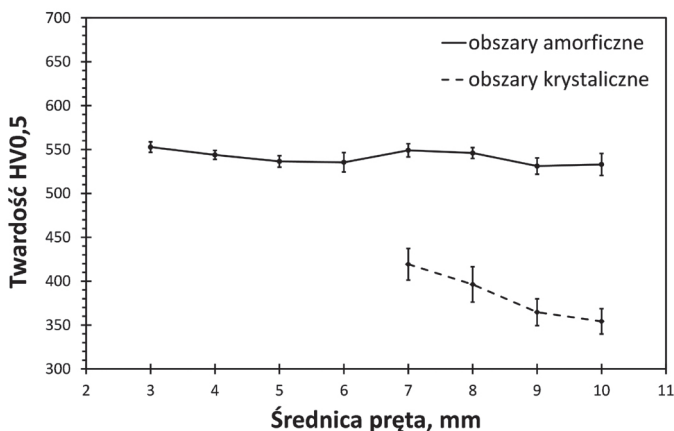
Tabela 8.2

Temperatury charakterystyczne, entalpie przemian zachodzących w próbkach ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ o średnicach 8–10 mm oraz wyznaczniki skłonności do zeszklenia (T_{rg}) i podatności na uzyskanie fazy B2 CuZr w temperaturze otoczenia (K)

Wyznaczany parametr	Średnica pręta [mm] i obszar analizy					
	8	9	10	8	9	10
	w osi pręta			przy powierzchni pręta		
T_g [$^\circ\text{C}$]	–	–	–	434	425	440
T_x [$^\circ\text{C}$]	424	430	–	488	486	493
T_{p1} [$^\circ\text{C}$]	463	463	–	490	491	495
T_{p2} [$^\circ\text{C}$]	565	553	–	593	580	611
$T_{B2(1)}$ [$^\circ\text{C}$]	–	–	–	714	716	718
$T_{B2(2)}$ [$^\circ\text{C}$]	–	–	–	797	797	803
T_f [$^\circ\text{C}$]	–	–	–	808	818	813
T_s [$^\circ\text{C}$]	859	835	861	861	858	864
T_L [$^\circ\text{C}$]	893	888	887	892	892	889
ΔH_1 [J/g]	–4,1	–2,8	–	–31,0	–14,1	–20,7
ΔH_2 [J/g]	–2,1	–2,2	–	–8,1	–3,7	–3,9
$\Delta H_{B2(1)}$ [J/g]	–	–	–	7,1	3,4	4,7
$\Delta H_{B2(2)}$ [J/g]	–	–	–	12,2	5,6	6,4
ΔH_{top} [J/g]	81,4	81,5	131,6	92,0	78,5	82,9
T_{rg}	–	–	–	0,61	0,60	0,61
K	–	–	–	0,93	0,94	0,93

8.1.3. Własności mechaniczne stopu

Na rysunku 8.33 zaprezentowano wyniki pomiarów twardości obszarów amorficznych i krystalicznych badanego stopu w postaci prętów o różnej średnicy.

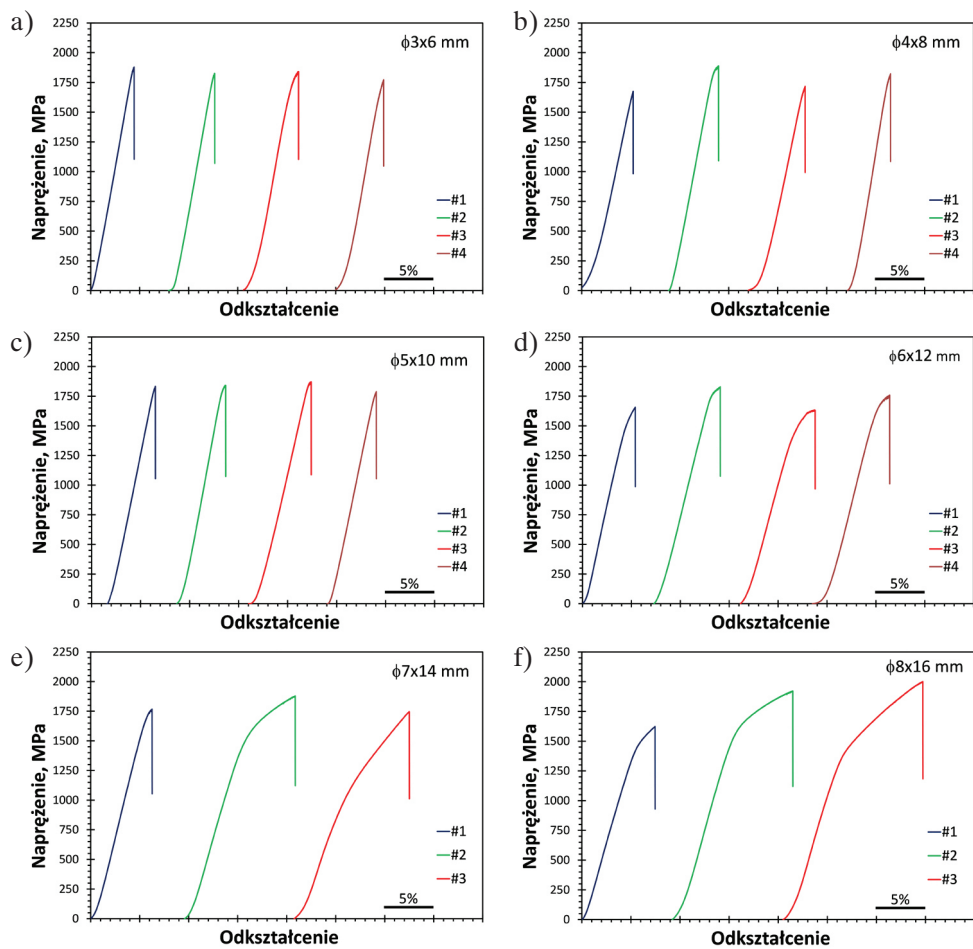


Rys. 8.33. Wyniki pomiarów twardości obszarów amorficznych i krystalicznych badanego stopu w postaci prętów o różnej średnicy

Zmierzona twardość fazy amorficznej niezależnie od średnicy odlewów wynosi 540–550 HV_{0,5}. W przypadku prętów o średnicy 7 mm twardość obszarów krystalicznych jest wyraźnie niższa (420 HV_{0,5}), a ze wzrostem średnicy pręta zanotowano jej dalszy spadek – do poziomu około 350 HV_{0,5} w próbkach o największej średnicy.

Krzywe naprężenie – odkształcenie uzyskane w jednoosiowej próbie ściskania trzech lub czterech próbek o średnicach 3–8 mm ilustruje rysunek 8.34, a szczegółowe wyniki zestawiono w tabeli 8.3. W przypadku próbek o średnicach 3 mm, 4 mm i 5 mm zanotowano bardzo wysoką wytrzymałość na ściskanie – rzędu 1800 MPa – przy braku odkształcenia plastycznego. Takie własności stopu Cu₄₅Zr₄₈Al₇ o strukturze amorficznej są zgodne z danymi literaturowymi [126]. Na krzywych ściskania próbek o średnicy 6 mm można zauważyć niewielki zakres odkształcenia plastycznego (rys. 8.34d), który oszacowano średnio na ok. 2%.

Ponieważ zwiększenie średnicy o kolejny milimetr skutkowało większym udziałem fazy B2 CuZr (ok. 14%), w trakcie próby ściskania obserwowano wyraźny wzrost odkształcenia plastycznego – do ok. 5% (rys. 8.34e). Jeszcze wyższą plastyczność (ok. 6,7%) zanotowano, badając próbki o średnicy 8 mm. Jednocześnie na krzywych ściskania wyraźnie widać umocnienie odkształceniowe, które – zgodnie z doniesieniami literaturowymi – wskazuje na przemianę martenzytyczną indukowaną naprężeniami.



Rys. 8.34. Krzywe naprężenie – odkształcenie próbek ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci prętów o średnicach: a) 3 mm; b) 4 mm; c) 5 mm; d) 6 mm; e) 7 mm; f) 8 mm. Prędkość odkształcania 10^{-4} s^{-1}

Tabela 8.3

Zestawienie własności wytrzymałościowych wyznaczonych w próbie ściskania stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ w postaci prętów o średnicach 3–8 mm

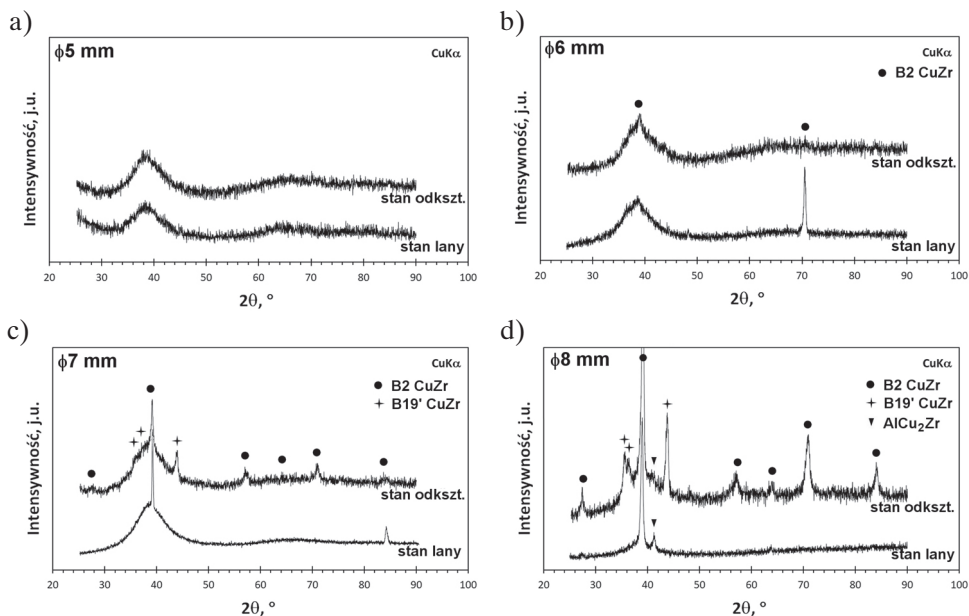
Średnica stopu [mm]	Numer próbki	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	$\bar{\sigma}_{0,2}$ [MPa]	σ_{\max} [MPa]	$\bar{\sigma}_{\max}$ [MPa]	ϵ_p [%]	$\bar{\epsilon}_p$ [%]	Udział fazy krystalicznej [%]
3	1	–	–	1879	1830 ±44	–	–	<1
	2	–		1826				
	3	–		1841				
	4	–		1772				

Tabela 8.3 cd.

4	1	–	–	1675	1776 ±98	–	–	<1
	2	–		1889		–		
	3	–		1717		–		
	4	–		1823		–		
5	1	–	–	1833	1834 ±34	–	–	<1
	2	–		1841		–		
	3	–		1871		–		
	4	–		1789		–		
6	1	1510	1559 ±140	1657	1720 ±91	1,2	1,7 ±0,7	<1
	2	1740		1830		1,3		
	3	1407		1634		2,7		
	4	1577		1760		1,7		
7	1	1629	1297 ±377	1768	1798 ±71	1,1	4,9 ±3,4	14
	2	1376		1879		6,1		
	3	887		1746		7,5		
8	1	1345	1352 ±66	1623	1848 ±198	2,6	6,1 ±3,2	43
	2	1422		1921		6,8		
	3	1290		2000		8,9		

8.1.4. Badania stopu po odkształceniu

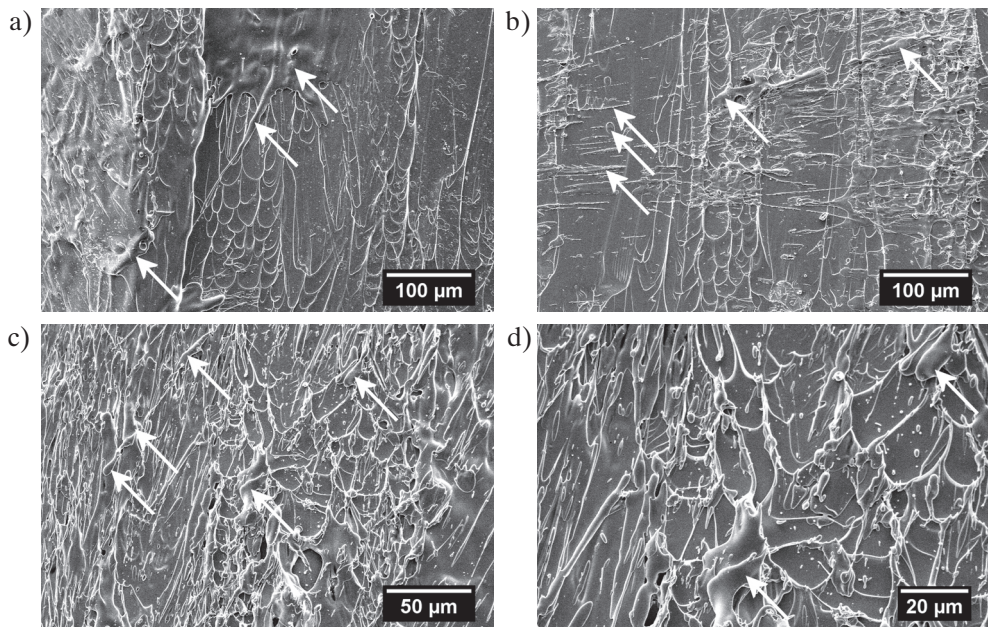
Na rysunku 8.35 przedstawiono zapisy dyfraktometryczne badanych stopów po próbie ściskania oraz dla porównania analogiczne zapisy w stanie po odlaniu. Nie zanotowano różnic w przypadku próbki o średnicy 5 mm (rys. 8.35a), co potwierdza, że struktura stopu nie uległa zmianie. W analizie próbki o średnicy 6 mm po odkształceniu zaobserwowano tylko słaby pik dyfrakcyjny fazy B2 CuZr dla kąta $2\theta \approx 39^\circ$ (rys. 8.35b), zaś nie zarejestrowano pików pochodzącego od płaszczyzny (211), zidentyfikowanego w stanie po odlaniu. Stanowi to kolejny dowód na niejednorodne rozmieszczenie obszarów krystalicznych na długości pręta. W przypadku prętów o średnicach 7 mm (rys. 8.35c) i 8 mm (rys. 8.35d) na zapisach pojawił się dodatkowy pik, który przyporządkowano do fazy B19' CuZr. Oznacza to, że w trakcie odkształcenia plastycznego doszło do oczekiwanej przemiany martenzytycznej, dzięki czemu na krzywych ściskania obserwowano umocnienie odkształceniowe. Porównując intensywności pików pochodzących od fazy B2 CuZr w próbkach o średnicy 8 mm, zauważyć można znacznie wyższe intensywności w stanie po odkształceniu (rys. 8.35d). Jest to najprawdopodobniej spowodowane różnicą udziału fazy krystalicznej w analizowanych losowo próbkach wybranych do badań.



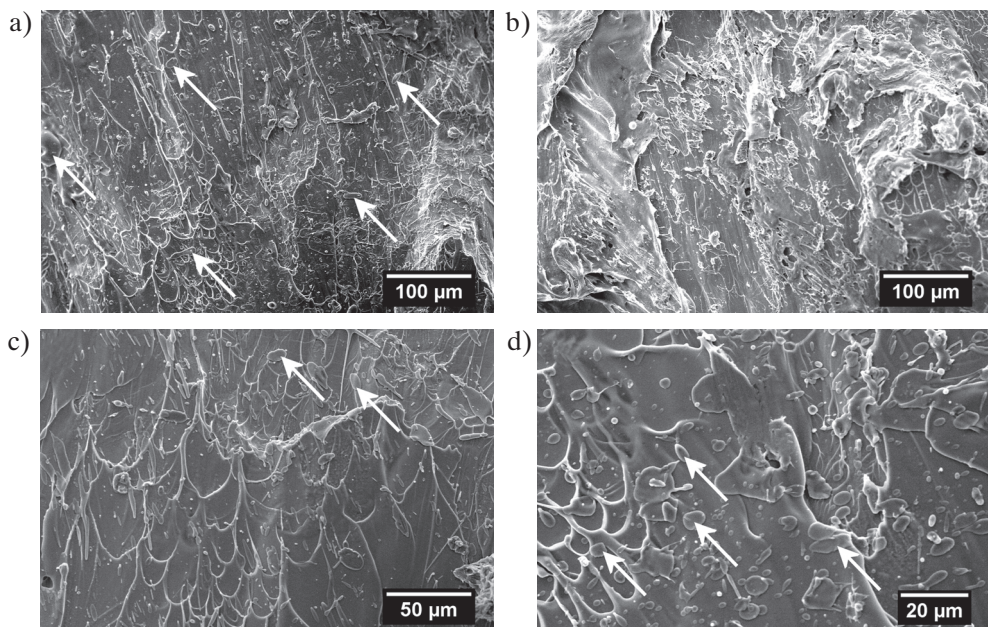
Rys. 8.35. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich w stanie lanym i po odkształceniu badanego stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ w postaci prętów o średnicach: a) 5 mm; b) 6 mm; c) 7 mm; d) 8 mm

Badania fraktograficzne próbek o średnicy 5 mm po ścisnaniu (rys. 8.36) pozwoliły zaobserwować charakterystyczny dla stopów amorficznych typ przełomu żyłkowego (ang. *vein-like pattern*), przy czym znaczna powierzchnia przełomu pokryta jest kropkami oraz warstwami zakrzepniętej cieczy, co świadczy o podwyższeniu temperatury w trakcie pęknięcia. Zjawisko takie związane jest z magazynowaniem energii odkształcenia sprężystego, która zostaje uwolniona w postaci ciepła podczas tworzenia pasm ścinania. W rezultacie prowadzi do lokalnego wzrostu temperatury do bardzo wysokich wartości, szacowanych nawet na kilka tysięcy stopni Celsjusza [76, 101, 180, 181]. Zjawisko takie obserwowane jest w wielu szklach metalicznych [167, 180, 182].

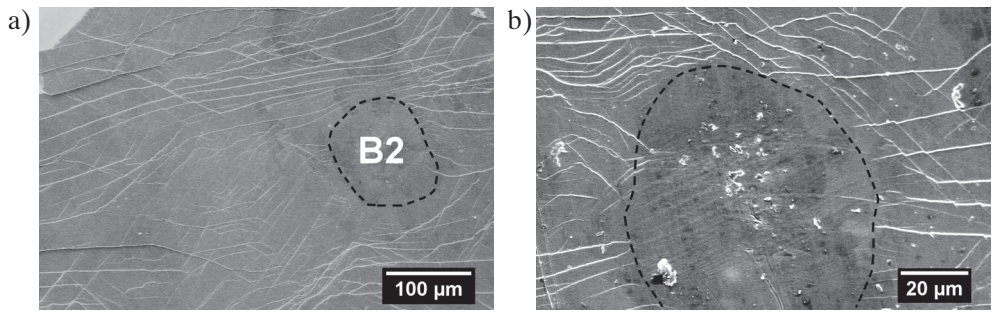
Liczne ślady nadtopień obserwowano również w przypadku przełomów próbki o średnicy 8 mm (rys. 8.37). Ponieważ centralna część odlewów z tego stopu jest krystaliczna (por. rys. 8.14), w niektórych obszarach powierzchnia przełomu jest bardziej rozwinięta (rys. 8.37b). Na powierzchniach bocznych próbki (rys. 8.38) występują liczne pasma ścinania. Dodatkowo zidentyfikowano wydzielenie fazy B2 CuZr, którego obecność powoduje blokowanie i generowanie nowych, wtórnych pasm ścinania (rys. 8.38). W przypadku stopów amorficznych, które pękają krucho, obserwowano jedynie pojedyncze pasma ścinania. Zatem już sama ich gęstość w badanej próbce świadczy o pewnej plastyczności.



Rys. 8.36. Mikrofotografie przełomów próbki o średnicy 5 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ obserwowane za pomocą SEM. Strzałkami zaznaczono ślady nadtopień

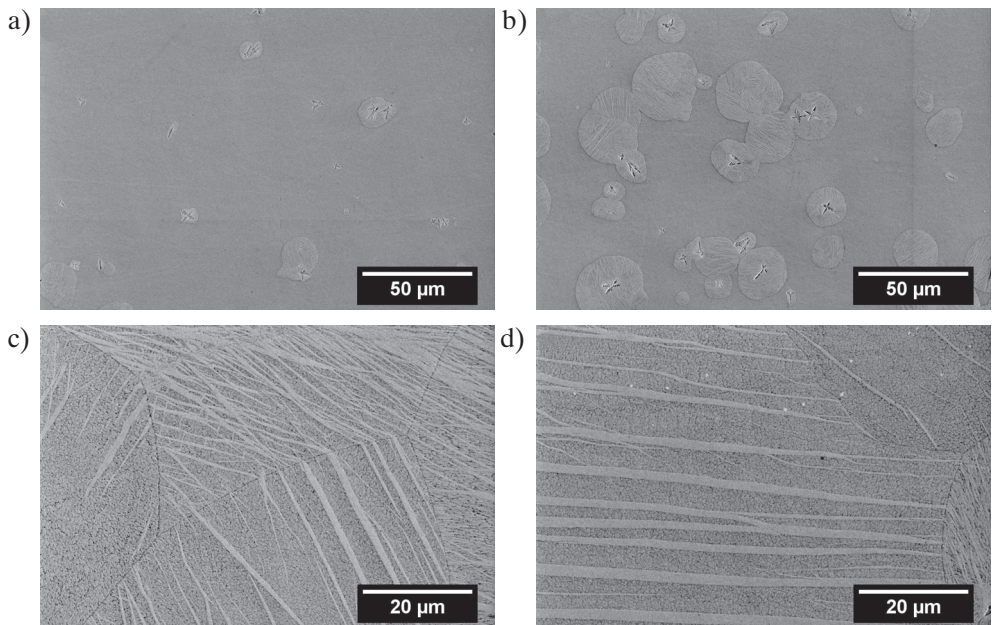


Rys. 8.37. Mikrofotografie przełomów próbki o średnicy 8 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ obserwowane za pomocą SEM. Strzałkami zaznaczono ślady nadtopień



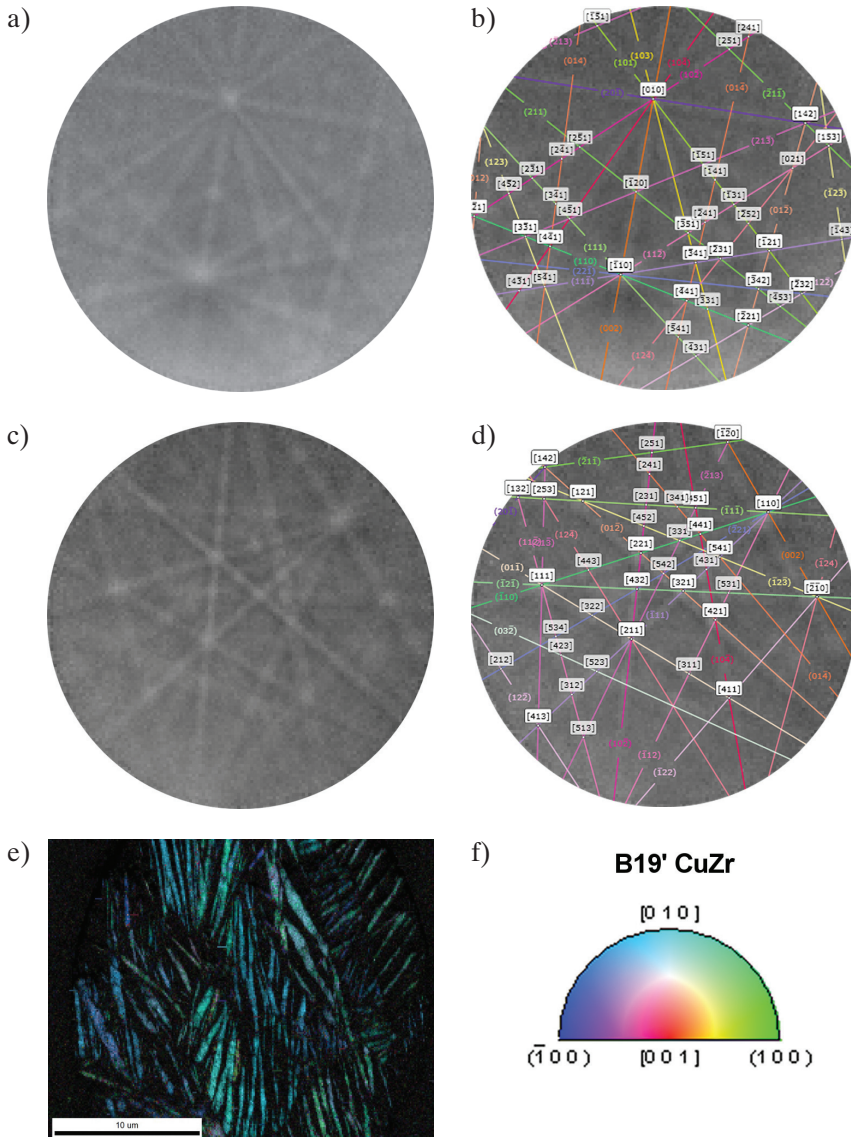
Rys. 8.38. Mikrofotografie powierzchni bocznej przelomu próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ w próbce o średnicy 8 mm

Badania mikrostruktury stopów na zglądach metalograficznych wyciętych z próbek poddanych ścisnaniu potwierdziły zajście przemiany martenzytycznej wywołanej odkształceniem. W próbce o średnicy 7 mm obserwowano charakterystyczne płytki martenzytu (fazy B19' CuZr) wewnątrz kulistych wydzielań fazy B2 CuZr, zarówno w drobnych kulistych cząstkach (rys. 8.39a, b), jak i w dużych krystalicznych obszarach (rys. 8.39c, d). Pomędzy płytkami martenzytu zauważyć można pierwotną strukturę fazy B2 CuZr.



Rys. 8.39. Mikrostruktury próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ w próbce o średnicy 7 mm po odkształceniu plastycznym obserwowane za pomocą SEM

Przeprowadzona analiza EBSD wraz z wykorzystaniem techniki TKD (rys. 8.40) potwierdziła, że faza o budowie płytkowej odpowiada fazie CuZr o strukturze jednoskośnej. Dyfraktogramy Kikuchiego dla dwóch różnych orientacji martenzytu wraz z przypisanymi im płaszczyznami i kierunkami krystalograficznymi przedstawiono na rysunku 8.40a–d.



Rys. 8.40. Identyfikacja martenzytu CuZr w próbce o średnicy 7 mm po odkształceniu plastycznym za pomocą techniki TKD: linie Kikuchiego (a, c) oraz odpowiadające im płaszczyzny i kierunki krystalograficzne fazy B19' CuZr (b, d); mapa orientacji krystalograficznej listew martenzytu (e)

8.2. Struktura i własności mechaniczne stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlewane przy różnych szybkościach chłodzenia osiągniętych w wyniku zmiany temperatury układu chłodzącego

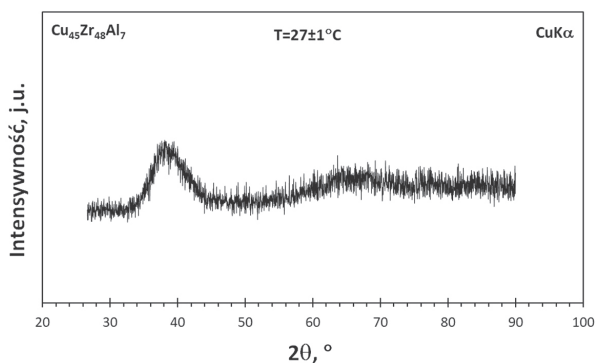
Struktura stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm przy zastosowaniu standardowej temperatury układu chłodzącego ($17 \pm 1^\circ\text{C}$) składa się z amorficznej osnowy oraz nielicznych krystalicznych wydzielen o kulistym kształcie (podrozdział 8.1). Badany stop charakteryzuje się wysoką skłonnością do zeszklenia, lecz niską podatnością na utworzenie fazy B2 CuZr w temperaturze otoczenia. Wysoka wartość parametru K nie uniemożliwia jednak uzyskania dużego udziału obszarów krystalicznych po zakrzepnięciu, które składają się głównie z fazy B2 CuZr. Aby otrzymać kompozyt amorficzno-krystaliczny, należy tak dobrać parametry procesu odlewania, by szybkość chłodzenia w trakcie krzepnięcia stopu pozwoliła na częściową jego krystalizację.

Podwyższenie temperatury układu chłodzącego przy zachowaniu pozostałych parametrów odlewania na tym samym poziomie skutkuje obniżeniem szybkości chłodzenia stopów w trakcie krzepnięcia. Zgodnie z założeniami przedstawionymi w podrozdziale 6.2 powinno to umożliwić uzyskanie większego udziału wydzielen w mikrostrukturze stopu.

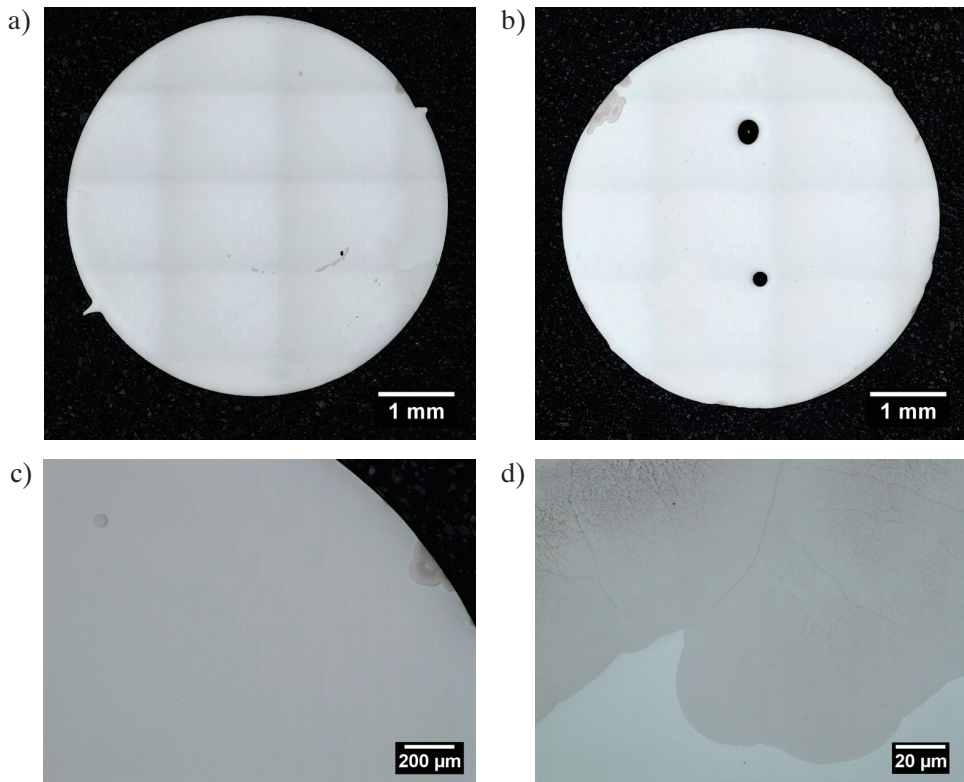
8.2.1. Struktura stopu w stanie lanym

8.2.1.1. Temperatura układu chłodzącego $27 \pm 1^\circ\text{C}$

Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego przy temperaturze układu chłodzącego $27 \pm 1^\circ\text{C}$ przedstawiono na rysunku 8.41. Brak pików dyfrakcyjnych oznacza, że stop ten jest rentgenowsko amorficzny. Badania mikrostruktury tego stopu za pomocą mikroskopu świetnego potwierdziły obecność obszarów krystalicznych (rys. 8.42), ale ich udział w mikrostrukturze badanego stopu oszacowano na poziomie poniżej 1%. W próbce obserwowano wady odlewnicze w postaci porów (rys. 8.42b).



Rys. 8.41. Dyfraktogram rentgenowski próbki o średnicy 5 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego przy temperaturze układu chłodzącego $27 \pm 1^\circ\text{C}$



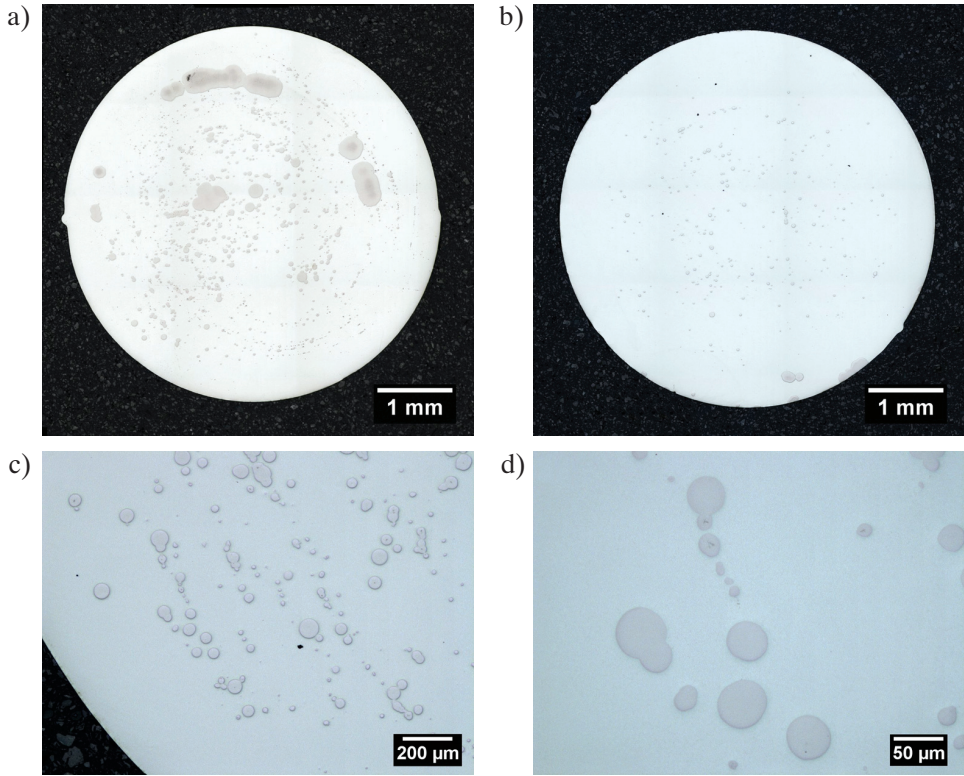
Rys. 8.42. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ (próbka o średnicy 5 mm) odlanego do formy o temperaturze $27 \pm 1^\circ\text{C}$ obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary z wydzieleniami fazy krystalicznej (c, d) (mikroskop świetlny)

8.2.1.2. Temperatura układu chłodzącego $32 \pm 1^\circ\text{C}$

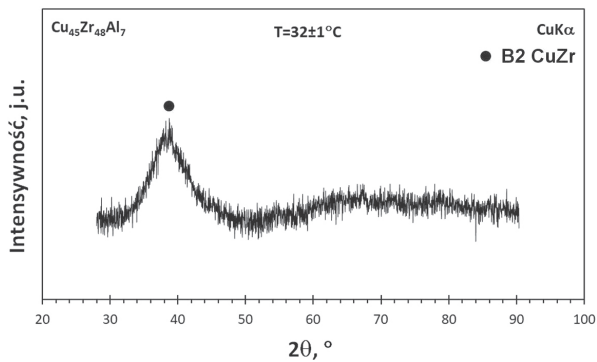
Na rysunku 8.43 zaprezentowano mikrostruktury badanego stopu w formie pręta o średnicy 5 mm, odlanego przy temperaturze układu chłodzącego podwyższonej do $32 \pm 1^\circ\text{C}$. W tym przypadku ilość fazy krystalicznej jest już wyraźnie większa. W odległości 10 mm od stopki udział obszarów krystalicznych w mikrostrukturze badanej próbki oszacowano na 7%, podczas gdy 10 mm od główki wynosi on poniżej 1%. Dokładniejsze oszacowanie było możliwe po odlaniu dodatkowego pręta w tych samych warunkach. W odległości 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 i 50 mm od stopki pręta udziały te oszacowano odpowiednio na 0,9; 0,1; 0,4; 2,5; 4,5; 0,1; 0,2; 0,2; 0,3 i 0,5%, a średni udział krystalitów w mikrostrukturze stopu na całej długości pręta wynosi 1%. Oszacowanie to uwzględnia wydzielenia obserwowane za pomocą świetlnego, a więc o wielkości minimum 10 μm .

Z powodu niewielkiego udziału fazy krystalicznej na dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono jedynie wyostrzenie w maksimum amorficznego halo dla kąta $2\theta \approx 39^\circ$

(rys. 8.44). Taki kąt odpowiada największej intensywności fazy B2 CuZr w płaszczyźnie (110).



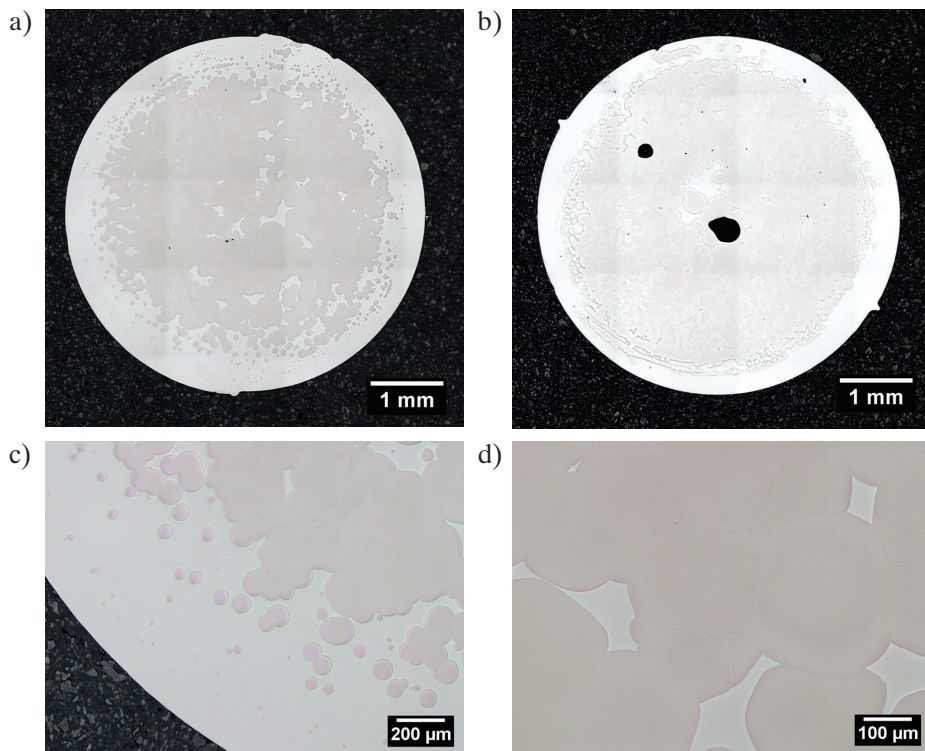
Rys. 8.43. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ (próbka o średnicy 5 mm) odlanego do formy o temperaturze $32 \pm 1^\circ\text{C}$ obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary z wydzieleniami fazy krystalicznej (c, d) (mikroskop świetlny)



Rys. 8.44. Dyfraktogram rentgenowski próbki o średnicy 5 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego przy temperaturze układu chłodzącego $32 \pm 1^\circ\text{C}$

8.2.1.3. Temperatura układu chłodzącego $37 \pm 1^\circ\text{C}$

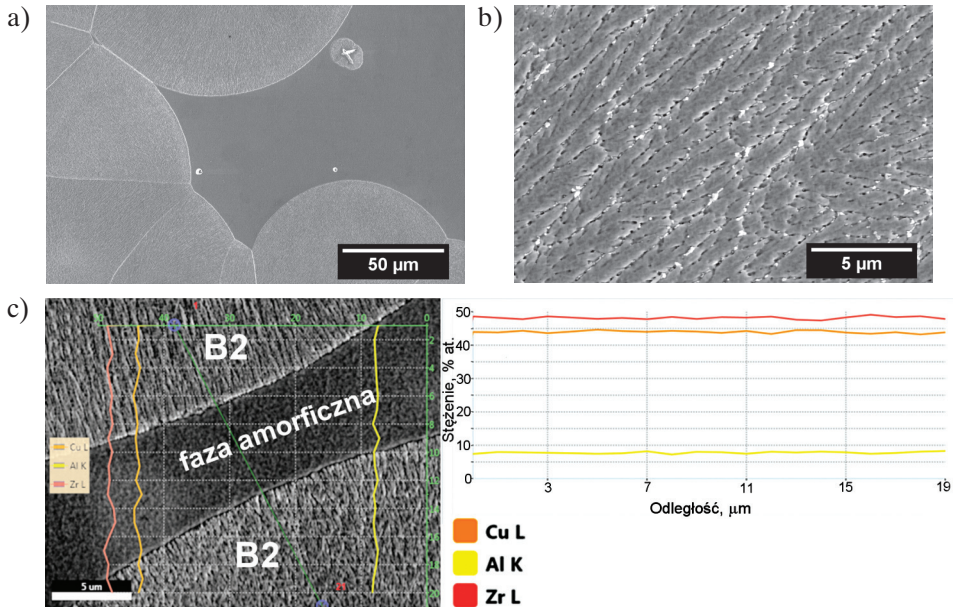
Znaczny wzrost udziału fazy krystalicznej zanotowano w mikrostrukturze stopu odlanego przy temperaturze układu chłodzącego równej $37 \pm 1^\circ\text{C}$ (rys. 8.45), a więc o 20°C wyższej od standardowej nastawy. Jedynie w warstwie przypowierzchniowej prętów oraz częściowo pomiędzy obszarami krystalicznymi istnieją obszary o strukturze amorficznej. Udział obszarów krystalicznych w mikrostrukturze stopu oszacowano na poziomie 70% i był on zbliżony w obu analizowanych zglądach metalograficznych. W pobliżu główki pręta obserwowano duże wady odlewnicze w postaci porów (rys. 8.45b).



Rys. 8.45. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ (próbka o średnicy 5 mm) odlanego do formy o temperaturze $37 \pm 1^\circ\text{C}$ obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) (mikroskop świetlny)

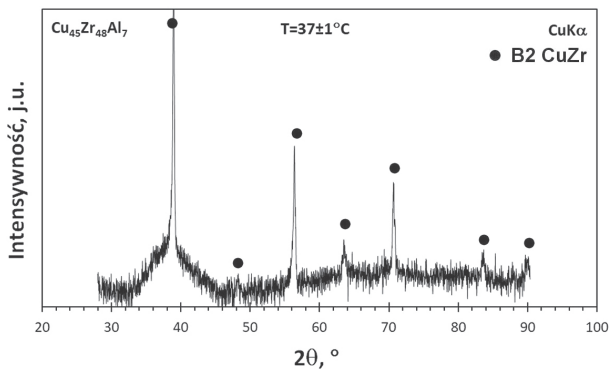
Bardziej szczegółowe obserwacje mikrostruktury tego stopu z wykorzystaniem SEM pozwoliły ujawnić wyraźne granice ziarn w obszarach krystalicznych (rys. 8.46a). Granice te stanowią miejsce „zderzenia” rosnących niezależnie od siebie wydzieleń. Wewnątrz ziarn obserwowano dendryty o morfologii charakterystycznej dla fazy B2 CuZr (rys. 8.46b). Analiza liniowa EDS dwóch obszarów krystalicznych oddzielonych amorficzną osnową nie wykazała różnic w składzie chemicznym (rys. 8.46c). Należy jednak

stwierdzić, że w przestrzeniach międzydendrytycznych znajduje się faza AlCu_2Zr , ale ze względu jej wielkość różnice w składzie chemicznym dendrytów i przestrzeni międzydendrytycznych nie są zauważalne przy zastosowaniu analizy liniowej EDS.



Rys. 8.46. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ (próbka o średnicy 5 mm) odlanego do formy o temperaturze $37 \pm 1^\circ\text{C}$ obserwowane za pomocą SEM: a) strefa amorficzno-krystaliczna; b) strefa krystaliczna; c) analiza liniowa EDS

Badania dyfraktometryczne (rys. 8.47) potwierdziły, że obserwowana faza krystaliczna stanowi fazę B2 CuZr , a ze względu na jej duży udział w mikrostrukturze stopu na zapisie zanotowano wszystkie główne piki dyfrakcyjne pochodzące od tej fazy.

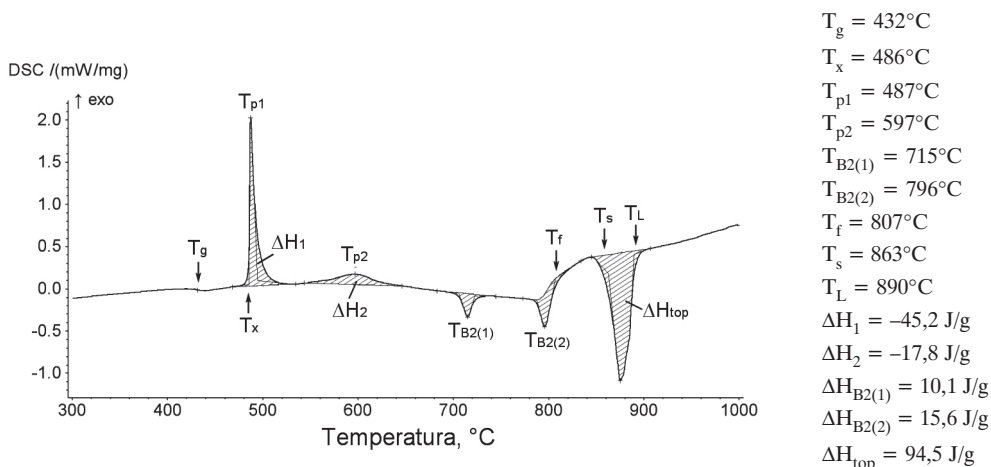


Rys. 8.47. Dyfraktogram rentgenowski próbki o średnicy 5 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego przy temperaturze układu chłodzącego $37 \pm 1^\circ\text{C}$

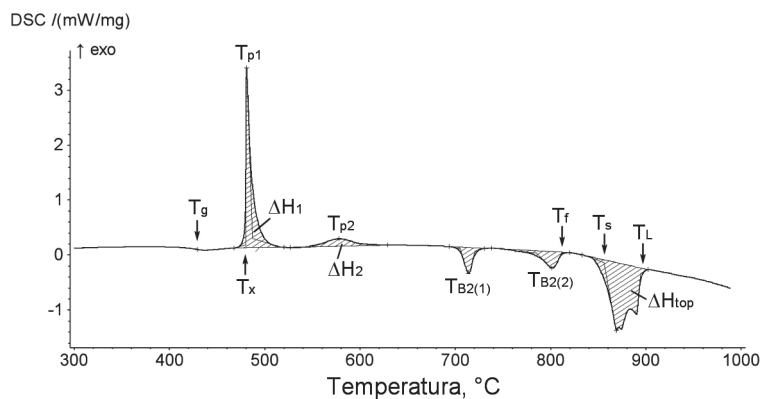
8.2.2. Badania kalorymetryczne stopu

Na rysunkach 8.48–8.50 przedstawiono termogramy DSC próbek odlewanych w warunkach podwyższonej temperatury układu chłodzącego, a zbiorcze wyniki, uwzględniające również wyniki badania próbki odlanej w standardowych warunkach, zestawiono w tabeli 8.4. W przypadku próbek ze stopów odlanych przy temperaturach układu chłodzącego $27 \pm 1^\circ\text{C}$ (rys. 8.48) oraz $32 \pm 1^\circ\text{C}$ (rys. 8.49) krzywe DSC mają charakter zbliżony do krzywych DSC stopu odlanego w niższej temperaturze ($17 \pm 1^\circ\text{C}$), a więc o strukturze amorficznej z niewielkim udziałem fazy krystalicznej. Potwierdzono obecność efektów cieplnych egzotermicznych związanych z krystalizacją fazy amorficznej oraz kolejnych efektów cieplnych endotermicznych związanych z powstawaniem fazy B2 CuZr. Przebiegają one w analogicznym zakresie temperatur jak w przypadku próbek o tej średnicy odlewanych przy standardowej temperaturze układu chłodzącego. Dlatego skłonność do zeszklenia stopu oraz jego podatność na stabilizowanie fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia nie ulegają zmianie. Różnice w wyznaczonych entalpiach krystalizacji są efektem zróżnicowania udziału fazy krystalicznej w mikrostrukturze poszczególnych próbek.

Ponieważ podwyższenie temperatury układu chłodzącego do $37 \pm 1^\circ\text{C}$ skutkowało niemal całkowicie krystaliczną strukturą w centralnej części odlewów, to na termogramie DSC próbki z tego stopu zarejestrowano bardzo słaby pik egzotermiczny (rys. 8.50). Brak efektów cieplnych endotermicznych związanych z tworzeniem fazy B2 CuZr potwierdza, że faza ta została w trakcie krzepnięcia wystabilizowana do temperatury otoczenia.

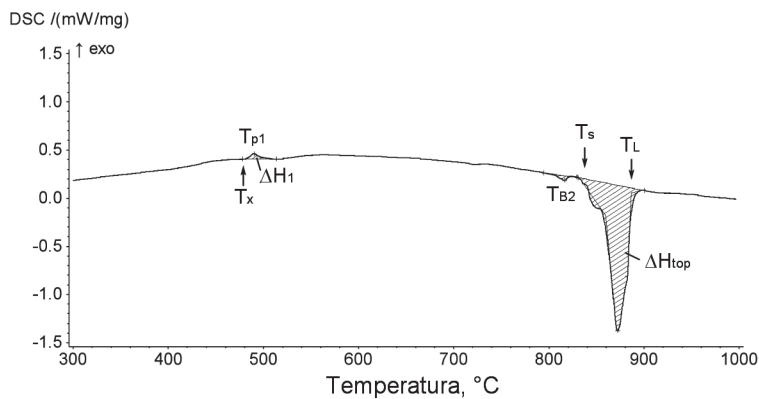


Rys. 8.48. Termogram DSC próbki o średnicy 5 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego przy temperaturze układu chłodzącego $27 \pm 1^\circ\text{C}$ (szybkość nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$)



$T_g = 429^\circ\text{C}$
 $T_x = 479^\circ\text{C}$
 $T_{p1} = 481^\circ\text{C}$
 $T_{p2} = 598^\circ\text{C}$
 $T_{B2(1)} = 714^\circ\text{C}$
 $T_{B2(2)} = 802^\circ\text{C}$
 $T_f = 812^\circ\text{C}$
 $T_s = 856^\circ\text{C}$
 $T_L = 894^\circ\text{C}$
 $\Delta H_1 = -70,0 \text{ J/g}$
 $\Delta H_2 = -14,4 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(1)} = 15,7 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2(2)} = 19,1 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{\text{top}} = 104,7 \text{ J/g}$

Rys. 8.49. Termogram DSC próbki o średnicy 5 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego przy temperaturze układu chłodzącego $32 \pm 1^\circ\text{C}$ (szybkość nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$)



$T_x = 483^\circ\text{C}$
 $T_{p1} = 490^\circ\text{C}$
 $T_{B2} = 812^\circ\text{C}$
 $T_f = 817^\circ\text{C}$
 $T_s = 827^\circ\text{C}$
 $T_L = 886^\circ\text{C}$
 $\Delta H_1 = -1,9 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{B2} = 1,4 \text{ J/g}$
 $\Delta H_{\text{top}} = 102,1 \text{ J/g}$

Rys. 8.50. Termogram DSC próbki o średnicy 5 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego przy temperaturze układu chłodzącego $37 \pm 1^\circ\text{C}$ (szybkość nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$)

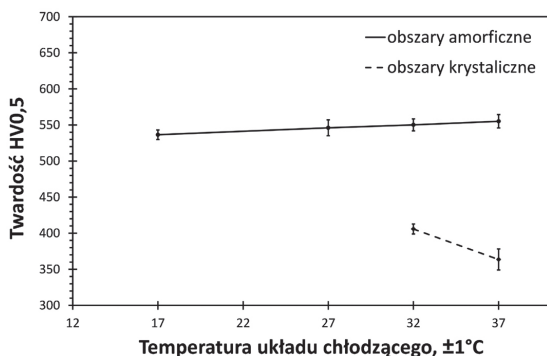
Tabela 8.4

Temperatury charakterystyczne, entalpie przemian zachodzących w próbkach ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego przy różnej temperaturze układu chłodzącego oraz wyznaczniki skłonności do zeszklenia (T_{rg}) i podatności na uzyskanie fazy B2 CuZr w temperaturze otoczenia (K)

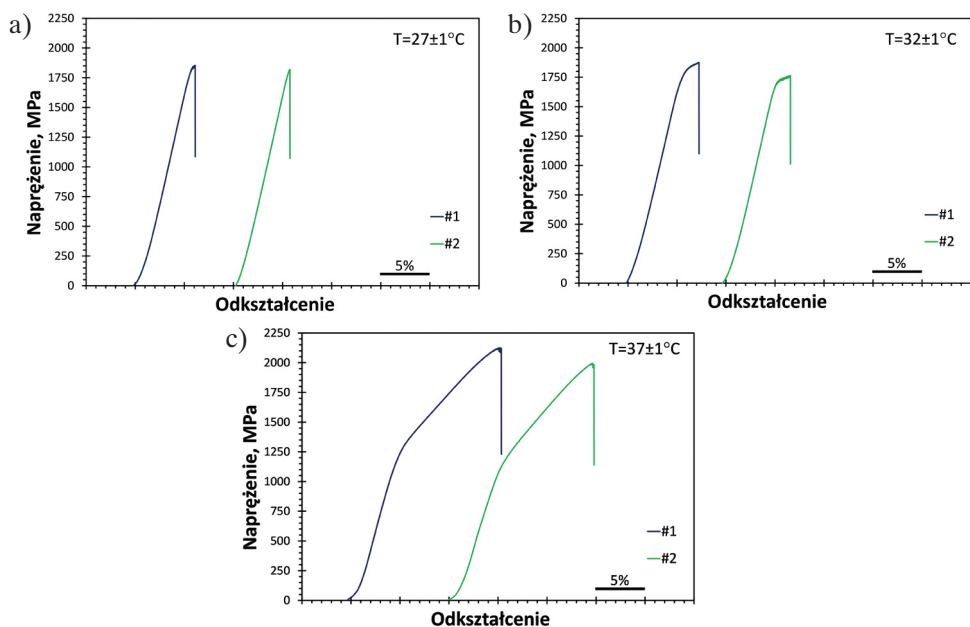
Wyznaczany parametr	Temperatura układu chłodzącego [°C]			
	17 ±1	27 ±1	32 ±1	37 ±1
T_g [°C]	434	432	429	–
T_x [°C]	487	486	479	483
T_{p1} [°C]	489	487	481	490
T_{p2} [°C]	600	597	598	–
$T_{B2(1)}$ [°C]	716	715	714	812
$T_{B2(2)}$ [°C]	798	796	802	–
T_f [°C]	811	807	812	817
T_s [°C]	858	863	856	827
T_L [°C]	888	890	894	886
ΔH_1 [J/g]	–42,5	–45,2	–70,0	–1,9
ΔH_2 [J/g]	–11,5	–17,8	–14,4	–
$\Delta H_{B2(1)}$ [J/g]	8,6	10,1	15,7	1,4
$\Delta H_{B2(2)}$ [J/g]	16,2	15,6	19,1	–
ΔH_{top} [J/g]	76,5	94,5	104,7	102,1
T_{rg}	0,61	0,61	0,60	–
K	0,93	0,93	0,93	0,94

8.2.3. Własności mechaniczne stopu

Wyniki pomiarów twardości badanego stopu odlanego przy różnej temperaturze układu chłodzącego, w tym również przy standardowych $17 \pm 1^\circ\text{C}$, przedstawiono na rysunku 8.51. Twardość obszarów amorficznych wynosi ok. 540–560 HV0,5 podczas gdy podwyższenie temperatury układu z 32°C do $37 \pm 1^\circ\text{C}$ skutkuje nieznacznym obniżeniem twardości w obszarach krystalicznych z poziomu 400 HV0,5 do 360 HV0,5. Spadek ten może być związany z rosnącym wymiarem dendrytów fazy B2 CuZr. Dodatkowo w próbkach ze stopu odlanego przy najwyższej temperaturze układu chłodzącego zanotowano pewną różnicę twardości w obszarach granic ziaren fazy krystalicznej i w ich centralnej części, co skutkowało zwiększeniem odchylenia standardowego.



Rys. 8.51. Wyniki pomiarów twardości obszarów amorficznych i krystalicznych badanego stopu odlanego przy różnej temperaturze układu chłodzącego



Rys. 8.52. Krzywe naprężenie – odkształcenie próbek ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm przy temperaturze układu chłodzącego: a) $27 \pm 1^\circ\text{C}$; b) $32 \pm 1^\circ\text{C}$; c) $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Prędkość odkształcania 10^{-4}s^{-1}

Wyniki badań ściskania próbek ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w warunkach zmiennej temperatury układu chłodzącego zilustrowano na rysunku 8.52 oraz zestawiono w tabeli 8.5. W próbkach odlanych przy temperaturze $27 \pm 1^\circ\text{C}$ (rys. 8.52a) nie zanotowano zakresu odkształcenia plastycznego, a wytrzymałość na ściskanie σ_{max} stopu odpowiada wartościom zanotowanym w przypadku próbek o średnicy 5 mm odlanych w standardowych warunkach (tab. 8.5). Podwyższenie temperatury układu chłodzącego

dzącego o kolejne 5°C pozwoliło na osiągnięcie średniej wytrzymałości na ściskanie 1821 MPa oraz odkształcenia plastycznego rzędu 2%.

Najlepsze własności, zarówno wytrzymałość jak i odkształcenie plastyczne, uzyskały próbki ze stopu odlanego przy najwyższej badanej temperaturze układu chłodzącego, tj. $37 \pm 1^\circ\text{C}$ (rys. 8.52c). Ze względu na duży ułamek objętości fazy B2 CuZr, oszacowany na ok. 70%, umowna granica plastyczności $\sigma_{0,2}$ jest znacznie niższa niż w przypadku stopów amorficznych i wynosi 1087 ± 57 MPa. Co istotne, po przekroczeniu granicy plastyczności zachodzi dalsze umacnianie stopu, związane z przemianą martenzytyczną, dzięki czemu osiągnięto wytrzymałość na ściskanie 2059 MPa oraz ponad 10% odkształcenia plastycznego.

Tabela 8.5

Zestawienie własności wytrzymałościowych wyznaczonych w próbie ściskania stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w warunkach zmiennej temperatury układu chłodzącego

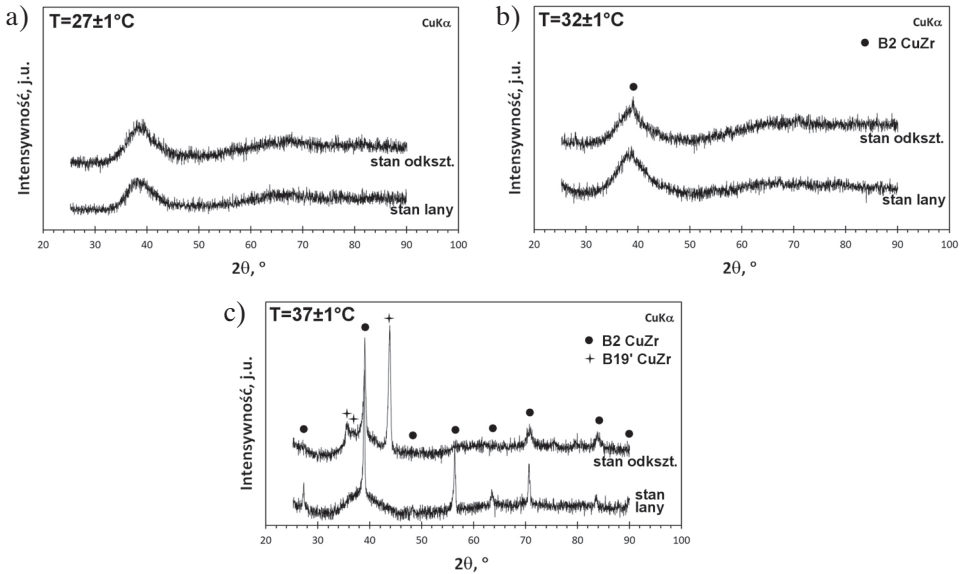
Temperatura układu chłodzącego [$^\circ\text{C}$]	Numer próbki	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	$\bar{\sigma}_{0,2}$ [MPa]	σ_{\max} [MPa]	$\bar{\sigma}_{\max}$ [MPa]	ϵ_p [%]	$\bar{\epsilon}_p$ [%]	Udział fazy krystalicznej [%]
17 ± 1	–	–	–	–	1834 ± 34	–	–	<1
27 ± 1	1	–	–	1853	1837 ± 23	–	–	<1
	2			1820				
32 ± 1	1	1680	1674	1876	1821	2,2	2,0	1
	2	1667	± 9	1765	± 78	1,8	$\pm 0,3$	
37 ± 1	1	1127	1087	2125	2059	11,0	10,6	70
	2	1047	± 57	1993	± 93	10,1	$\pm 0,6$	

8.2.4. Badania stopu po odkształceniu

Na rysunku 8.53 przedstawiono wyniki badań rentgenowskich stopów po odlaniu oraz próbek odkształconych w teście ściskania. Dla temperatury układu chłodzącego $27 \pm 1^\circ\text{C}$, nie zanotowano różnic w charakterze dyfraktogramów (rys. 8.53a). Podwyższenie temperatury układu chłodzącego o kolejne 5°C nie skutkuje pojawieniem się dodatkowych pików. W tym przypadku zanotowano jedynie niewielkie wyostrenie piku dyfrakcyjnego pochodzącego od fazy B2 CuZr (rys. 8.53b), co nie jest związane z samym odkształceniem, lecz zwiększonym udziałem tej fazy w mikrostrukturze badanej próbki poddanej ścisaniu. Próbki wytworzone w tych warunkach wykazywały niewielki zakres odkształcenia plastycznego (ok. 2%).

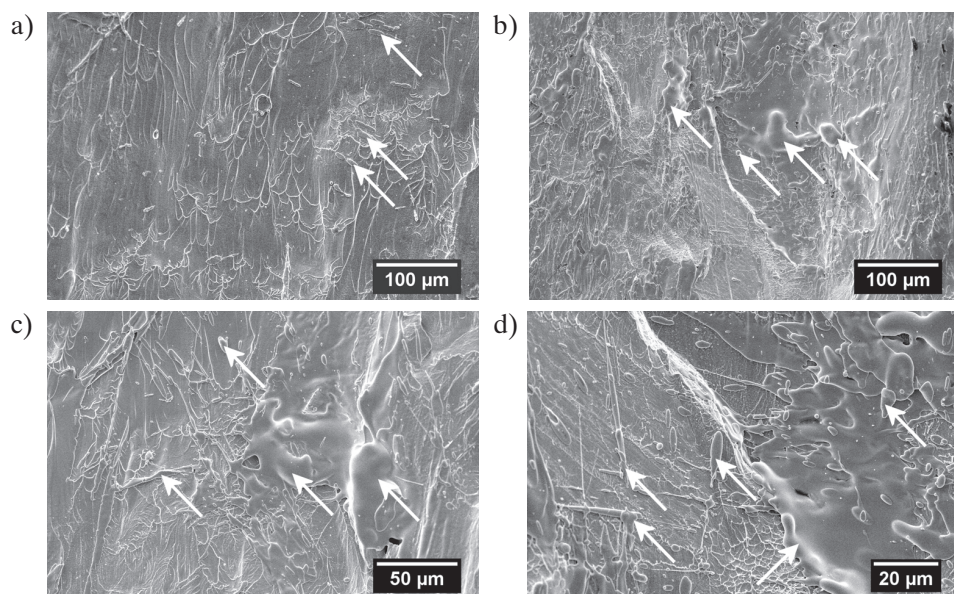
Dopiero podwyższenie temperatury układu chłodzącego do $37 \pm 1^\circ\text{C}$, a więc o 20°C powyżej warunków standardowych, skutkuje dużym udziałem tej fazy B2 CuZr, co

przyczynia się do bardzo wysokiej wytrzymałości i odkształcenia plastycznego powyżej 10% przy jednoczesnym efekcie umocnienia odkształceniowego. Zapis dyfraktometryczny próbki poddanej ścisnaniu potwierdza zajście przemiany martenzytycznej wywołanej odkształceniem plastycznym, a bardzo duża intensywność pików dyfrakcyjnych pochodzących od fazy B19' (rys. 8.53c) wskazuje na znaczny udział tej fazy w materiale odkształconym.

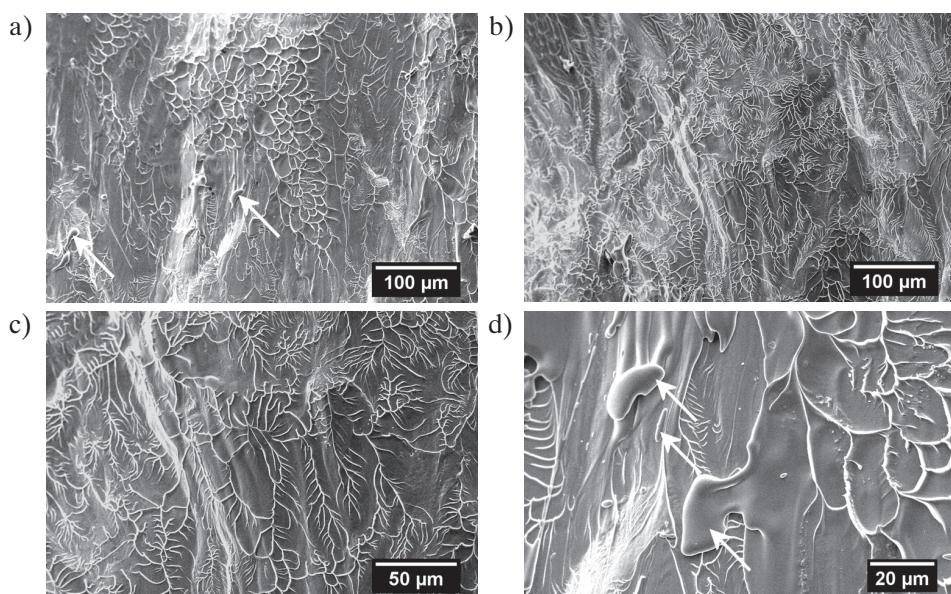


Rys. 8.53. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich badanego stopu w stanie po odkształceniu i po odlaniu przy temperaturze układu chłodzącego: a) $27 \pm 1^\circ\text{C}$; b) $32 \pm 1^\circ\text{C}$; c) $37 \pm 1^\circ\text{C}$

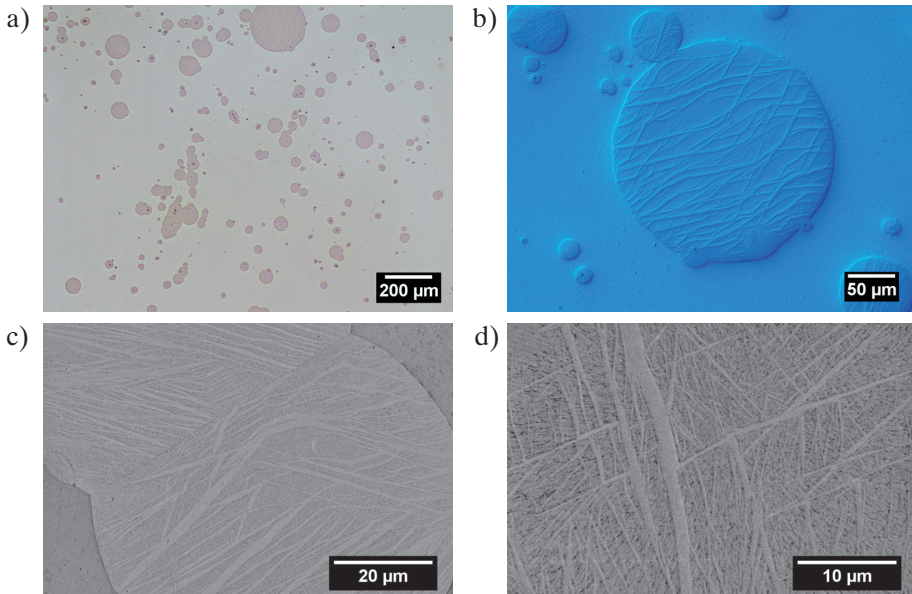
Na przełomach próbek po ścisnaniu obserwowano ślady znacznego wzrostu temperatury w postaci zakrzepniętych kropeł i warstw cieczy (rys. 8.54, 8.55), podobnie jak w próbkach odlewanych w standardowych warunkach (por. rys. 8.36). W próbkach odlanych przy temperaturze $32 \pm 1^\circ\text{C}$ (rys. 8.54) wyróżnić można charakterystyczny dla szkieł metalicznych typ przełomu żyłkowego. W przypadku najwyższej zastosowanej temperatury układu chłodzącego (rys. 8.55) oprócz żyłek obserwowano morfologię typu „rzeka” (ang. *river-like pattern*). Ten dodatkowy typ przełomu przypisywany jest powstawianiu wtórnych pasm ścinania w trakcie odkształcania. W stopach amorficznych, w których odkształcenie zlokalizowane jest w jednym dominującym lub w kilku pasmach ścinania, udział w mikrostrukturze stopu przełomu typu „rzeka” jest bardzo niewielki. Im większa plastyczność danego materiału, co w przypadku badanego stopu związane jest z obecnością fazy B2 CuZr, tym większy udział morfologii tego typu [90].



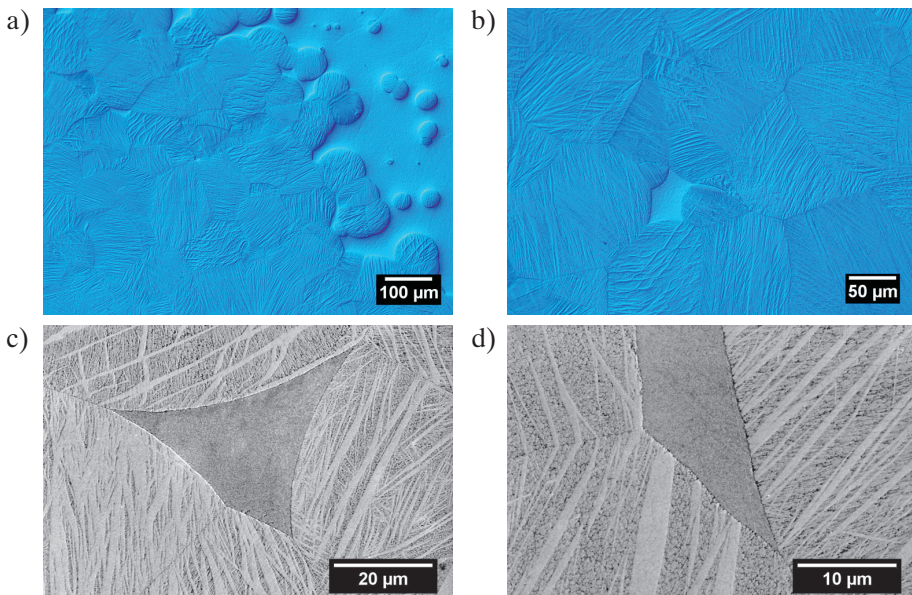
Rys. 8.54. Mikrofotografie przelomów próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ o średnicy 5 mm odlanego przy temperaturze układu chłodzącego $32 \pm 1^\circ\text{C}$.
Strzałkami zaznaczono ślady nadtopień



Rys. 8.55. Mikrofotografie przelomów próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ o średnicy 5 mm odlanego przy temperaturze układu chłodzącego $37 \pm 1^\circ\text{C}$.
Strzałkami zaznaczono ślady nadtopień

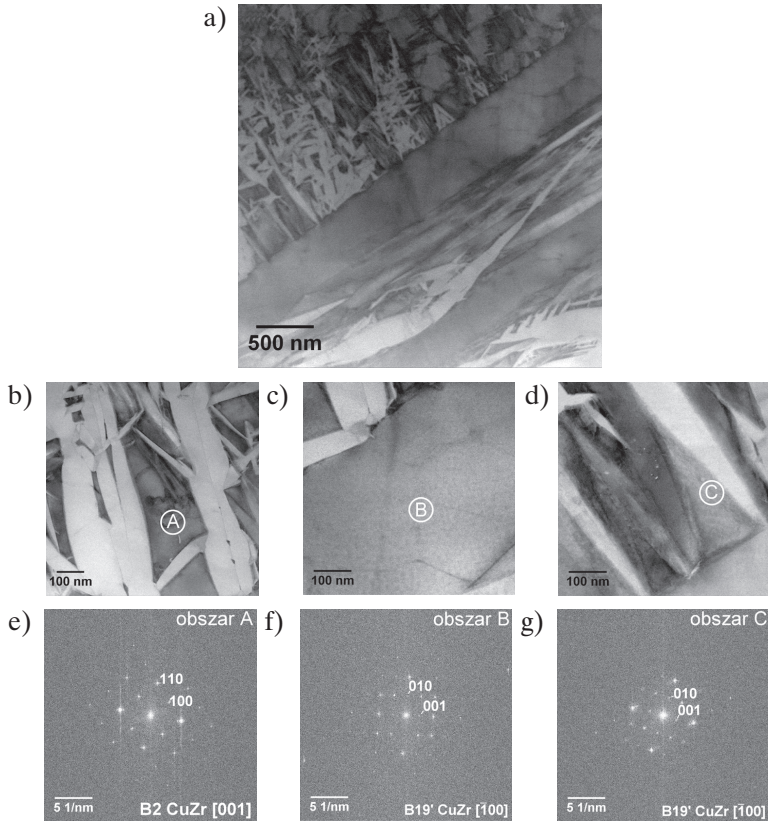


Rys. 8.56. Mikrostruktury badanego stopu odlanego do formy o temperaturze $32 \pm 1^\circ\text{C}$ w stanie po odkształceniu plastycznym obserwowane za pomocą mikroskopu świetlnego (a, b) i SEM (c, d)



Rys. 8.57. Mikrostruktury badanego stopu odlanego do formy o temperaturze $37 \pm 1^\circ\text{C}$ w stanie po odkształceniu plastycznym obserwowane za pomocą mikroskopu świetlnego (a, b) i SEM (c, d)

Rysunki 8.56 i 8.57 przedstawiają mikrostruktury stopów odlanych przy podwyższonych temperaturach układu chłodzącego, obserwowane na przekrojach poprzecznych próbek poddanych ścisnaniu. Stanowią one potwierdzenie przemiany martenzytycznej, która zaszła w fazie B2 CuZr. Zarówno w wydzieleniach o kształcie kulistym (rys. 8.56), jak i w całych obszarach krystalicznych (rys. 8.57) obserwowano charakterystyczne płytki martenzytu B19' CuZr, pomiędzy którymi zachowała się pierwotna struktura dendrytyczna fazy B2 CuZr. Różnice własności mechanicznych wynikają więc wyłącznie z różnego udziału obszarów krystalicznych w mikrostrukturze badanych próbek.

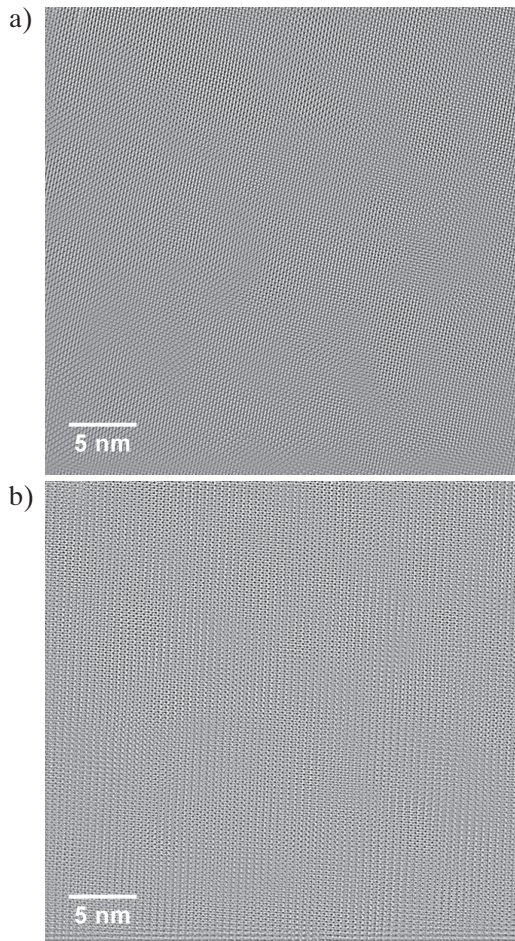


Rys. 8.58. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm do formy o temperaturze $32 \pm 1^\circ\text{C}$ w stanie po odkształceniu plastycznym obserwowane za pomocą TEM w trybie STEM HAADF: a) badany obszar lameli; b) pierwotna faza B2 CuZr pomiędzy listwami martenzytu; c) duża listwa martenzytu; d) mała listwa martenzytu oraz transformaty FFT: e) fazy B2 CuZr; f) dużej listwy martenzytu; g) małej listwy martenzytu

Szczegółowe badania mikrostruktury obszaru krystalicznego z wykorzystaniem TEM (rys. 8.58) wykazały, że oprócz dużych listew martenzytu istnieją również bardzo drobne listwy o grubości poniżej 200 nm (rys. 8.58b, d). Transformaty Fouriera wykonane

z poszczególnych obszarów badanego stopu wykazały, że pomiędzy listwami martenzytu istnieje pierwotna faza B2 CuZr (rys. 8.58b, e), podczas gdy zarówno grube, jak i cienkie listwy martenzytu stanowią fazę B19' CuZr (rys. 8.58c, f i rys. 8.58d, g).

Na rysunku 8.59 zaprezentowano odfiltrowane obrazy wysokorozdzielcze HRTEM badanego stopu po odkształceniu plastycznym. Zarówno w przypadku fazy B2 CuZr (rys. 8.59a), jak i dużej listwy martenzytu B19' CuZr (rys. 8.59b) nie obserwowano klasycznych defektów struktury. Należy jednak przypuszczać, że w efekcie dużego odkształcenia plastycznego w martenzytcie musi dochodzić do bliźniakowania [61, 161, 183]. Ponieważ jednak próbka wycięta techniką FIB reprezentuje jedynie wybrany obszar stopu, potwierdzenie zdeformowanej struktury martenzytu wymaga dodatkowych badań TEM.



Rys. 8.59. Wysokorozdzielcze obrazy struktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm do formy o temperaturze $32 \pm 1^\circ\text{C}$ w stanie po odkształceniu plastycznym obserwowane za pomocą TEM w trybie STEM: a) faza B2 CuZr; b) faza B19' CuZr

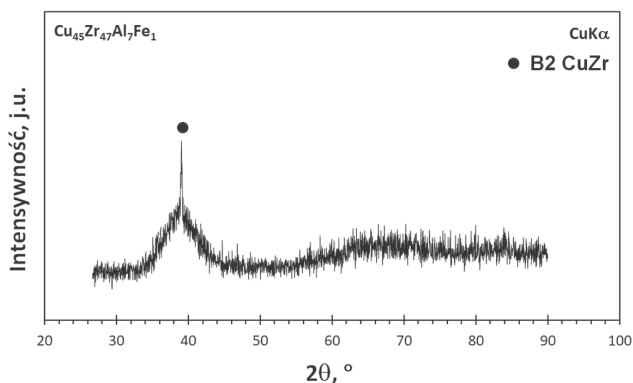
8.3. Struktura i własności mechaniczne stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ domieszkowanego Fe i Co

Wytworzenie kompozytu amorficzno-krystalicznego wymaga dobrania warunków odlewania z szybkością chłodzenia wolniejszą od krytycznej, tak by umożliwić częściową krystalizację faz B2 CuZr i AlCu_2Zr w trakcie krzepnięcia. Ponieważ entalpie mieszania w układach Cu-Fe oraz Cu-Co są dodatnie (por. tab. 6.1), należy oczekiwać, że domieszkowanie stopu bazowego $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ dodatkiem Fe lub Co powinno skutkować skróceniem czasu do rozpoczęcia krystalizacji (por. rys. 6.3), a tym samym przyczynić się do zwiększenia udziału obszarów krystalicznych w mikrostrukturze stopu. Przyjmując za kryterium amorficzności stopu wynik analizy dyfraktometrycznej, średnica krytyczna stopu bazowego $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ wynosi 5 mm. Dlatego wpływ domieszkowania określony został dla odlewów o tej średnicy przy zachowaniu standardowej temperatury układu chłodzącego ($17 \pm 1^\circ\text{C}$). Aby zbliżyć skład stopu do stężenia stechiometrycznego fazy B2 CuZr, domieszkowanie Fe i Co prowadzono kosztem obniżenia zawartości Zr zgodnie z regułą $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{M}_x$ ($x = 1, 2, 3$).

8.3.1. Wpływ domieszkowania Fe

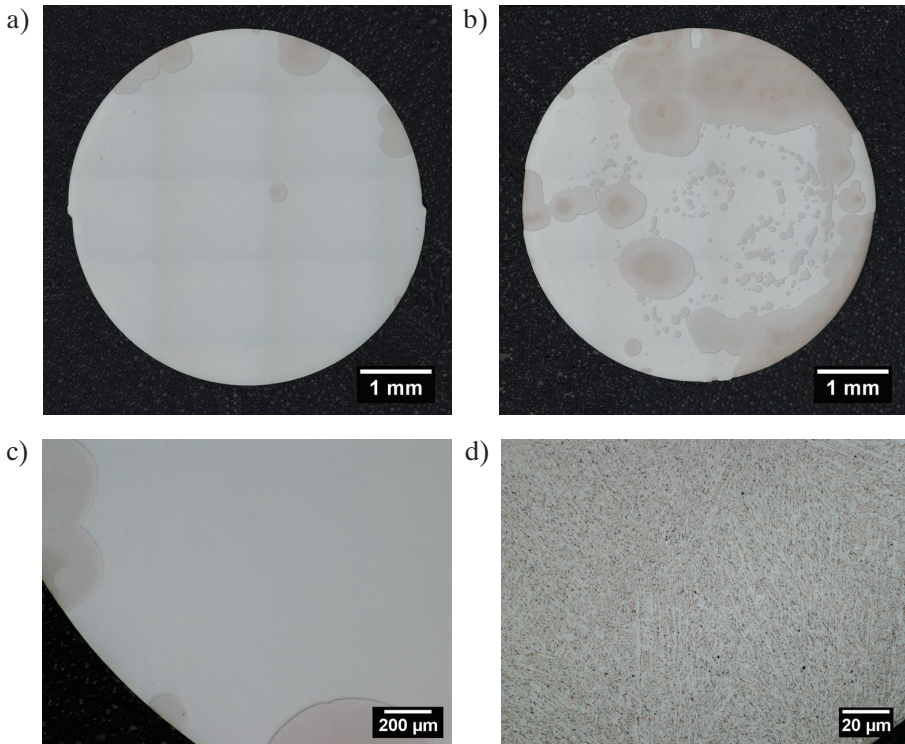
8.3.1.1. Struktura stopów w stanie lanym

Na zapisie dyfraktometrycznym stopu domieszkowanego 1% at. Fe zidentyfikowano jeden pik dyfrakcyjny na tle amorficznego halo (rys. 8.60). Pik ten przyporządkowano do fazy B2 CuZr, co wskazuje, że dodatek Fe przyczynia się do zwiększenia udziału tej fazy w mikrostrukturze stopu po zakrzepnięciu.



Rys. 8.60. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Fe}_1$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm

Obserwacje mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Fe}_1$ potwierdzają obecność obszarów krystalicznych, choć ich udział w niej jest znacząco różny w przypadku obu analizowanych próbek. Ułamek objętości obszarów krystalicznych w pobliżu stopki (rys. 8.61a) oszacowano na poziomie 5%, podczas gdy w pobliżu główki (rys. 8.61b) wynosi on 44%. Wskazuje to na dużą niejednorodność rozmieszczenia fazy krystalicznej na długości pręta. Przy większych powiększeniach obszarów krystalicznych zaobserwować można morfologię dendrytyczną, typową dla fazy B2 CuZr.

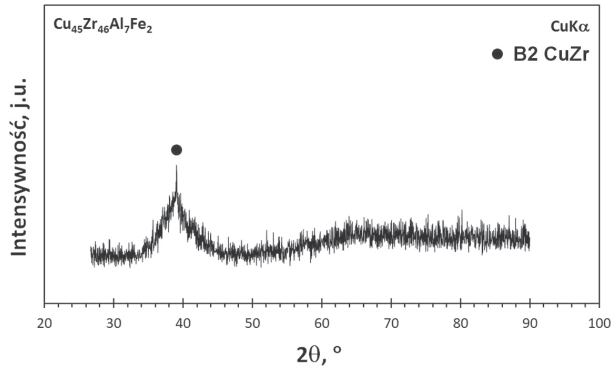


Rys. 8.61. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Fe}_1$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary amorficzno-krystaliczne (c) i krystaliczne (d) (mikroskop świetlny)

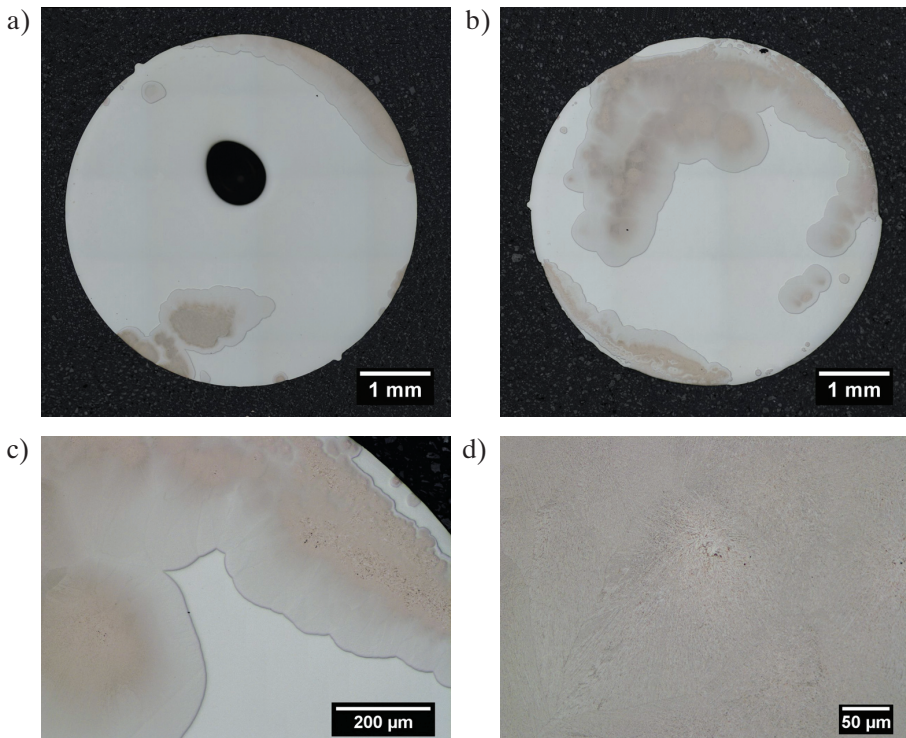
W przypadku stopu zawierającego 2% at. Fe na zapisie dyfraktometrycznym nadal obserwowano wyraźne halo od fazy amorficznej oraz tylko jeden pik dyfrakcyjny pochodzący od krystalicznej fazy B2 CuZr (rys. 8.62). W mikrostrukturze tego stopu ponownie zanotowano duże zróżnicowanie udziału fazy krystalicznej w pobliżu stopki (rys. 8.63a) i główki pręta (rys. 8.63b), które oszacowano odpowiednio na 16% i 47%. W dolnej części pręta obserwowano wadę odlewniczą w postaci bardzo dużego pora.

Obecność takich wad ma bardzo negatywny wpływ na własności wytrzymałościowe stopu. Można również zauważyć, że obszary krystaliczne znajdują się głównie w pobliżu

powierzchni prętów, co świadczy o niejednorodności rozmieszczenia fazy krystalicznej nie tylko na długości, ale również na przekroju poprzecznym.

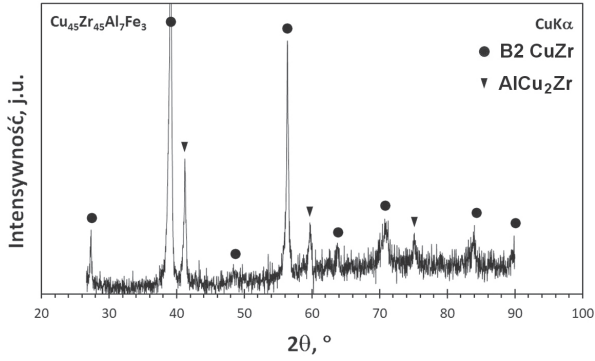


Rys. 8.62. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{46}\text{Al}_7\text{Fe}_2$ (pręt o średnicy 5 mm)

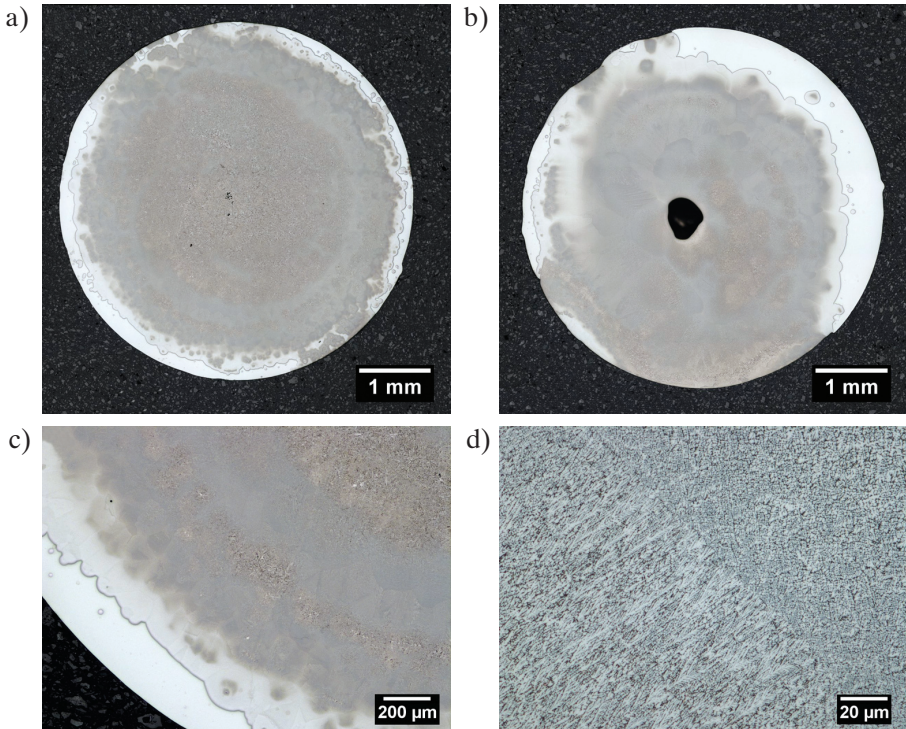


Rys. 8.63. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{46}\text{Al}_7\text{Fe}_2$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary amorficzno-krystaliczne (c) i krystaliczne (d) (mikroskop świetlny)

Badania rentgenowskie próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Fe}_3$ wykazały obecność dwóch faz – B2 CuZr oraz AlCu_2Zr , a w odróżnieniu od stopów o niższej zawartości Fe na zapisach nie obserwowano wyraźnego halo od fazy amorficznej (rys. 8.64). Obserwacje mikrostruktury tego stopu potwierdzają jego niemal całkowitą krystalizację (rys. 8.65).



Rys. 8.64. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Fe}_3$ (pręt o średnicy 5 mm)

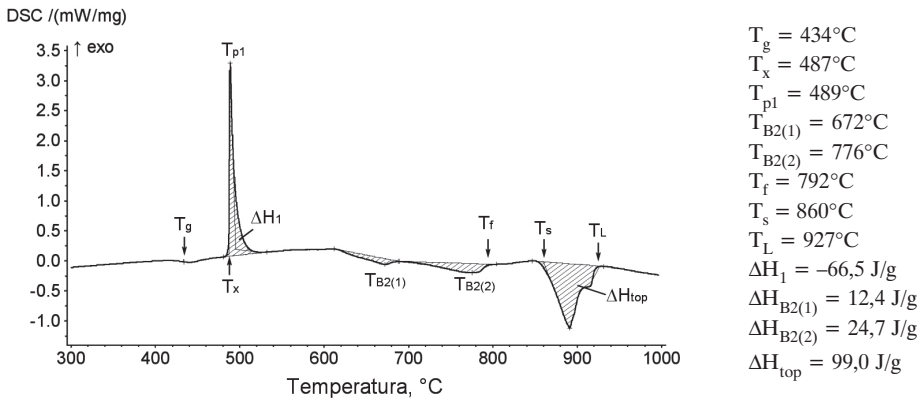


Rys. 8.65. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Fe}_3$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary amorficzno-krystaliczne (c) i krystaliczne (d) (mikroskop świetlny)

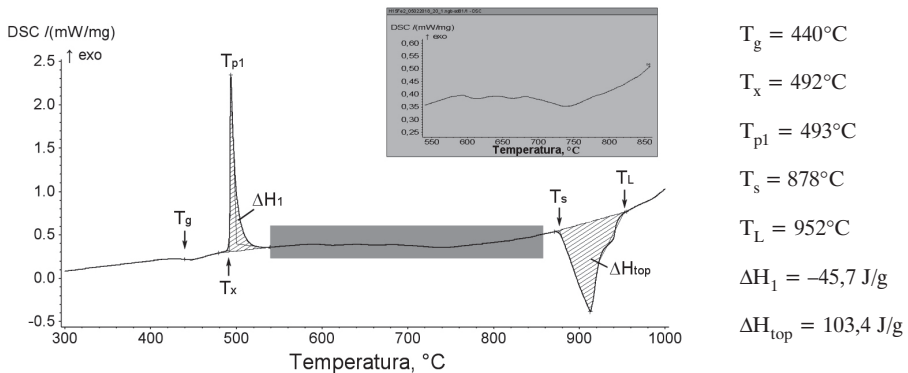
Udział obszarów krystalicznych w pobliżu stopki wynosi 92%, a w pobliżu główki 84%. Podobnie jak w przypadku stopu o zawartości 2% tego pierwiastka obserwowano niepożądane pory, tym razem zlokalizowane głównie w pobliżu główki pręta (rys. 8.65b).

8.3.1.2. Badania kalorymetryczne stopów

Obecność pików egzotermicznych na termogramach DSC próbek ze stopów $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Fe}_1$ (rys. 8.66) i $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{46}\text{Al}_7\text{Fe}_2$ (rys. 8.67) jest potwierdzeniem częściowo amorficznej struktury tych stopów w stanie po odlaniu. Temperatury zeszklenia, początku krystalizacji oraz pików pierwszego etapu krystalizacji są zbliżone do tych uzyskanych w badaniach stopu niedomieszkowanego (tab. 8.6). Brak wyraźnego drugiego pików krystalizacji w przypadku stopów o zawartości 1% i 2% Fe wskazuje, że drugi efekt cieplny egzotermiczny związany z krystalizacją fazy amorficznej nakłada się na pik endotermiczny tworzenia fazy B2 CuZr.



Rys. 8.66. Termogram DSC próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Fe}_1$ o średnicy 5 mm zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$



Rys. 8.67. Termogram DSC próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{46}\text{Al}_7\text{Fe}_2$ o średnicy 5 mm zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Tabela 8.6

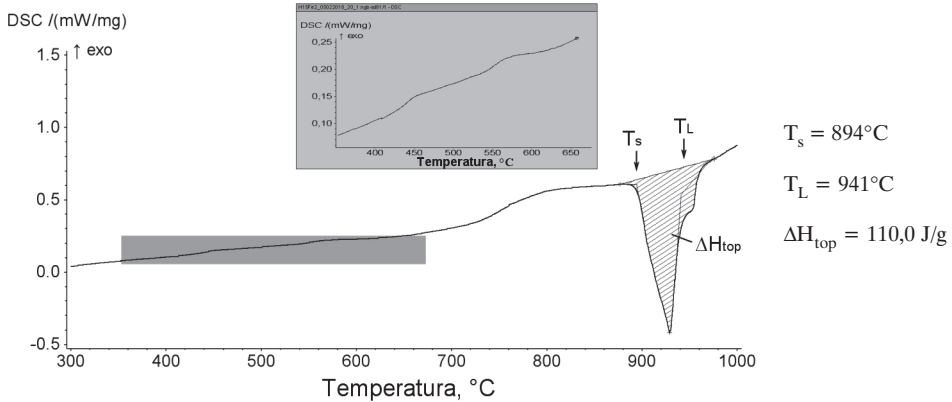
Temperatury charakterystyczne, entalpie przemian zachodzących w próbkach ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) oraz wyznaczniki skłonności do zeszklenia (T_{rg}) i podatności na uzyskanie fazy B2 CuZr w temperaturze otoczenia (K)

Wyznaczany parametr	Zawartość Fe w stopie [% at.]			
	0	1	2	3
T_g [°C]	434	434	440	–
T_x [°C]	487	487	492	–
T_{p1} [°C]	489	489	493	–
T_{p2} [°C]	600	–	–	–
$T_{B2(1)}$ [°C]	716	672	–	–
$T_{B2(2)}$ [°C]	798	776	–	–
T_f [°C]	811	792	–	–
T_s [°C]	858	860	878	894
T_L [°C]	888	927	952	941
ΔH_1 [J/g]	–42,5	–66,5	–45,7	–
ΔH_2 [J/g]	–11,5	–	–	–
$\Delta H_{B2(1)}$ [J/g]	8,6	12,4	–	–
$\Delta H_{B2(2)}$ [J/g]	16,2	24,7	–	–
ΔH_{top} [J/g]	76,5	99,0	103,4	110,0
T_{rg}	0,61	0,59	0,58	–
K	0,93	0,89	–	–

Temperatury pików $T_{B2(1)}$ i $T_{B2(2)}$ stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Fe}_1$ wynoszą odpowiednio 672°C i 776°C, a stopu niedomieszkowanego, odlewane w analogicznych warunkach – odpowiednio 716°C i 798°C (tab. 8.6). Jednocześnie temperatura likwidus wzrosła do 927°C, co oznacza, że parametr K, będący miarą podatności danego stopu na uzyskanie struktury kompozytu amorficzno-krystalicznego z fazą B2 CuZr, wynosi 0,89. Taka wartość oznacza, że zgodnie z klasyfikacją przedstawioną w podrozdziale 5.5 należy go zakwalifikować do typu II stopów, a więc bardziej skłonnych do wytworzenia fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia.

Na termogramie DSC stopu domieszkowanego 2% Fe nie zanotowano wyraźnych pików endotermicznych poprzedzających topnienie. Powiększony fragment krzywej DSC na rysunku 8.67 wskazuje, że efekty te są bardzo słabe i dlatego nie było możliwe wyznaczenie parametru K.

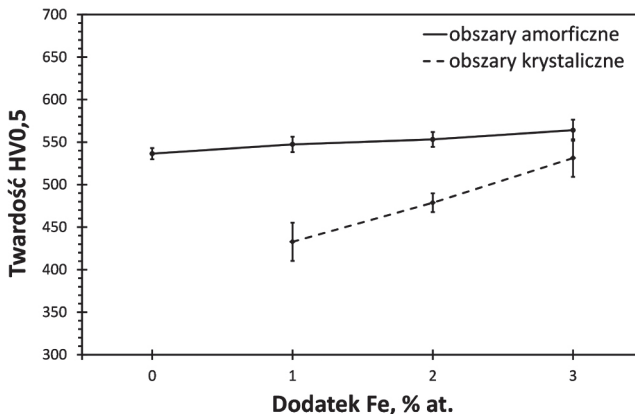
Analiza DSC próbki wyciętej z centralnej części pręta ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Fe}_3$ wykazała jedynie efekt endotermiczny związany z topnieniem (rys. 8.68). Brak pików egzotermicznych oraz endotermicznych związany jest z krystalizacją faz B2 CuZr oraz AlCu₂Zr, a więc faz stabilnych termodynamicznie w wysokich temperaturach.



Rys. 8.68. Termogram DSC próbki o średnicy 5 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Fe}_3$ zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$

8.3.1.3. Własności mechaniczne stopów

Pomiary twardości stopu wskazują na nieznaczny wzrost twardości obszarów amorficznych oraz istotny wzrost twardości obszarów krystalicznych wraz z ilością Fe w stopie (rys. 8.69).



Rys. 8.69. Wyniki pomiarów twardości obszarów amorficznych i krystalicznych obszarów badanego stopu domieszkowanego Fe

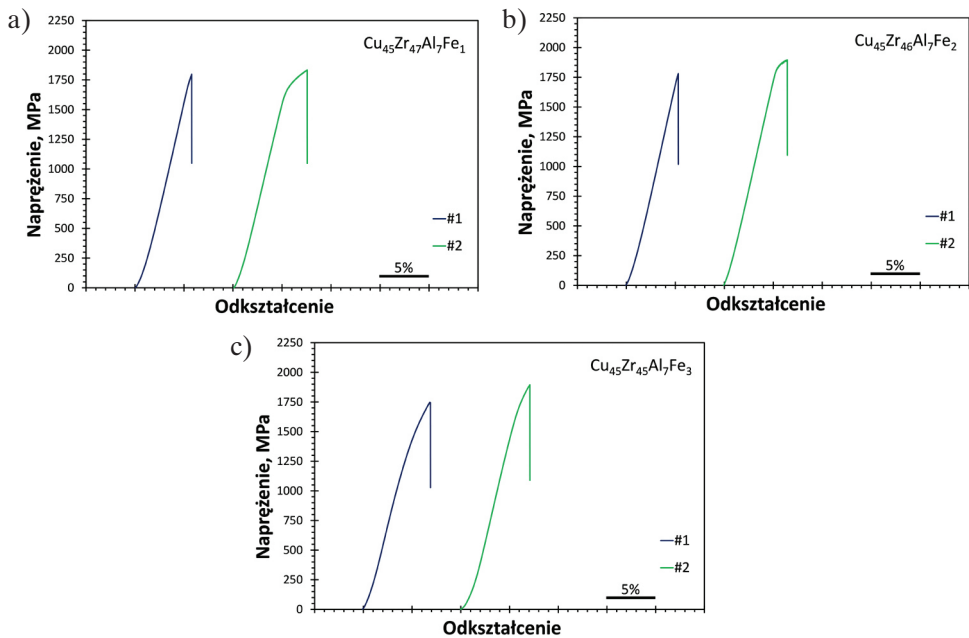
Wyniki próby ściskania prętów ze stopów domieszkowanych Fe (tab. 8.7, rys. 8.70) nie pozwalają jednoznacznie określić korzystnego wpływu tego pierwiastka. Choć

wytrzymałość na ściskanie stopów domieszkowanych jest na zbliżonym poziomie jak w przypadku stopu bazowego ($x = 0$), to wyniki uzyskane dla dwóch próbek charakteryzuje duży rozrzut. W każdej serii można było otrzymać wynik wskazujący na pewną plastyczność materiału, ale odkształcenie plastyczne w żadnej z analizowanych próbek nie przekroczyło 2,4%.

Tabela 8.7

Zestawienie własności mechanicznych wyznaczonych w próbie ściskania stopów $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

Zawartość Fe [% at.]	Numer próbki	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	$\bar{\sigma}_{0,2}$ [MPa]	σ_{\max} [MPa]	$\bar{\sigma}_{\max}$ [MPa]	ϵ_p [%]	$\bar{\epsilon}_p$ [%]	Udział fazy krystalicznej [%]
0	–	–	–	–	1834 ± 34	–	–	<1
1	1	–	–	1797	1815 ± 25	–	–	5–44
	2	1642		1833		2,3		
2	1	–	–	1781	1839 ± 81	–	–	16–47
	2	1816		1896		1,2		
3	1	1376	1508 ± 186	1747	1821 ± 104	2,4	$2,0 \pm 0,6$	84–92
	2	1639		1894		1,6		

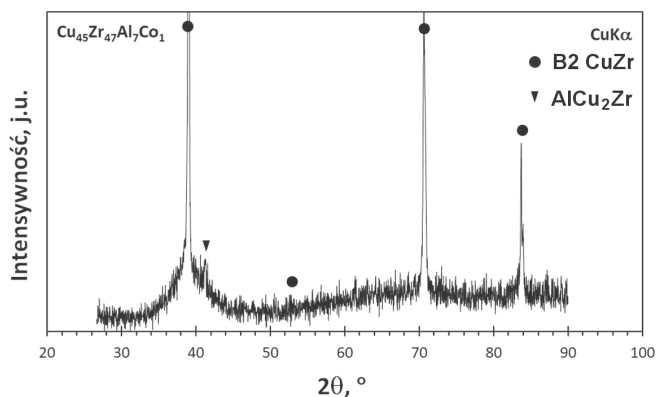


Rys. 8.70. Krzywe naprężenie – odkształcenie próbek ze stopów $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{Fe}_x$:
a) $x = 1$; b) $x = 2$; c) $x = 3$. Prędkość odkształcania 10^{-4} s^{-1}

8.3.2. Wpływ domieszkowania Co

8.3.2.1. Struktura stopów w stanie lanym

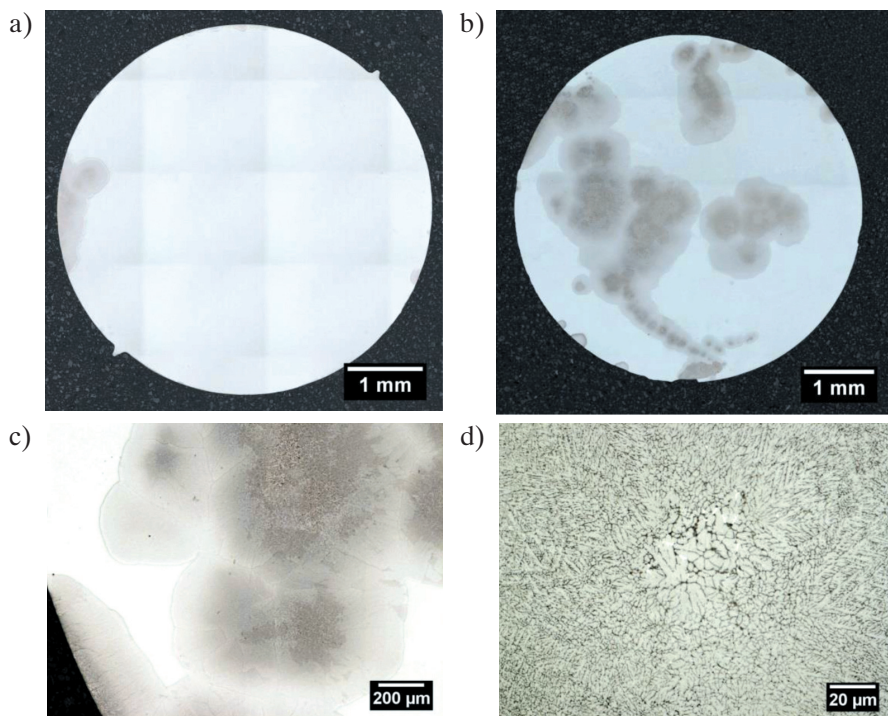
Badania dyfraktometryczne stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Co}_1$ potwierdziły obecność pików dyfrakcyjnych wywołanych występowaniem fazy B2 CuZr (rys. 8.71). Dodatkowo stwierdzono pik dyfrakcyjny pochodzący od fazy AlCu_2Zr ($2\theta \approx 41^\circ$), odpowiadający płaszczyźnie (220). Na dyfraktogramie widoczne jest również wyraźne halo, co wskazuje na częściowo amorficzny charakter struktury.



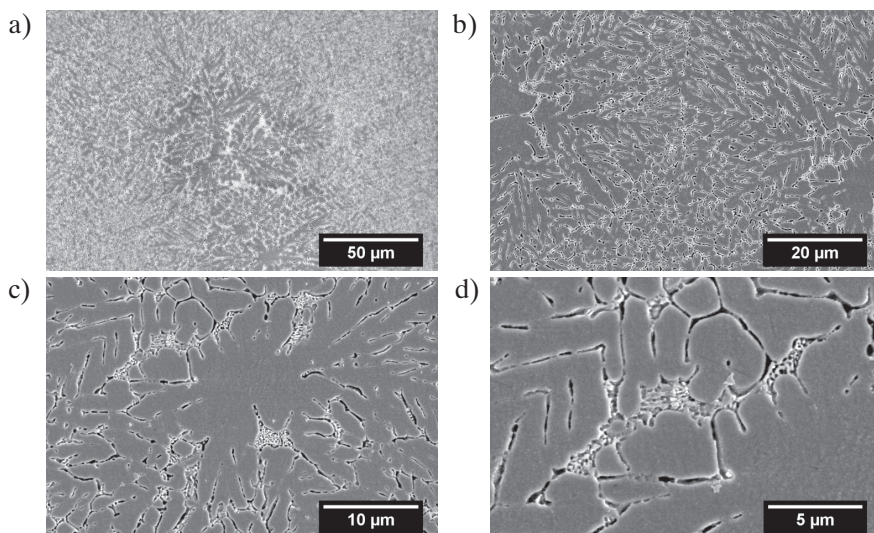
Rys. 8.71. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Co}_1$ (pręt o średnicy 5 mm)

Mikrostruktury tego stopu obserwowane za pomocą mikroskopu świetlnego przedstawiono na rysunku 8.72. W odległościach 10 mm od stopki i 10 mm od główki pręta udziały obszarów krystalicznych w mikrostrukturze stopu oszacowano odpowiednio na 3% i 41%. Ze względu na dużą rozbieżność odlano dodatkowy stop, który w całości przeznaczono do oszacowania udziału fazy krystalicznej w miejscach co 5 mm na długości próbki. W odległości 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 i 50 mm od stopki pręta udziały te oszacowano odpowiednio na 0,9; 3,2; 0,5; 0,1; 0,2; 0,3; 0,7; 3,8, 14,4 i 20,6%. Oznacza to, że uśredniony udział obszarów krystalicznych w mikrostrukturze na całej długości pręta wynosi 4,5%, przy czym w dolnej części pręta wartości te nie przekraczają 1%.

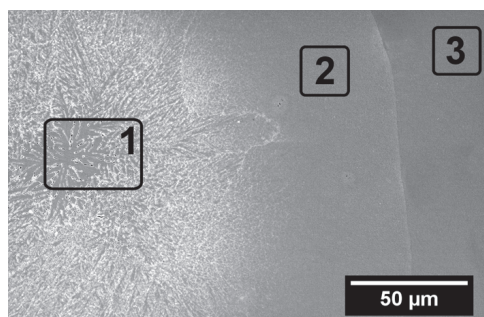
Zastosowanie skaningowego mikroskopu elektronowego pozwoliło potwierdzić charakterystyczną dla kulistych wydzielen morfologię faz stanowiących najprawdopodobniej mieszaninę B2 CuZr oraz AlCu_2Zr (rys. 8.73). W niektórych obszarach międzycytrycznych morfologia wydzielen może wskazywać na tworzenie eutektyk (rys. 8.73c, d). Przeprowadzona analiza EDS składu chemicznego (rys. 8.74) nie wykazała jednak istotnych różnic w składzie chemicznym centralnej części wydzielenia krystalicznego (obszar 1), przy granicy kryształ/szkło (obszar 2) oraz w samej fazie amorficznej (obszar 3).



Rys. 8.72. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Co}_1$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary amorficzno-krystaliczne (c) i krystaliczne (d) (mikroskop świetlny)



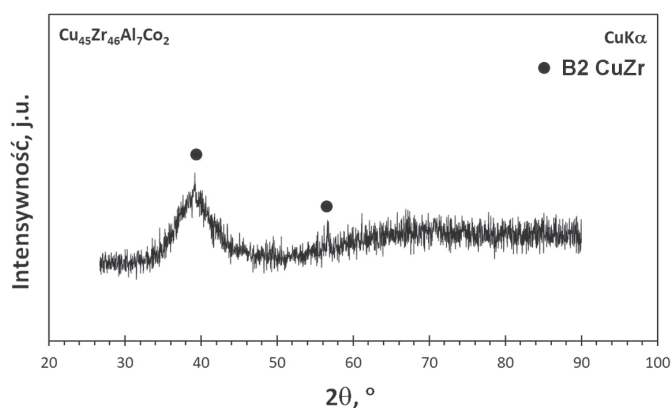
Rys. 8.73. Mikrostruktury obszarów krystalicznych stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Co}_1$ (pręt o średnicy 5 mm) obserwowane za pomocą SEM



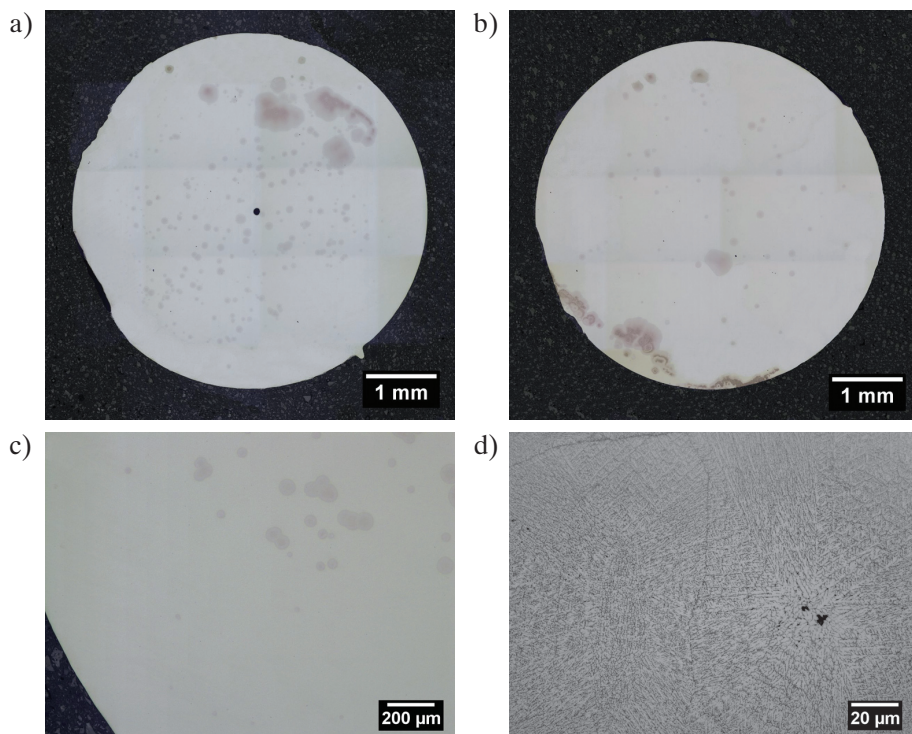
Pierwiastek	Stężenie pierwiastka [% at.] w analizowanym obszarze			Błąd [%]
	1	2	3	
Cu	45,7	44,8	44,9	2,5
Zr	45,6	45,4	45,3	3,2
Al	7,9	9	9	8
Co	0,8	0,8	0,8	13

Rys. 8.74. Analiza EDS składu chemicznego stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Co}_1$ w mikroobszarach

W przypadku stopu domieszkowanego 2% Co na zapisie dyfraktometrycznym na tle amorficznego halo zarejestrowano słabą intensywność pików dyfrakcyjnych pochodzących od fazy B2 CuZr (rys. 8.75). Niższa intensywność tych pików wskazuje na mniejszy ułamek objętości obszarów krystalicznych, co potwierdzono w badaniach mikroskopowych próbek z tego stopu (rys. 8.76). Udział fazy krystalicznej w mikrostrukturze badanej próbki na przekrojach poprzecznych w pobliżu stopki oszacowano na ok. 8%, zaś 10 mm od główki – na 7%. W porównaniu ze stopem domieszkowanym taką samą ilością Fe ułamek objętości obszarów krystalicznych jest więc zdecydowanie niższy.



Rys. 8.75. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{46}\text{Al}_7\text{Co}_2$ (pręt o średnicy 5 mm)

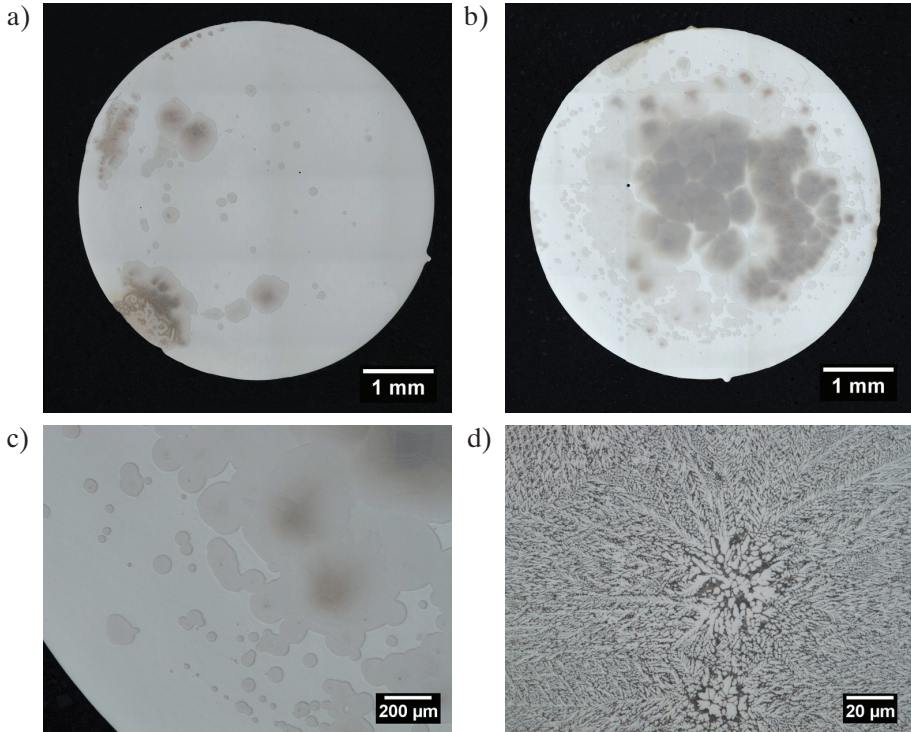


Rys. 8.76. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{46}\text{Al}_7\text{Co}_2$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary amorficzno-kryształiczne (c) i kryształiczne (d) (mikroskop świetlny)

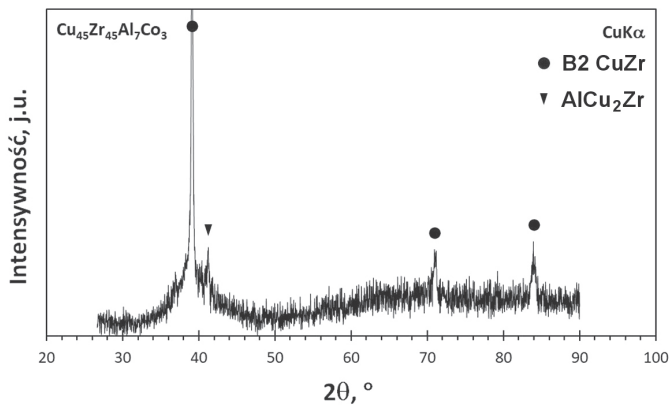
Mikrostrukturę stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Co}_3$ przedstawiono na rysunku 8.77. Ponownie obserwowano zróżnicowanie w niej udziału fazy kryształicznej w zależności od miejsca pobrania próbki. W odległości 10 mm od stopki (rys. 8.77a) udział obszarów kryształicznych w mikrostrukturze stopu oszacowano na 14%, zaś w miejscu oddalonym o 10 mm od główki (rys. 8.77b) – na 58%. Inaczej niż w stopie domieszkowanym 3% Fe, w którym potwierdzono niemal całkowicie kryształiczną strukturę, w badanych próbkach dodatek Co nie wywołuje aż tak silnego wpływu na krystalizację podczas chłodzenia. Oba pierwiastki wywierają jednak negatywny wpływ, prowadząc do nierównomiernego rozkładu obszarów kryształicznych w kompozytach wytworzonym przez domieszkowanie.

Badania dyfraktometryczne próbki ze stopu zawierającego 3% Co pozwoliły zidentyfikować dwie fazy kryształiczne – B2 CuZr oraz AlCu_2Zr (rys. 8.78), a typowe dla fazy amorficznej halo potwierdza również jej obecność. Ponieważ próbka do badań dyfraktometrycznych wycinana była z pręta w miejscu pomiędzy dwiema próbkami do badań wytrzymałościowych (por. rys. 7.4), wynik ten jest odzwierciedleniem struktury

w miejscu znajdującym się bliżej stopki pręta, a więc o mniejszym udziale obszarów krystalicznych.



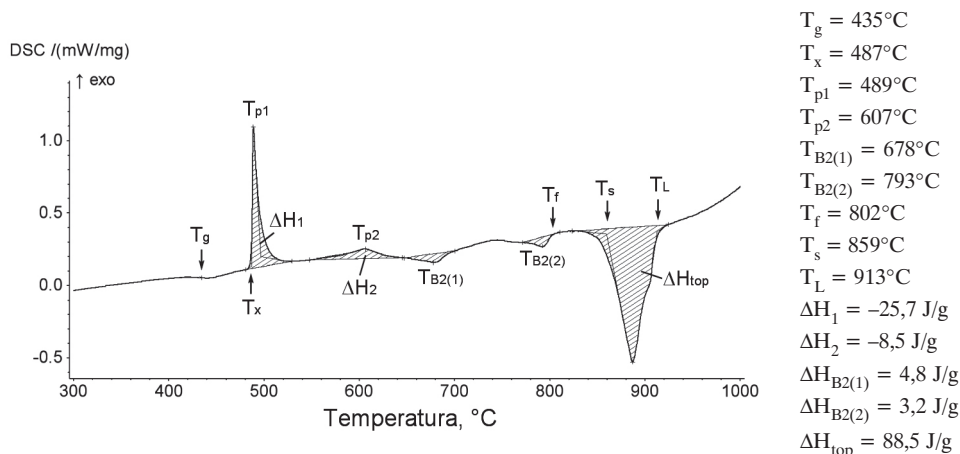
Rys. 8.77. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Co}_3$ odlanego w postaci pręta o średnicy 5 mm obserwowane w odległości 10 mm od stopki (a) i od główki pręta (b) oraz powiększone obszary amorficzno-krystaliczne (c) i krystaliczne d) (mikroskop świetlny)



Rys. 8.78. Dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Co}_3$ (pręt o średnicy 5 mm)

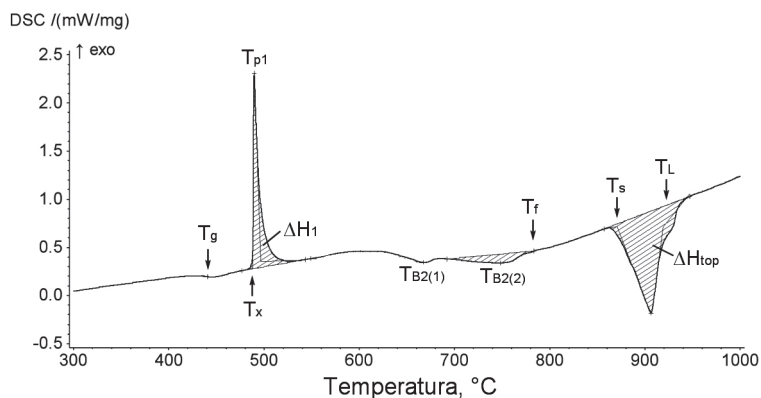
8.3.2.2. Badania kalorymetryczne stopów

Na termogramie DSC próbki ze stopu domieszkowanego 1% Co stwierdzono typowe dla fazy amorficznej efekty cieplne egzotermiczne związane z dwustopniową krystalizacją oraz kolejne dwa efekty cieplne endotermiczne poprzedzające topnienie (rys. 8.79). W porównaniu z próbkami ze stopu niedomieszkowanego o tej samej średnicy (5 mm) piki endotermiczne związane z przemianą faz równowagowych w B2 CuZr, $T_{B2(1)}$ i $T_{B2(2)}$, zostały przesunięte do niższych temperatur (tab. 8.8). Jednocześnie temperatura likwidus (T_L) jest wyraźnie wyższa, a sam pik topnienia jest szerszy, co świadczy o zmianie składu chemicznego w stosunku do stopu bazowego. Zakres pomiędzy temperaturą końca przemiany eutektoidalnej (T_f) i temperaturą likwidus (T_L) umożliwia stabilizowanie fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia stopu. Parametr K, wyznaczony na podstawie danych kalorymetrycznych, wynosi 0,91, co oznacza, że dodatek 1% Co zwiększa podatność na wydzielanie fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia.



Rys. 8.79. Termogram DSC próbki o średnicy 5 mm ze stopu $Cu_{45}Zr_{47}Al_7Co_1$ zarejestrowany przy szybkości nagrzewania 20°C/min

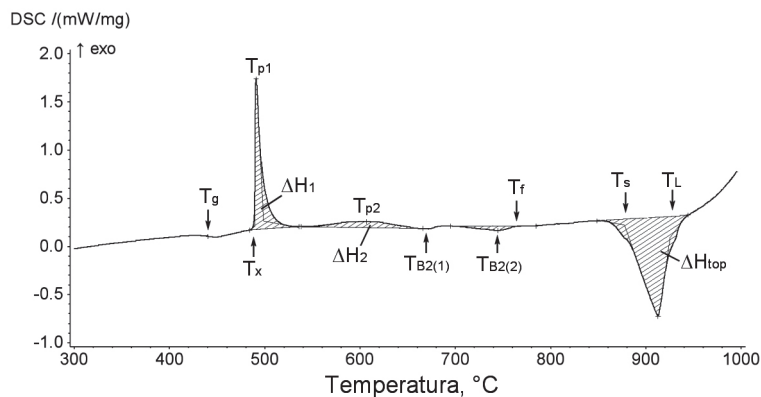
Badania kalorymetryczne stopu $Cu_{45}Zr_{46}Al_7Co_2$ wykazały dalsze przesunięcie dwóch pików endotermicznych do niższego zakresu temperatur, podczas gdy pik topnienia stopu staje się szerszy (rys. 8.80). Wyznaczenie entalpii drugiego etapu krystalizacji nie było możliwe, gdyż pik ten pokrywa się z pierwszym efektem cieplnym endotermicznym związanym z utworzeniem fazy B2 CuZr. Parametr K stopu $Cu_{45}Zr_{46}Al_7Co_2$ wynosi 0,88, w związku z czym stop można zaklasyfikować do typu II, czyli stopów o wysokiej skłonności do stabilizowania fazy B2 CuZr.



$T_g = 441^\circ\text{C}$
$T_x = 488^\circ\text{C}$
$T_{p1} = 490^\circ\text{C}$
$T_{B2(1)} = 663^\circ\text{C}$
$T_{B2(2)} = 748^\circ\text{C}$
$T_f = 770^\circ\text{C}$
$T_s = 871^\circ\text{C}$
$T_L = 919^\circ\text{C}$
$\Delta H_1 = -45,9 \text{ J/g}$
$\Delta H_{B2(2)} = 14,1 \text{ J/g}$
$\Delta H_{top} = 101,5 \text{ J/g}$

Rys. 8.80. Termogram DSC próbki ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{46}\text{Al}_7\text{Co}_2$ o średnicy 5 mm zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Zwiększenie zawartości Co w stopie z 2% do 3% skutkuje poszerzeniem zakresu pomiędzy temperaturami T_f i T_L , które w przypadku tego stopu wynoszą 761°C i 877°C (rys. 8.81). Parametr K stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Co}_3$ wynosi 0,86, co czyni stop jeszcze bardziej podatnym na tworzenie fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia i sprzyja uzyskaniu struktury amorficzno-kryształicznej.



$T_g = 440^\circ\text{C}$
$T_x = 489^\circ\text{C}$
$T_{p1} = 491^\circ\text{C}$
$T_{p2} = 607^\circ\text{C}$
$T_{B2(1)} = 675^\circ\text{C}$
$T_{B2(2)} = 745^\circ\text{C}$
$T_f = 761^\circ\text{C}$
$T_s = 877^\circ\text{C}$
$T_L = 925^\circ\text{C}$
$\Delta H_1 = -39,3 \text{ J/g}$
$\Delta H_2 = -13,2 \text{ J/g}$
$\Delta H_{B2(2)} = 14,1 \text{ J/g}$
$\Delta H_{top} = 100,0 \text{ J/g}$

Rys. 8.81. Termogram DSC próbki o średnicy 5 mm ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Co}_3$ zarejestrowany przy szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Tabela 8.8

Temperatury charakterystyczne, entalpie przemian zachodzących w próbkach ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{Co}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) oraz wyznaczniki skłonności do zeszklenia (T_{rg}) i podatności na uzyskanie fazy B2 CuZr w temperaturze otoczenia (K)

Wyznaczany parametr	Zawartość Co w stopie [% at.]			
	0	1	2	3
T_g [°C]	434	435	441	440
T_x [°C]	487	487	488	489
T_{p1} [°C]	489	489	490	491
T_{p2} [°C]	600	607	–	607
$T_{B2(1)}$ [°C]	716	678	663	675
$T_{B2(2)}$ [°C]	798	793	748	745
T_f [°C]	811	802	770	761
T_s [°C]	858	859	871	877
T_L [°C]	888	913	919	925
ΔH_1 [J/g]	–42,5	–25,7	–45,9	–39,3
ΔH_2 [J/g]	–11,5	–8,5	–	–13,2
$\Delta H_{B2(1)}$ [J/g]	8,6	4,8	–	–
$\Delta H_{B2(2)}$ [J/g]	16,2	3,2	14,1	14,1
ΔH_{top} [J/g]	76,5	88,5	101,5	100,0
T_{rg}	0,61	0,60	0,60	0,60
K	0,93	0,91	0,88	0,86

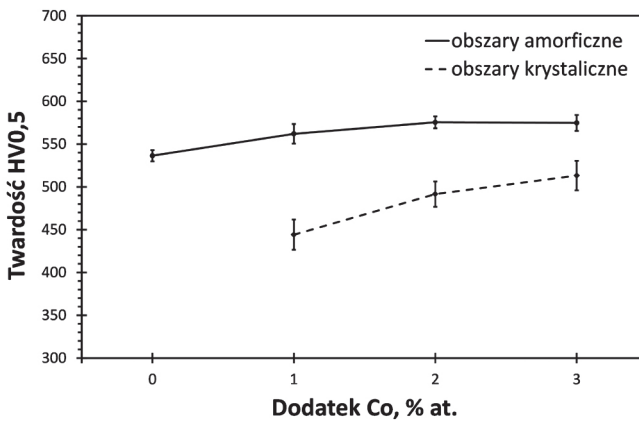
8.3.2.3. Własności mechaniczne stopów

Na rysunku 8.82 zamieszczono wyniki pomiarów twardości stopów domieszkowanych Co. Dodatek tego pierwiastka powoduje wzrost twardości zarówno fazy amorficznej, jak i obszarów krystalicznych. Efekt ten jest zbliżony do tego, jaki zanotowano w stopach domieszkowanych Fe (por. rys. 8.69), choć wzrost twardości jest nieco mniejszy w przypadku stopów zawierających Co.

Krzywe naprężenie – odkształcenie uzyskane dla stopów domieszkowanych Co zaprezentowano na rysunku 8.83, a własności wyznaczone w próbie ściskania, z uwzględnieniem stopu bazowego ($x = 0$), przedstawiono w tabeli 8.9. W przypadku stopów zawierających 1% i 3% Co zanotowano niewielkie odkształcenie plastyczne – rzędu 2,5% – przy zachowaniu wysokiej wytrzymałości. Jednocześnie obserwuje się niewielkie umocnienie odkształceniowe, co świadczy o zachodzącej przemianie martenzytycznej fazy B2 CuZr w B19' CuZr. Ponieważ jednak rozmieszczenie obszarów krystalicznych

licznych nie jest jednakowe na długości pręta, wynik uzależniony jest od ilości fazy B2 CuZr w danej próbce. Próbki ze stopu zawierającego 2% Co pękały przy minimalnym odkształceniu plastycznym (rys. 8.83b), co prawdopodobnie związane jest z mniejszym udziałem w nich fazy krystalicznej.

Podobnie jak w przypadku stopów $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{Fe}_x$ ($x = 1, 2, 3$) nie można jednoznacznie potwierdzić korzystnego wpływu domieszkowania Co. Choć pierwiastek ten zwiększa skłonność do stabilizowania fazy B2 CuZr, to niejednorodne rozmieszczenie obszarów krystalicznych na długości, a także na przekroju poprzecznym pręta dyskwalifikuje domieszkowanie Co jako sposób wytwarzania kompozytów amorficzno-krystalicznych.

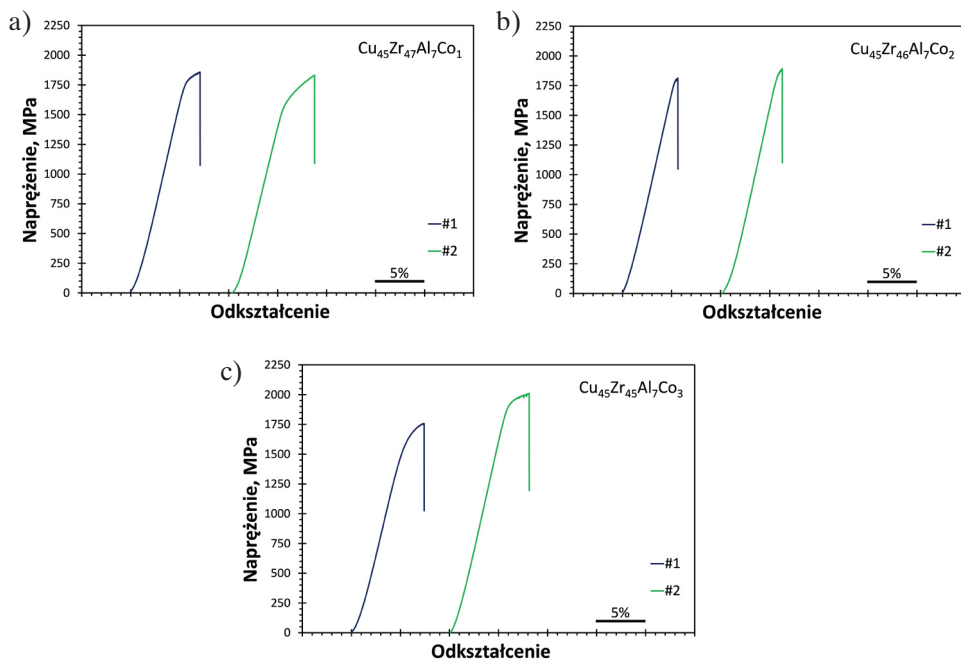


Rys. 8.82. Wyniki pomiarów twardości obszarów amorficznych i krystalicznych badanego stopu domieszkowanego Co

Tabela 8.9

Zestawienie własności mechanicznych wyznaczonych w próbie ściskania stopów $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{Co}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

Zawartość Co [% at.]	Numer próbki	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	$\bar{\sigma}_{0,2}$ [MPa]	σ_{\max} [MPa]	$\bar{\sigma}_{\max}$ [MPa]	ϵ_p [%]	$\bar{\epsilon}_p$ [%]	Udział fazy krystalicznej [%]
0	-	-	-	-	1834 ±34	-	-	<1
1	1	1711	1614 ±137	1859	1846 ±19	1,7	2,5 ±1,1	4,5
	2	1517		1832		3,3		
2	1	1788	1814 ±37	1813	1853 ±56	0,4	0,5 ±0,1	7-8
	2	1840		1892		0,6		
3	1	1464	1668 ±288	1758	1884 ±177	2,6	2,5 ±0,1	14-58
	2	1872		2009		2,5		



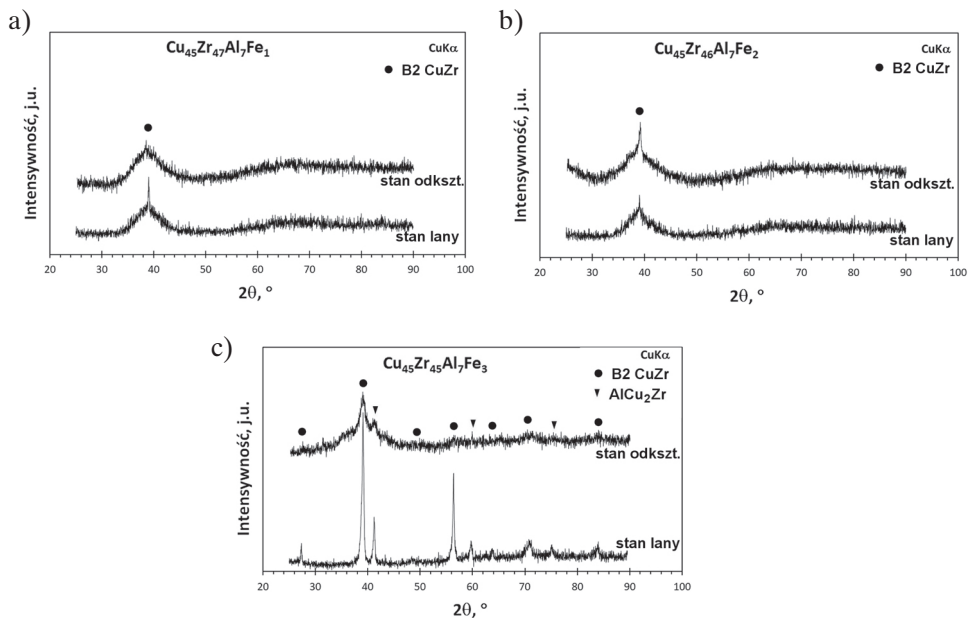
Rys. 8.83. Krzywe naprężenie – odkształcenie próbek ze stopów $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{Co}_x$: a) $x = 1$; b) $x = 2$; c) $x = 3$. Prędkość odkształcania 10^{-4} s^{-1}

8.3.3. Badania stopów domieszkowanych po odkształceniu

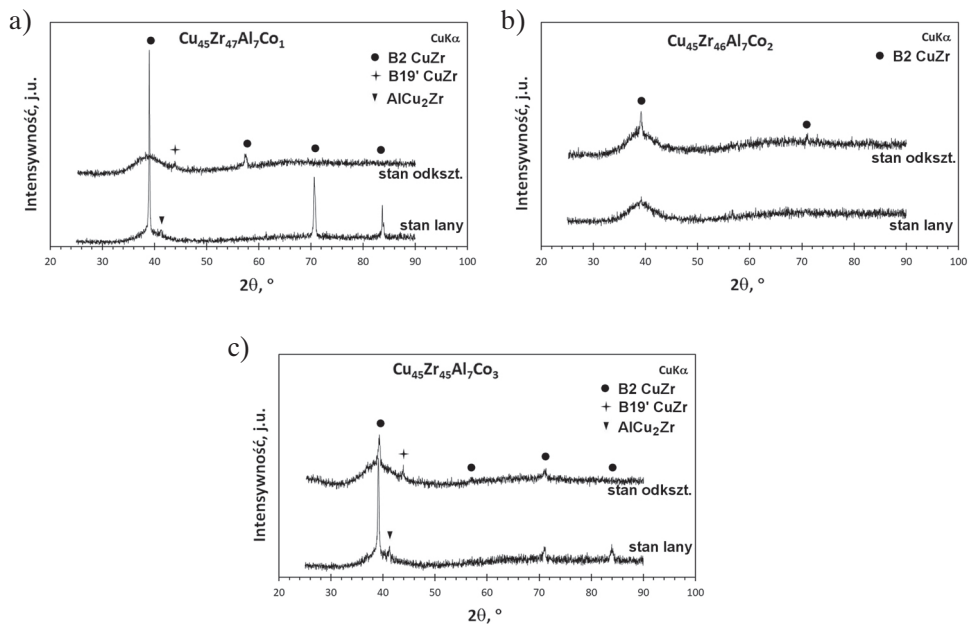
Wyniki badanych rentgenowskich stopów domieszkowanych Fe po odkształceniu plastycznym oraz dla porównania próbek w stanie lanym przedstawiono na rysunku 8.84. W przypadku stopów z dodatkiem 1% i 2% Fe zarejestrowano jedynie główne piki dyfrakcyjne pochodzące od fazy B2 CuZr (rys. 8.84a, b), co jest związane z niewielkim udziałem objętości tej fazy w próbkach po odlaniu wyciętych z dolnej części pręta (por. rys. 8.61 i 8.63).

W przypadku stopu zawierającego 3% Fe zanotowano znaczny udział faz krystalicznych w stanie lanym, co potwierdziły obserwacje mikroskopowe (por. rys. 8.65), podczas gdy na zapisie dyfraktometrycznym próbki po teście ściskania intensywności pików od fazy B2 CuZr są wyraźnie słabsze, a obecność halo wskazuje na pewien udział fazy amorficznej (rys. 8.84c). Różnice te potwierdzają, że rozmieszczenie obszarów krystalicznych na długości prętów w stopach domieszkowanych Fe jest bardzo niejednorodne.

Również porównanie dyfraktogramów rentgenowskich stopów domieszkowanych Co (rys. 8.85) świadczy o dużej niejednorodności mikrostruktury. Dyfraktogram rentgenowski próbki pobranej do badań ze stopu w stanie lanym zawierającego 2% Co wskazuje na jej amorficzną strukturę, a w stanie odkształconym zidentyfikowano fazę B2 CuZr (rys. 8.85b).

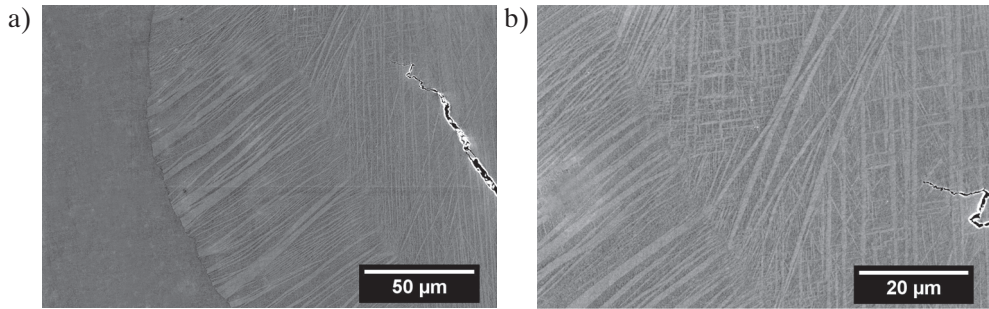


Rys. 8.84. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich w stanie po odlaniu i po odkształceniu stopu domieszkowanego Fe w ilości: a) 1%; b) 2%; c) 3%



Rys. 8.85. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich w stanie po odlaniu i po odkształceniu stopu domieszkowanego Co w ilości: a) 1%; b) 2%; c) 3%

W próbkach ze stopów zawierających 1% i 3% Co w stanie lanym obserwowano pewien udział fazy B2 CuZr, dzięki czemu po odkształceniu zanotowano piki dyfrakcyjne pochodzące od fazy B19' CuZr (rys. 8.85a, c). Brak wyraźnej poprawy plastyczności tych stopów w próbie ściskania z jednej strony może być efektem wyższej twardości obszarów krystalicznych, zaś z drugiej – obecności wad odlewniczych w postaci porów.



Rys. 8.86. Mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Co}_1$ (pręt o średnicy 5 mm) po odkształceniu plastycznym obserwowane za pomocą SEM

Na rysunku 8.86 przedstawiono mikrostruktury stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Co}_1$ po odkształceniu plastycznym, obserwowane za pomocą skaningowego mikroskopu elektroнового. W kulistych cząstkach fazy B2 CuZr obserwowano listwy martenzytu, co potwierdza przemianę B2 CuZr \rightarrow B19' CuZr. Ponieważ jednak udział fazy B2 CuZr w mikrostrukturze stopu jest niewielki, nie znalazło to odzwierciedlenia w postaci wyraźnej poprawy plastyczności stopu w próbie ściskania.

9. Podsumowanie i dyskusja wyników badań

W pracy zaprezentowano wyniki badań struktury i własności mechanicznych stopów $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ oraz $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}; x = 1, 2, 3$) odlanych w formie prętów. Zastosowana metoda wytwarzania, polegająca na zassaniu ciekłego materiału do miedzianej formy, pozwala na uzyskanie kontrolowanych i powtarzalnych warunków syntezy i odlewania oraz na regulowanie szybkości chłodzenia. Zgodnie z założonym planem badań wytworzono zarówno masywne szkła metaliczne, jak i kompozyty amorficzno-krystaliczne, w których obszary krystaliczne składają się głównie z fazy B2 CuZr. Możliwość stabilizowania tej fazy do temperatury otoczenia została potwierdzona trzema sposobami wpływania na mikrostrukturę, przy czym dwa pierwsze prowadzą się do zmiany szybkości chłodzenia stopu w trakcie krzepnięcia. Trzeci sposób związany jest z domieszkowaniem stopu bazowego Fe lub Co, co wpływa zarówno na skłonność do zeszklenia stopu, jak i na podatność na stabilizowanie fazy B2 CuZr.

Pierwszy ze sposobów polegał na zmianie średnicy odlewanych prętów: od 3 mm do 10 mm, co przy zachowaniu stałej temperatury układu chłodzącego oznacza stopniowe zmniejszanie szybkości chłodzenia o ponad rząd wielkości z uwagi na konieczność odprowadzania coraz większej ilości ciepła w trakcie krzepnięcia. Przyjmując wynik rentgenowskiej analizy fazowej za kryterium amorficzności, wykazano, że średnica krytyczna badanego stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ wynosi 5 mm. W mikrostrukturze odlewu o tej średnicy, podobnie jak w próbkach o mniejszych średnicach, obserwowano nieliczne krystaliczne wydzielenia o kształcie zbliżonym do kulistego, ale ze względu na znikomy udział tych wydzieleni oraz brak pików dyfrakcyjnych pochodzących od faz krystalicznych stop odlany w formie pręta o średnicy 5 mm uznano za amorficzny.

Obecność fazy amorficznej potwierdzono również w badaniach mikroskopowych oraz kalorymetrycznych. Analiza DSC wykazała, że krystalizacja amorficznego stopu podczas nagrzewania jest dwustopniowa, zaś dyfrakcje neutronowe stopu przeprowadzone w szerokim zakresie temperatury potwierdziły, że krystalizujące kolejno fazy to CuZr_2 oraz AlCu_2Zr . Obecność tej drugiej fazy odróżnia badany stop od innych stopów z układu Cu-Zr-Al o składzie zbliżonym do stechiometrycznego związku CuZr.

Dlatego w trakcie dalszego nagrzewania na termogramach DSC obserwowano trzy (a nie dwa) piki endotermiczne, z których tylko ostatni związany jest z topnieniem stopu. Na podstawie badań dyfrakcji neutronowej stwierdzono, że dwa pierwsze efekty cieplne endotermiczne, których maksima pików zarejestrowano w temperaturach ok. 725°C i 798°C, związane są z przemianą eutektoidalną produktów krystalizacji, tj. faz CuZr_2 i AlCu_2Zr , w termodynamicznie stabilną w wysokich temperaturach fazę B2 CuZr. Oznacza to, że skład stopu jest nieznacznie przesunięty od stężenia eutektoidalnego, a osiągnięcie zakresu jednorodnej fazy wymaga nagrzania stopu do temperatury powyżej temperatury końca drugiego piku endotermicznego.

Badania kalorymetryczne pozwalają stwierdzić, że skłonność stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ do tworzenia struktury kompozytu amorficzno-krystalicznego jest niewielka. Zgodnie z klasyfikacją podatności danego stopu na stabilizowanie fazy B2 CuZr (podrozdz. 5.2) parametr K wynosi bowiem 0,93–0,94, co klasyfikuje stop do typu III. Mimo to w przypadku odlewu o średnicy 7 mm pomyślnie wytworzono kompozyt, w którym osnowę stanowi faza amorficzna, a obszary krystaliczne, których udział oszacowano na ok. 14%, składają się z dendrytów fazy B2 CuZr oraz AlCu_2Zr w przestrzeniach międzydendrytycznych. Ze wzrostem średnicy prętów szybkość chłodzenia w rdzeniu maleje, co w efekcie prowadzi do powstania obszaru krystalicznego w całej centralnej części odlewów o średnicy 8 mm i większej.

Dotychczas literatura podaje tylko jedno wyjaśnienie tworzenia fazy B2 CuZr. Mechanizm ten, zaproponowany przez Pauly'ego i wsp. [130], dotyczy krzepnięcia stopu $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$. Zdaniem autorów faza B2 CuZr powstaje z cieczy w wyniku przemiany polimorficznej, zachowując jej skład chemiczny. Jednocześnie szybkość chłodzenia w trakcie krzepnięcia jest na tyle mała, że umożliwia przyjęcie przez wydzielenia fazy B2 CuZr kształtu dendrytycznego, ale na tyle duża, że zapobiega rozpadowi eutektoidalnemu tej fazy na stabilne w niskich temperaturach fazy $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ i CuZr_2 . Ponadto rozpuszczalność Al w fazie B2 CuZr jest szacowana przez autorów na 4% at., co wywołuje wypchnięcie nadmiaru Al do cieczy, a w konsekwencji prowadzi do krzepnięcia eutektycznego. W rezultacie obszary krystaliczne składają się więc z dendrytów fazy B2 CuZr oraz eutektyki w przestrzeniach międzydendrytycznych, choć produkty krystalizacji eutektycznej ostatnich porcji cieczy nie zostały sprecyzowane [130].

Rozważając termodynamiczne i kinetyczne aspekty przemiany polimorficznej (masywnej) z fazy ciekłej, należy podkreślić, że jest ona warunkowana zachowaniem płaskiego frontu krystalizacji w trakcie krzepnięcia oraz przechłodzeniem ciekłego stopu w zakresie poniżej temperatury T_0 , w której energia swobodna cieczy jest równa energii swobodnej fazy stałej o takim samym składzie. Wymaga to zapewnienia bardzo dużej szybkości chłodzenia, pozwalającej na uniknięcie przemian dyfuzyjnych. Ponadto wypchnięcie nadmiaru domieszki (Al) do cieczy powinno prowadzić do przesunięcia składu fazy ciekłej w kierunku stężenia eutektycznego, co skutkuje osiągnięciem zakresu

między temperaturami T_0 współistniejących faz, w którym nie jest możliwa krystalizacja masywna, a ze względu na dużą szybkość chłodzenia nie jest możliwa również krystalizacja eutektyczna. Powinno to zatem umożliwić przechłodzenie cieczy o takim składzie aż do temperatury zeszklenia.

Należy więc stwierdzić, że obserwowane w badanym stopie $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ obszary krystaliczne, składające się z dendrytów fazy B2 CuZr oraz fazy AlCu_2Zr w przestrzeniach międzidendrytycznych, nie mogły powstać w wyniku przemiany polimorficznej (masywnej).

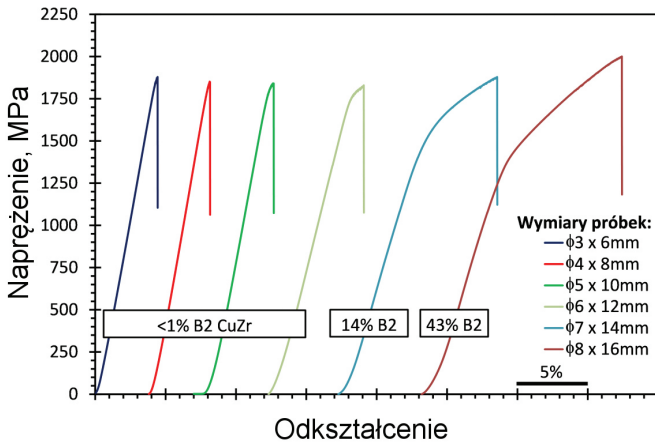
Zgodnie z wykresem fazowym Al-Cu-Zr (podrozdz. 5.3) początek krzepnięcia badanego stopu w warunkach zbliżonych do równowagowych związany jest z wydzielaniem fazy τ_3 ($\text{Al}_{21}\text{Cu}_{28}\text{Zr}_{51}$) z cieczy, a ostatnim etapem krzepnięcia jest zachodząca w temperaturze 899°C przemiana U22, polegająca na reakcji cieczy i fazy τ_3 , w efekcie której powstaje mieszanina faz B2 CuZr i τ_4 (AlCu_2Zr). Ze względu na skład stopu odbiegający od składu fazy B2 CuZr oraz ograniczoną do około 4% at. maksymalną rozpuszczalność Al w tej fazie proces krystalizacji z fazy ciekłej musi się odbywać w warunkach pewnego przechłodzenia stężeniowego. Ponieważ szybkość chłodzenia stopów wytwarzanych metodą odlewania ssącego jest stosunkowo duża, najprawdopodobniej pierwszym etapem krzepnięcia w badanym stopie $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ jest powstanie mieszaniny faz B2 CuZr oraz AlCu_2Zr (przemiana U22), przy czym występująca w większości faza B2 CuZr stanowi dendryty, a AlCu_2Zr znajduje się w przestrzeniach międzidendrytycznych. Ponieważ do utworzenia cząstki dochodzi w stanie ciekłym, całe wydzielenie przyjmuje kulisty kształt, a dalszy wzrost obu faz warunkowany jest dyfuzją składników w cieczy. Z uwagi na ciągły spadek temperatury w trakcie chłodzenia stopu w miarę oddalania się od centrum wydzielenia odległości pomiędzy ramionami dendrytów stają się coraz mniejsze. W momencie gdy szybkość dyfuzji uniemożliwia dalszy wzrost kulistej cząstki, pozostała faza ciekła zostaje stabilna aż do osiągnięcia temperatury zeszklenia.

Obserwowane mikrostruktury badanego stopu dobrze odzwierciedlają zaproponowany mechanizm. Ze względu na nierównowagowe warunki chłodzenia dendryty fazy B2 CuZr są przesycone Al i mogą zawierać więcej niż 4% tego pierwiastka, dzięki czemu skład amorficznej osnowy i krystalicznych obszarów, analizowany za pomocą EDS, jest bardzo zbliżony.

Korzystny wpływ obecności faz krystalicznych w stopie $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ potwierdzono w badaniach własności mechanicznych określonych w pomiarach twardości i jednoosiowej próbie ściskania (rys. 9.1). Twardość amorficznej osnowy wynosi ok. 550 HV0,5, natomiast w przypadku obszarów krystalicznych jest o ponad 100 HV0,5 niższa. Taka zależność twardości osnowy i wydzieleni jest bardzo korzystna dla uplastycznienia stopu.

W przypadku gdy udział fazy krystalicznej jest niewielki (poniżej 1%), charakter krzywej naprężenie – odkształcenie jest typowy dla zachowania szkła metalicznego.

Materiał taki charakteryzuje się wysoką wytrzymałością na ściskanie – rzędu 1850 MPa – przy jednoczesnym braku plastyczności. Wyraźny zakres odkształcenia plastycznego, oszacowany średnio na 4,9%, pojawił się dopiero w przypadku próbek o średnicy 7 mm zawierających ok. 14% obszarów krystalicznych. W próbkach o średnicy 8 mm, w których ilość fazy krystalicznej oszacowano na 43%, efekt ten był jeszcze bardziej wyraźny i niektóre z nich pękały po odkształceniu plastycznym wynoszącym ponad 6%.



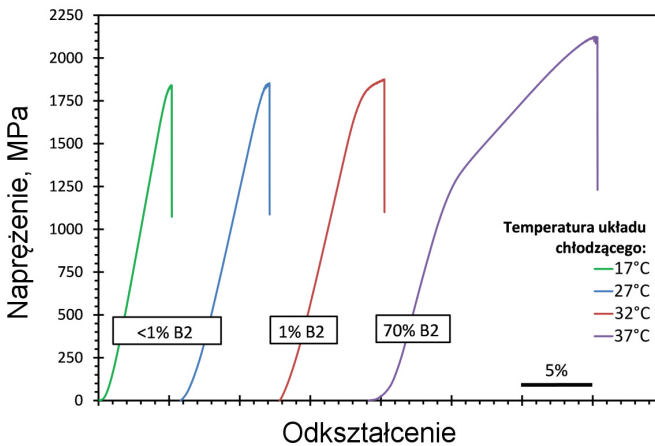
Rys. 9.1. Porównanie krzywych naprężenie – odkształcenie próbek ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odlanych w postaci prętów o średnicy 3–8 mm

Jednocześnie w przypadku kompozytów amorficzno-krystalicznych obserwowano umocnienie odkształceniowe, które jest niezwykle pożądane w aspekcie projektowania materiałów na części nośne. W klasycznych materiałach krystalicznych efekt ten jest skutkiem blokowania ruchu dyslokacji. Ponieważ w kompozytach amorficzno-krystalicznych nie obserwowano żadnych przemian fazowych w trakcie odkształcania ani też klasycznych defektów struktury w fazie amorficznej, efekt umocnienia niewątpliwie związany jest z obecnością fazy krystalicznej w mikrostrukturze stopów po odlaniu. Metodami rentgenowskimi oraz mikroskopowymi potwierdzono, że w trakcie odkształcania dochodzi do przemiany martenzytycznej fazy B2 CuZr o strukturze regularnej w B19' CuZr o strukturze jednoskośnej. Śladowe ilości martenzytu stwierdzono również w próbkach o średnicach 3 mm i 4 mm w stanie lanym, odlanych przy dużych szybkościach chłodzenia, co najprawdopodobniej związane jest z naprężeniami cieplnymi wywołanymi dużą szybkością chłodzenia.

Drugi sposób wytwarzania kompozytów amorficzno-krystalicznych polegał na obniżeniu szybkości chłodzenia stopu przez podwyższenie temperatury układu chłodzącego maksymalnie do $37 \pm 1^\circ\text{C}$. W porównaniu ze standardowymi warunkami chłodzenia ($T = 17 \pm 1^\circ\text{C}$) temperatura ta została podwyższona o 10°C , 15°C i 20°C .

Przeprowadzone badania strukturalne wykazały, że wzrost temperatury układu chłodzącego o 10°C i o 15°C nie prowadzi do zwiększenia udziału w mikrostrukturze stopu fazy krystalicznej. W próbkach stopu odlanego przy temperaturze układu chłodzącego równej $27 \pm 1^\circ\text{C}$ udział ten oszacowano na 1%. W konsekwencji plastyczność stopu jest niewielka (ok. 2%). Analiza termogramów DSC wskazuje na taką samą podatność stopu na stabilizowanie fazy B2 CuZr, wyrażoną współczynnikiem K.

Największy udział fazy krystalicznej w mikrostrukturze stopów po zakrzepnięciu, oszacowany na ok. 70%, obserwowano w stopie odlanym do formy o temperaturze $37 \pm 1^\circ\text{C}$. W tym przypadku jedynie warstwa przypowierzchniowa pręta jest amorficzna, podczas gdy cały rdzeń uległ krystalizacji. Taki kompozyt charakteryzuje się umowną granicą plastyczności na poziomie 1087 MPa, wytrzymałością na ściskanie ponad 2000 MPa oraz odkształceniem plastycznym powyżej 10% (rys. 9.2).



Rys. 9.2. Porównanie krzywych naprężenie – odkształcenie próbek ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ (średnica 5 mm) odlanych przy różnej temperaturze układu chłodzącego

Potwierdzono, że tak unikatowe własności związane są z indukowanymi naprężeniami przemianą fazową B2 CuZr \rightarrow B19' CuZr, czego dowodem są wyniki przeprowadzonych badań rentgenowskich oraz mikroskopowych (mikroskopia świetlna, SEM, TEM, TKD) wskazujące na znaczny udział tej fazy w mikrostrukturze stopu.

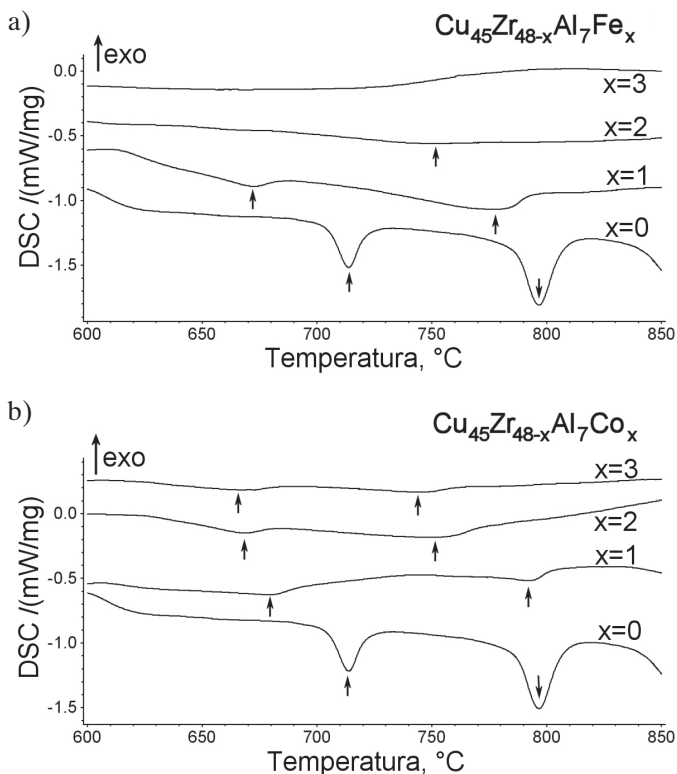
Porównując wyniki próby ściskania kompozytów amorficzno-krystalicznych wytworzonych przez zwiększenie średnicy odlewów oraz podwyższenie temperatury układu chłodzącego, należy stwierdzić, że własności wytrzymałościowe zależą przede wszystkim od udziału obszarów krystalicznych w mikrostrukturze stopów po odlaniu. Im większy udział tych obszarów, składających się z mieszaniny faz B2 CuZr i AlCu_2Zr , tym niższa umowna granica plastyczności, ale wyższa plastyczność i wytrzymałość na ściskanie.

Trzeci sposób wytwarzania kompozytu amorficzno-krystalicznego w badanym stopie $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ polegał na domieszkowaniu go Fe lub Co. Aby przybliżyć skład stopu do stężenia stechiometrycznego fazy B2 CuZr, domieszkowano go kosztem obniżenia zawartości Zr, zgodnie z zasadą $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}; x = 1, 2, 3$). Stopy odlano w formie prętów o średnicy 5 mm przy zastosowaniu standardowej temperatury układu chłodzącego $17 \pm 1^\circ\text{C}$.

Obserwacje mikrostruktury stopów na przekrojach poprzecznych prętów w miejscach oddalonych o 10 mm od stopki lub główki wykazały dużą niejednorodność rozmieszczenia obszarów krystalicznych. Efekt ten jest szczególnie widoczny w przypadku domieszkowania Fe. Przykładowo w stopie $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7\text{Fe}_1$ udział objętości obszarów krystalicznych w pobliżu stopki oszacowano na 5%, podczas gdy w górnej części pręta wynosi on 44%.

Badania rentgenowskie i kalorymetryczne próbek wyciętych ze środkowej części prętów ze stopów zawierających 1% i 2% Fe wykazały obecność krystalicznej fazy B2 CuZr oraz amorficznej osnowy. Domieszkowanie prowadzi do wzrostu temperatury topnienia stopów, podczas gdy temperatury krystalizacji fazy amorficznej są na zbliżonym poziomie jak w stopach niedomieszkowanych. Dodatek Fe powoduje również obniżenie temperatury zakresu wydzielania fazy B2 CuZr, a same efekty cieplne endotermiczne związane z tą przemianą są coraz słabsze (rys. 9.3a). W rezultacie zakres pomiędzy końcem przemiany eutektoidalnej i końcem topnienia jest szerszy, co sprzyja częściowej krystalizacji faz B2 CuZr i AlCu_2Zr . Stop zawierający 1% Fe przypisano do typu II (parametr K równy 0,89), a więc optymalnego, biorąc pod uwagę możliwość uzyskania kompozytu amorficzno-krystalicznego. Obniżenie wartości tego parametru skutkuje jednak gorszą skłonnością do zeszklenia. W rezultacie stop zawierający 3% Fe był niemal całkowicie krystaliczny. Oznacza to, że zmiana składu chemicznego powoduje wzrost podatności stopu na stabilizowanie fazy B2 CuZr w temperaturze otoczenia kosztem pogorszenia skłonności do zeszklenia.

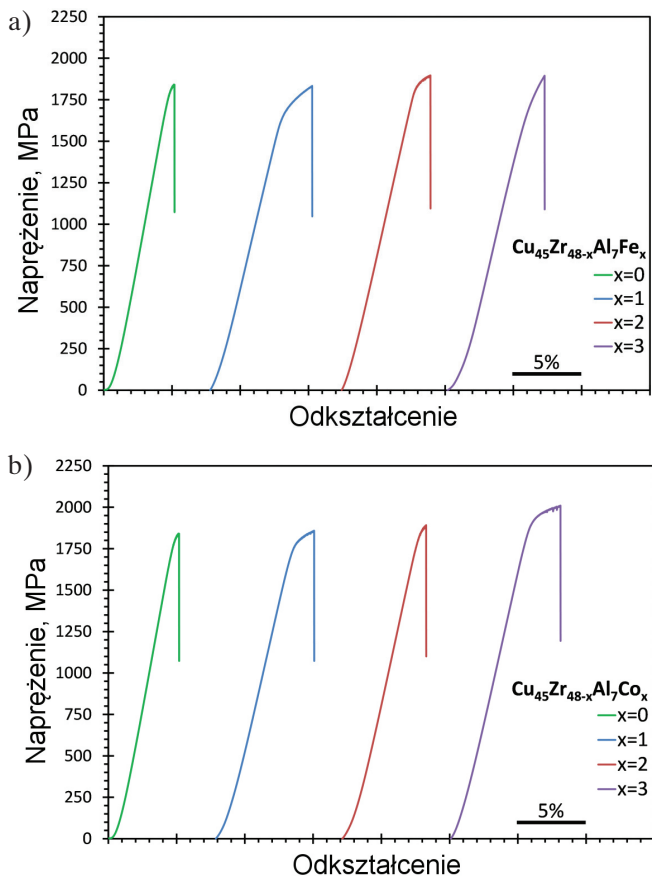
Dodatek Co do stopu bazowego wywołuje zbliżony, choć nieco słabsze niż w stopach domieszkowanych Fe, efekt w postaci obniżenia temperatury tworzenia fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia. Nawet w przypadku stopu zawierającego 3% Co na termogramie DSC można było wyznaczyć temperatury pików związanych z tworzeniem fazy B2 CuZr (rys. 9.3b), a parametr K został oszacowany na 0,86. Podobnie jak w przypadku próbek domieszkowanych Fe rozmieszczenie obszarów krystalicznych na długości pręta nie jest jednak jednorodne, a udział fazy krystalicznej w mikrostrukturze stopu zawsze jest większy w pobliżu główki. Jedyne w próbkach ze stopu zawierającego 2% Co uzyskano ok. 7–8% obszarów krystalicznych na obu analizowanych przekrojach poprzecznych.



Rys. 9.3. Porównanie krzywych DSC próbek ze stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ domieszkowanego: a) Fe; b) Co

Pomimo pomyślnego wytworzenia struktury amorficzno-krystalicznej z fazą B2 CuZr w stopach domieszkowanych Fe lub Co żadna z badanych próbek nie osiągnęła plastyczności zbliżonej do kompozytów o tej samej średnicy wytworzonych w wyniku podwyższenia temperatury układu chłodzącego. Wraz ze wzrostem zawartości domieszki w stopie twardość obszarów krystalicznych staje się coraz wyższa (por. rys. 8.69 i 8.82), co nie jest korzystne w aspekcie oczekiwanej poprawy plastyczności stopu.

Jednocześnie wprowadzenie domieszki skutkuje nierównomiernym rozmieszczeniem obszarów krystalicznych zarówno na długości pręta, jak i na przekroju poprzecznym, co również negatywnie wpływa na plastyczność kompozytów. Na rysunku 9.4 przedstawiono zbiorcze krzywe ściskania dla stopów o różnej zawartości Fe (rys. 9.4a) i Co (rys. 9.4b). Wytrzymałość stopów domieszkowanych jest na zbliżonym poziomie jak wytrzymałość stopu bazowego ($x = 0$). Próbkę pękały krucho lub przy bardzo niewielkim odkształceniu plastycznym. Ponadto ze względu na duże różnice w udziale objętości fazy krystalicznej w losowo wyciętych próbkach z tego samego pręta otrzymuje się różne wartości odkształcenia plastycznego.



Rys. 9.4. Porównanie krzywych napężenie – odkształcenie próbek ze stopów:
 a) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{Fe}_x$; b) $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48-x}\text{Al}_7\text{Co}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

Brak możliwości uzyskania jednorodnego rozmieszczenia obszarów krystalicznych na długości pręta, a przez to niemożność uzyskania powtarzalnych wyników, dyskwalifikuje domieszkowanie stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ dodatkiem Fe lub Co jako sposób wytwarzania kompozytów amorficzno-krystalicznych.

10. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Potwierdzono przyjętą w pracy tezę o możliwości wytworzenia masywnego kompozytu amorficzno-krystalicznego w stopie $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$, którego własności mechaniczne uzależnione są od ułamka objętości amorficznej osnowy i fazy B2 CuZr.
2. Stop $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ charakteryzuje się stosunkowo wysoką skłonnością do zeszklenia (średnica krytyczna 5 mm), lecz niską podatnością na stabilizowanie fazy B2 CuZr w trakcie krzepnięcia, wyrażoną parametrem K.
3. Pomimo niskiej podatności na wytworzenie fazy B2 CuZr w badanym stopie możliwe jest wytworzenie kompozytu amorficzno-krystalicznego, a udział w mikrostrukturze obszarów krystalicznych, składających się głównie z fazy B2 CuZr, może wynosić nawet powyżej 50%. Możliwość taką potwierdzono, wykorzystując trzy różne sposoby wpływania na mikrostrukturę, przy czym dwa z nich sprowadzają się do obniżenia szybkości chłodzenia stopu w trakcie krzepnięcia, a trzeci (domieszkowanie) polega na podwyższeniu wspomnianej podatności kosztem obniżenia skłonności do zeszklenia.
4. We wszystkich próbkach obserwowano wydzielenia krystaliczne, których udział uzależniony jest od warunków termicznych procesu krzepnięcia. W przypadku dużej szybkości chłodzenia w mikrostrukturze stopu obserwowano nieliczne krystaliczne cząstki o kulistym kształcie, co dowodzi tego, że powstały one bezpośrednio z cieczy. Zmniejszenie szybkości chłodzenia skutkuje większym udziałem obszarów krystalicznych, co prowadzi do krystalizacji całej centralnej części odlewów.
5. Na podstawie obserwacji morfologii i składu fazowego krystalicznych kulistych wydzieleni zaproponowano mechanizm ich powstawania. Ze względu na nierównowagowe warunki krzepnięcia badanego stopu mieszanina faz B2 CuZr oraz AlCu_2Zr powstaje jednocześnie z cieczy, przy czym pierwsza z faz krystalizuje w postaci dendrytów, druga tworzy przestrzenie międzydendrytyczne, a całe wydzielenie przyjmuje kulisty kształt. Dalszy wzrost tych faz warunkowany jest dyfuzją składników w cieczy. Ponieważ w trakcie chłodzenia następuje ciągły spadek

temperatury, w miarę oddalania się od centrum wydzielenia odległości pomiędzy ramionami dendrytów stają się coraz mniejsze. W momencie gdy ich dalszy wzrost nie jest możliwy ze względów kinetycznych, a faza ciekła zostaje przechłodzona do temperatury zeszklenia, dochodzi do amorfizacji pozostałej porcji cieczy.

6. Analiza kalorymetryczna oraz badania dyfrakcji neutronowej próbek w podwyższonych temperaturach wykazały, że w odróżnieniu od innych stopów z układu Cu-Zr-Al o składzie zbliżonym do składu fazy B2 CuZr produktami krystalizacji fazy amorficznej są fazy CuZr_2 oraz AlCu_2Zr . Ponadto wykazano, że skład stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ odbiega od stężenia eutektoidalnego fazy B2 CuZr, a jej tworzenie w badanym stopie zachodzi dwustopniowo. Przy zastosowanej szybkości nagrzewania $20^\circ\text{C}/\text{min}$ temperatura początku przemiany eutektoidalnej, odpowiadająca pierwszemu efektowi cieplnemu endotermicznemu, oszacowana została na ok. 715°C , zaś osiągnięcie zakresu stabilności jednorodnej fazy B2 CuZr wymaga nagrzania stopu do temperatury o ok. 100°C wyższej.
7. Najlepsze własności wytrzymałościowe, określone w próbie jednoosiowego ściskania, wykazywał kompozyt amorficzno-krystaliczny wytworzony w wyniku podwyższenia temperatury układu chłodzącego o 20°C w porównaniu ze standardowymi warunkami. Pozwoliło to na uzyskanie ok. 70-procentowego udziału w mikrostrukturze stopu krystalicznej fazy B2 CuZr, co przekłada się na odkształcenie plastyczne powyżej 10%, umowną granicę plastyczności ok. 1080 MPa oraz wytrzymałość na ściskanie powyżej 2000 MPa dzięki zachodzącemu umocnieniu odkształceniowemu.
8. Wykazano, że efekt umocnienia odkształceniowego związany jest z indukowaną naprężeniami przemianą martenzytyczną fazy B2 CuZr o strukturze regularnej w fazę B19' CuZr o strukturze jednoskośnej. Obecność obu tych faz w próbkach poddanych ściskaniu potwierdzono za pomocą badań rentgenowskich oraz mikroskopowych.
9. Domieszkowanie stopu $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{48}\text{Al}_7$ dodatkiem Fe lub Co powoduje zwiększenie podatności na wytworzenie kompozytów amorficzno-krystalicznych w wyniku obniżenia temperatury tworzenia fazy B2 CuZr, a efekt ten jest znacznie większy w wypadku domieszkowania stopu dodatkiem Fe. Kompozyty wykazują jednak dużą niejednorodność pod względem rozmieszczenia obszarów krystalicznych na długości pręta, co nie pozwala na uzyskanie powtarzalnych wyników badań własności mechanicznych. Obserwowana niejednorodność może być związana z dodatnią entalpią mieszania w układach Cu-Fe oraz Cu-Co. Ponadto domieszkowanie prowadzi do powstania dużych porów w trakcie krzepnięcia, których obecność również znacząco pogarsza własności mechaniczne. Pozwala to stwierdzić, że domieszkowanie Fe lub Co nie jest właściwym kierunkiem wytwarzania kompozytów amorficzno-krystalicznych.

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania wszystkim osobom, które okazały mi wsparcie i pomoc w trakcie realizacji badań, oraz wszystkim, którzy motywowali mnie do sfinalizowania tej monografii.

Dziękuję Pani prof. dr hab. inż. Annie Zielińskiej-Lipiec za ogromną życzliwość oraz cenne uwagi przy opracowaniu wyników badań.

Słowa podziękowania kieruję również do dyrekcji i pracowników Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii (ACMiN) AGH, a zwłaszcza do Pana dr. hab. inż. Piotra Bały, prof. AGH, oraz Pana mgr. inż. Grzegorza Ciosa, za umożliwienie przeprowadzenia wielu badań oraz nieocenioną pomoc w trakcie ich realizacji.

Dziękuję Panu dr. hab. Tomaszowi Czeppe, prof. PAN, i Pani dr hab. Annie Wierzbickiej-Miernik, prof. PAN (Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk), za pomoc w realizacji badań kalorymetrycznych, Panu dr. hab. Łukaszowi Gondkowi (Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH) za pomoc w badaniach krystalizacji stopów z wykorzystaniem dyfrakcji neutronowej, Pani prof. dr hab. inż. Wiktorii Ratuszek za pomoc w badaniach rentgenowskich, Panu dr. inż. Bogdanowi Rutkowskiemu za pomoc w badaniach transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz Panu mgr. inż. Krzysztofowi Pajorowi za wsparcie techniczne przy odlewaniu stopów.

Pragnę również serdecznie podziękować kierownictwu oraz koleżankom i kolegom z Katedry Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków WIMiIP AGH za przyjazną atmosferę i życzliwość.

Bibliografia

- [1] Kramer J.: *Nonconducting modifications of metals*, Ann. Phys., vol. 19, 1934, s. 37–64.
- [2] Inoue A.: *Bulk Amorphous Alloys: Practical Characteristics and Applications*, Trans Tech Publications, Zurich, 1999.
- [3] Suryanarayana C., Inoue A.: *Bulk metallic glasses*, CRC Press, 2009.
- [4] Miller M., Liaw P. (ed.): *Bulk Metallic Glasses: An Overview*, Springer, 2008.
- [5] Klement W., Willens R.H., Duwez P.: *Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys*, Nature, vol. 187, 1960, s. 869–870.
- [6] Duwez P.: *Metallic glasses-historical background*, w: Güntherodt H.-J., Beck H. (eds.), *Glassy Metals I. Ionic Structure, Electronic Transport, and Crystallization*, Springer, 1981, s. 19–23.
- [7] Chen H.S.: *Thermodynamic considerations on formation and stability of metallic glasses*, Acta Met. Mater., vol. 22, 1974, s. 1505–1511.
- [8] Inoue A., Takeuchi A.: *Recent development and application products of bulk glassy alloys*, Acta Mater., vol. 59, 2011, s. 2243–2267.
- [9] Axinte E.: *Metallic glasses from “alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals*, Mater. Des., vol. 35, 2012, s. 518–556.
- [10] De Oliveira M.F.: *A simple criterion to predict the glass forming ability of metallic alloys*, J. Appl. Phys., vol. 111, 2012, s. 023509-1–023509-5.
- [11] Latuszkiewicz J., Strzeszewska M., Calka A., Zieliński G.P., Matyja H.: *Thermal stability of amorphous $Cu_{60}Me_{40}$ alloys ($Me=Cd, Zr$)*, Met. Technol., vol. 5, 1978, s. 329–332.
- [12] Kulik T., Baszkiewicz J., Kaminski M., Latuszkiewicz J., Matyja H.: *The electrochemical corrosion of amorphous $Ni_{36}Fe_{32}Cr_{14}P_{12}B_6$ alloy (Metglass 2826A)*, Corros. Sci., vol. 19, 1979, s. 1001–1006.
- [13] Liquidmetal, <http://www.liquidmetal.com> [dostęp: 24.09.2018].
- [14] Szuecs F., Kim C.P., Johnson W.L.: *Mechanical properties of $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$ ductile phase reinforced bulk metallic glass composite*, Acta Mater., vol. 49, 2001, s. 1507–1513.

- [15] Johnson W.L., Kaltenboeck G., Demetriou M.D., Schramm J.P., Liu X., Samwer K., Kim C.P., Hofmann D.C.: *Beating Crystallization in Glass-Forming Metals by Millisecond Heating and Processing*, Science, vol. 332, 2011, s. 828–833.
- [16] APMEX, *Palladium Prices*, <https://www.apmex.com/spotprices/palladium-price> [dostęp: 10.05.2018].
- [17] Takeuchi A., Inoue A.: *Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and its Application to Characterization of the Main Alloying Element*, Mater. Trans., vol. 46, 2005, s. 2817–2829.
- [18] Kulik T.: *Nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie otrzymywane przez krystalizację szkieł metalicznych*, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Inżynieria Materiałowa, z. 7, 1998, s. 1–115.
- [19] Inoue A., Shen B.L., Chang C.T., *Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in $[(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$ system*, Acta Mater., vol. 52, 2004, s. 4093–4099.
- [20] Qin C.L.: *A novel Cu-based BMG composite with high corrosion resistance and excellent mechanical properties*, Acta Mater., vol. 54, 2006, s. 3713–3719.
- [21] Stoica M., Hajlaoui K., LeMoulec A., Yavari A.R.: *New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content*, Philos. Mag. Lett., vol. 86, 2006, s. 267–275.
- [22] Dai C.L., Guo H., Shen Y., Li Y., Ma E., Xu J.: *A new centimeter-diameter Cu-based bulk metallic glass*, Scr. Mater., vol. 54, 2006, s. 1403–1408.
- [23] Men H., Zhang T.: *A bulk glassy Cu-Zr-Ti-Sn alloy with superior plasticity*, Mater. Trans., vol. 46, 2005, s. 2545–2547.
- [24] Zhu J., Wang C., Han J., Yang S., Xie G., Jiang H., Chen Y., Liu X.: *Formation of Zr-based bulk metallic glass with large amount of yttrium addition*, Intermetallics, vol. 92, 2018, s. 55–61.
- [25] Zhou B.W., Zhang X.G., Zhang W., Kimura H., Zhang T., Makino A., Inoue A.: *Synthesis and mechanical properties of new Cu-based Cu-Zr-Al glassy alloys with critical diameters up to centimeter order*, Mater. Trans., vol. 51, 2010, s. 826–829.
- [26] Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y.: *Softening and dilatation in a single shear band*, Acta Mater., vol. 59, 2011, s. 5146–5158.
- [27] Chen S., Wu J., Tu J., Li X., Zou J., Hu Q., Zeng X.: *Enhanced plasticity in a Ti-Ni-Nb-Zr shape memory bulk metallic glass composite with high Nb addition*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 704, 2017, s. 192–198.
- [28] Hays C.C., Kim C.P., Johnson W.L.: *Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions*, Phys. Rev. Lett., vol. 84, 2000, s. 2901–2904.

- [29] Sun G.Y., Chen G., Liu C.T., Chen G.L.: *Innovative processing and property improvement of metallic glass based composites*, Scr. Mater., vol. 55, 2006, s. 375–378.
- [30] Ferry M., Laws K.J., White C., Miskovic D.M., Shamlaye K.F., Xu W., Biletska O.: *Recent developments in ductile bulk metallic glass composites*, MRS Commun., vol. 3, 2013, s. 1–12.
- [31] Hofmann D.C., Suh J.-Y., Wiest A., Duan G., Lind M.-L., Demetriou M.D., Johnson W.L.: *Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility*, Nature, vol. 451, 2008, s. 1085–1089.
- [32] Wu Y., Wang H., Liu X.J., Chen X.H., Hui X.D., Zhang Y., Lu, Z.P.: *Designing bulk metallic glass composites with enhanced formability and plasticity*, J. Mater. Sci. Technol., vol. 30, 2014, s. 566–575.
- [33] Morawiec H.: *Metale z pamięcią kształtu i ich zastosowanie*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2014.
- [34] Liu Z., Li R., Liu G., Song K., Pauly S., Zhang T., Eckert J.: *Pronounced ductility in CuZrAl ternary bulk metallic glass composites with optimized microstructure through melt adjustment*, AIP Adv., vol. 2, 2012, s. 032176-1–032176-8.
- [35] Liu Y.J., Yao H.W., Zhang T.W., Wang Z., Wang Y.S., Qiao J.W., Yang H.J., Wang Z.H.: *Designing ductile CuZr-based metallic glass matrix composites*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 682, 2017, s. 542–549.
- [36] Turnbull D., Cohen M.H.: *Free-volume model of the amorphous phase: Glass transition*, J. Chem. Phys., vol. 34, 1961, s. 120–125.
- [37] Kędzierski Z.: *Przemiany fazowe w układach skondensowanych*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2003.
- [38] Nishiyama N., Horino M., Haruyama O., Inoue A.: *Abrupt change in heat capacity of supercooled Pd-Cu-Ni-P melt during continuous cooling*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 304–306, 2001, s. 683–686.
- [39] Fecht H.J., Johnson W.L.: *Thermodynamic properties and metastability of bulk metallic glasses*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 375–377, 2004, s. 2–8.
- [40] Wang W.H., Dong C., Shek C.H.: *Bulk metallic glasses*, Mater. Sci. Eng. R, vol. 44, 2004, s. 45–90.
- [41] Löffler J.F., Kündig A.A., Dalla Torre F.H.: *Rapid solidification and bulk metallic glasses – processing and properties*, w: Groza J.R., Shackelford J.F., Lavernia E.J., Powers M.T. (eds.), *Materials Processing Handbook*, CRC Press, 2007, s. 17-1–17-44.
- [42] Kędzierski Z., *Stale amorficzne: rzeczywistość czy science fiction*, w: Michta G. (red.), *Inżynieria materiałowa wczoraj, dziś i jutro: konferencja naukowa zorganizowana z okazji 55-lecia Studenckiego Koła Naukowego Metaloznawców: Kraków, maj 2005*, AGH, Kraków, 2005, s. 111–117.

- [43] Inoue A., Takeuchi A.: *Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 375–377, 2004, s. 16–30.
- [44] Turnbull D., Cech R.E.: *Microscopic observation of the solidification of small metal droplets*, J. Appl. Phys., vol. 21, 1950, s. 804–810.
- [45] Basu J., Ranganathan S.: *Bulk metallic glasses: a new class of engineering materials*, Sadhana, vol. 28, 2003, s. 783–798.
- [46] Dey G.K., Savalia R.T., Baburaj E.G., Banerjee S.: *Crystallization of ternary Zr-based glasses - kinetics and microstructure*, J. Mater. Res., vol. 13, 1998, s. 504–517.
- [47] Boucharat N., Rösner H., Perepezko J.H., Wilde G.: *Devitrification of Al-based glass forming alloys*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 375–377, 2004, s. 713–717.
- [48] Löffler J.F.: *Bulk metallic glasses*, Intermetallics, vol. 11, 2003, s. 529–540.
- [49] Schroers J.: *Processing of bulk metallic glass*, Adv. Mater., vol. 22, 2010, s. 1566–1597.
- [50] Conner R.D., Maire R.E., Johnson W.L.: *Effect of oxygen concentration upon the ductility of amorphous $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$* , Mater. Sci. Eng. A, vol. 419, 2006, s. 148–152.
- [51] Gebert A., Eckert J., Schultz L.: *Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ metallic glass*, Acta Mater., vol. 46, 1998, s. 5475–5482.
- [52] Lin X.H., Johnson W.L., Rhim W.K.: *Effect of Oxygen Impurity on Crystallization of an Undercooled Bulk Glass Forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al Alloy*, Mater. Trans. JIM, vol. 38, 1997, s. 473–477.
- [53] Park K.T., Lee T.H., Jo N.C., Nersisyan H.H., Chun B.S., Lee H.H., Lee J.H.: *Purification of nuclear grade Zr scrap as the high purity dense Zr deposits from Zirlo scrap by electrorefining in $LiF-KF-ZrF_4$ molten fluorides*, J. Nucl. Mater., vol. 436, 2013, s. 130–138.
- [54] Jiang F., Wang Z.J., Zhang Z.B., Sun J.: *Formation of Zr-based bulk metallic glasses from low purity materials by scandium addition*, Scr. Mater., vol. 53, 2005, s. 487–491.
- [55] Liu C.T., Chisholm M.F., Miller M.K.: *Oxygen impurity and microalloying effect in a Zr-based bulk metallic glass alloy*, Intermetallics, vol. 10, 2002, s. 1105–1112.
- [56] Keryvin V.: *Oxygen influence on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glasses*, w: Fang C. (ed.), *The World of Bulk Metallic Glasses and Their Composites*, Research Signpost, India, 2008, s. 1–12.
- [57] Kündig A.A., Lepori D., Perry A.J., Rossmann S., Blatter A., Dommann A., Uggowitzer P.J.: *Influence of Low Oxygen Contents and Alloy Refinement on the Glass Forming Ability of $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$* , Mater. Trans., vol. 43, 2002, s. 3206–3210.

- [58] Deng L., Zhou B., Yang H., Jiang X., Jiang B., Zhang X.: *Roles of minor rare-earth elements addition in formation and properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glasses*, J. Alloys Compd., vol. 632, 2015, s. 429–434.
- [59] Wang W.H.: *Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses*, Prog. Mater. Sci., vol. 52, 2007, s. 540–596.
- [60] Lin X.H., Johnson W.L.: *Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses*, J. Appl. Phys., vol. 78, 1995, s. 6514–6519.
- [61] Pauly S.: *Phase formation and mechanical properties of metastable Cu-Zr-based alloys*, Technische Universität Dresden, Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden, 2010 [praca doktorska].
- [62] Pawlik P., Pawlik K., Przybył A.: *Investigation of the cooling rate in the suction casting process*, Rev. Adv. Mater. Sci., vol. 18, 2008, s. 81–84.
- [63] Srivastava R.M., Eckert J., Löser W., Dhindaw B.K., Schultz L.: *Cooling Rate Evaluation for Bulk Amorphous Alloys from Eutectic Microstructures in Casting Processes*, Mater. Trans., vol. 43, 2002, s. 1670–1675.
- [64] Coury F.G., Aliaga L.C.R., Afonso C.R.M., Bolfarini C., Botta Filho W.J., Kiminami C.S.: *Comparative study between two die cast methods for processing Cu-Zr-Al bulk metallic glasses*, J. Mater. Res. Technol., vol. 2, 2013, s. 125–129.
- [65] Ashby M.F., Greer A.L.: *Metallic glasses as structural materials*, Scr. Mater., vol. 54, 2006, s. 321–326.
- [66] Greer A.L.: *Metallic Glasses*, Science, vol. 267, 1995, s. 1947–1953.
- [67] Inoue A.: *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, Acta Mater., vol. 48, 2000, s. 279–306.
- [68] Zhang Z.F., Eckert J., Schultz L.: *Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ bulk metallic glass*, Acta Mater., vol. 51, 2003, s. 1167–1179.
- [69] Huang Y.J., Shen J., Sun J.F.: *Bulk metallic glasses: Smaller is softer*, Appl. Phys. Lett., vol. 90, 2007, s. 1–4.
- [70] Huang Y.J., Shen J., Sun J.F.: *Formation, thermal stability and mechanical properties of $Ti_{42.5}Zr_{7.5}Cu_{40}Ni_5Sn_5$ bulk metallic glass*, Sci. China Ser. G Physics, Mech. Astron., vol. 51, 2008, s. 372–378.
- [71] Bei H., Xie S., George E.P.: *Softening Caused by Profuse Shear Banding in a Bulk Metallic Glass*, Phys. Rev. Lett., vol. 96, 2006, s. 105503-1–105503-4.
- [72] Wu F.F., Zhang Z.F., Mao S.X.: *Compressive properties of bulk metallic glass with small aspect ratio*, J. Mater. Res., vol. 22, 2007, s. 501–507.
- [73] Zhang Z.F., Zhang H., Pan X.F., Das J., Eckert J.: *Effect of aspect ratio on the compressive deformation and fracture behaviour of Zr-based bulk metallic glass*, Philos. Mag. Lett., vol. 85, 2005, s. 513–521.

- [74] Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E.: *Shear bands in metallic glasses*, Mater. Sci. Eng. R, vol. 74, 2013, s. 71–132.
- [75] Han Z., Wu W.F., Li Y., Wei Y.J., Gao H.J.: *An instability index of shear band for plasticity in metallic glasses*, Acta Mater., vol. 57, 2009, s. 1367–1372.
- [76] Zheng W., Huang Y.J., Wang G.Y., Liaw P.K., Shen J.: *Influence of strain rate on compressive deformation behavior of a Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glass at room temperature*, Metall. Mater. Trans. A, vol. 42A, 2011, s. 1491–1498.
- [77] Wang Z., Qiao J.W., Yang H.J., Liaw P.K., Huang C.J., Li L.F.: *Serration Dynamics in a Zr-Based Bulk Metallic Glass*, Metall. Mater. Trans. A, vol. 46A, 2014, s. 2404–2414.
- [78] Golovin Y.I., Ivolgin V.I., Khonik V.A., Kitagawa K., Tyurin A.I.: *Serrated plastic flow during nanoindentation of a bulk metallic glass*, Scr. Mater., vol. 45, 2001, s. 947–952.
- [79] Jiang W.H., Liu F.X., Wang Y.D., Zhang H.F., Choo H., Liaw P.K., *Comparison of mechanical behavior between bulk and ribbon Cu-based metallic glasses*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 430, 2006, s. 350–354.
- [80] Sergueeva A.V., Mara N.A., Kuntz J.D., Lavernia E.J., Mukherjee A.K.: *Shear band formation and ductility in bulk metallic glass*, Philos. Mag., vol. 85, 2005, s. 2671–2687.
- [81] Spaepen F.: *A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses*, Acta Metall., vol. 25, 1977, s. 407–415.
- [82] Egami T.: *Formation and deformation of metallic glasses: Atomistic theory*, Intermetallics, vol. 14, 2006, s. 882–887.
- [83] Van Steenberge N.: *Study of structural changes in Zr-based bulk metallic glasses upon annealing and deformation treatments*, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2008 [praca doktorska].
- [84] Argon A.S.: *Plastic deformation in metallic glasses*, Acta Metall., vol. 27, 1979, s. 47–58.
- [85] Falk M.L., Langer J.S.: *Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids*, Phys. Rev. E, vol. 57, 1998, s. 7192–7205.
- [86] Langer J.S., Pechenik L.: *Dynamics of shear-transformation zones in amorphous plasticity: Energetic constraints in a minimal theory*, Phys. Rev. E, vol. 68, 2003, s. 061507-1–061507-8.
- [87] Langer J.S.: *Shear-transformation-zone theory of deformation in metallic glasses*, Scr. Mater., vol. 54, 2006, s. 375–379.
- [88] Takeuchi S., Edagawa K.: *Atomistic simulation and modeling of localized shear deformation in metallic glasses*, Prog. Mater. Sci., vol. 56, 2011, s. 785–816.
- [89] Chen M., Inoue A., Zhang W., Sakurai T.: *Extraordinary plasticity of ductile bulk metallic glasses*, Phys. Rev. Lett., vol. 96, 2006, s. 245502-1–245502-4.

- [90] Jiang F., Zhang Z.B., He L., Sun J., Zhang H., Zhang Z.F.: *The effect of primary crystallizing phases on mechanical properties of Cu₄₆Zr₄₇Al₇ bulk metallic glass composites*, J. Mater. Res., vol. 21, 2006, s. 2638–2645.
- [91] Qiang J.B., Zhang W., Xie G.Q., Inoue A.: *Unusual room temperature ductility of a Zr-based bulk metallic glass containing nanoparticles*, Appl. Phys. Lett., vol. 90, 2007, s. 231907-1–231907-3.
- [92] Hajlaoui K., Doisneau B., Yavari A.R., Bottav, Zhang W., Vaughan G., Kvik Å., Inoue A., Greer A.L.: *Unusual room temperature ductility of glassy copper-zirconium caused by nanoparticle dispersions that grow during shear*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 449–451, 2007, s. 105–110.
- [93] Zhang L., Jiang F., Zhang D., He L., Sun J., Fan J., Zhang Z.: *In-situ precipitated nanocrystal beneficial to enhanced plasticity of Cu-Zr based bulk metallic glasses*, Adv. Eng. Mater., vol. 10, 2008, s. 943–950.
- [94] Das J., Tang M.B., Kim K.B., Theissmann R., Baier F., Wang W.H., Eckert J.: *“Work-hardenable” ductile bulk metallic glass*, Phys. Rev. Lett., vol. 94, 2005, s. 1–4.
- [95] Pan J., Chan K.C., Chen Q., Liu L.: *Enhanced plasticity by introducing icosahedral medium-range order in ZrCuNiAl metallic glass*, Intermetallics, vol. 24, 2012, s. 79–83.
- [96] Zbroszczyk J.: *Amorficzne i nanokrystaliczne stopy żelaza*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2007.
- [97] Babilas R.: *Badania i modelowanie struktury amorficznej wybranych szkielek metalicznych typu metal-niemetale oraz metal-metale*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
- [98] Zhu Z.W., Gu L., Xie G.Q., Zhang W., Inoue A., Zhang H.F., Hu Z.Q.: *Relation between icosahedral short-range ordering and plastic deformation in Zr-Nb-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses*, Acta Mater., vol. 59, 2011, s. 2814–2822.
- [99] Chang H.J., Oh H.S., Lee J.I., Park E.S.: *Structural signature and size-dependent mechanical response of frozen-in icosahedral phase in bulk metallic glasses*, Mater. Des., vol. 138, 2018, s. 129–139.
- [100] Zhou W., Hu J., Weng W., Gao L., Xu G.: *Enhancement of plasticity in Zr-Cu-Ni-Al-Ti bulk metallic glass by heterogeneous microstructure*, J. Non-Cryst. Solids, vol. 481, 2018, s. 530–536.
- [101] Zhu Z.W., Zheng S.J., Zhang H.F., Ding B.Z., Hu Z.Q., Liaw P.K., Wang Y.D., Ren Y.: *Plasticity of bulk metallic glasses improved by controlling the solidification condition*, J. Mater. Res., vol. 23, 2008, s. 941–948.
- [102] Yu P., Bai H.Y.: *Poisson’s ratio and plasticity in CuZrAl bulk metallic glasses*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 485, 2008, s. 1–4.

- [103] Lewandowski J.J., Wang W.H., Greer A.L.: *Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses*, Philos. Mag. Lett., vol. 85, 2005, s. 77–87.
- [104] Eckert J., Das J., Pauly S., Duhamel C.: *Processing Routes, Microstructure and Mechanical Properties of Metallic Glasses and their Composites*, Adv. Eng. Mater., vol. 9, 2007, s. 443–453.
- [105] Bian Z., Chen G.L., He G., Hui X.D.: *Microstructure and ductile-brittle transition of as-cast Zr-based bulk glass alloys under compressive testing*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 316, 2001, s. 135–144.
- [106] Kozieł T.: *Amorfizacja stopów z zakresem niemieszalności w stanie ciekłym*, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Kraków, 2009 [praca doktorska].
- [107] Kozieł T., Kędzierski Z., Zielińska-Lipiec A., Ziewiec K.: *The microstructure of liquid immiscible Fe-Cu-based in situ formed amorphous/crystalline composite*, Scr. Mater., vol. 54, 2006, s. 1991–1995.
- [108] Ziewiec K., Bryła, Błachowski A., Ruebenbauer K., Prusik K., Kaç S., Kozieł T.: *Properties and microstructure of the (Fe, Ni)-Cu-(P, Si, B) melt-spun alloys*, J. Microsc., vol. 237, 2010, s. 232–236.
- [109] Nagase T., Yokoyama A., Umakoshi Y.: *Multi-scale crystalline Cu globule dispersed Fe-based metallic glass formation by multi-step liquid phase separation*, J. Alloys Compd., vol. 494, 2010, s. 295–300.
- [110] He J., Li H., Yang B., Zhao J., Zhang H., Hu Z.: *Liquid phase separation and microstructure characterization in a designed Al-based amorphous matrix composite with spherical crystalline particles*, J. Alloys Compd., vol. 489, 2010, s. 535–540.
- [111] Kozieł T., Latuch J., Kaç S., S. Kaç, *Structure of melt-spun Fe-Cu-Si-B-Nb alloy*, J. Alloys Compd., vol. 586, 2014, s. S121–S125.
- [112] Nagase T., Suzuki M., Tanaka T.: *Formation of amorphous phase with crystalline globules in Fe-Cu-Nb-B immiscible alloys*, J. Alloys Compd., vol. 619, 2015, s. 267–274.
- [113] Arias D., Ablata J.P.: *Cu-Zr (Copper-Zirconium)*, Bull. Alloy Phase Diagr., vol. 11, 1990, s. 452–459.
- [114] Wang W.H., Lewandowski J.J., Greer A.L.: *Understanding the glass-forming ability of Cu₅₀Zr₅₀ alloys in terms of a metastable eutectic*, J. Mater. Res., vol. 20, 2005, s. 2307–2313.
- [115] Kalay I.: *Devitrification kinetics and phase selection mechanisms in Cu-Zr metallic glasses*, Iowa State University, Ames, 2010 [praca doktorska].
- [116] Kang D.-H., Zhang H., Yoo H., Lee H.W., Lee S., Lee G.W., Lou H., Wang X., Cao Q., Zhang D., Jiang J.: *Interfacial free energy controlling glass-forming ability of Cu-Zr alloys*, Sci. Rep., vol. 4, 2014, s. 1–5.

- [117] Kwon O.J., Kim Y.C., Kim K.B., Lee Y.K., Fleury E.: *Formation of amorphous phase in the binary Cu-Zr alloy system*, Met. Mater. Int., vol. 12, 2006, s. 207–212.
- [118] Cui X., Zu F.Q., Wang Z.Z., Huang Z.Y., Li X.Y., Wang L.F.: *Study of the reversible intermetallic phase: B2-type CuZr*, Intermetallics, vol. 36, 2013, s. 21–24.
- [119] Greer A.L.: *Confusion by design*, Nature, vol. 366, 1993, s. 303–304.
- [120] Inoue A., Zhang, W., Zhang, T., Kurosaka K.: *Thermal and mechanical properties of Cu-based Cu-Zr-Ti bulk glassy alloys*, Mater. Trans., vol. 42, 2011, s. 1149–1151.
- [121] Zhang Q.S., Zhang H.F., Deng Y.F., Ding B.Z., Hu Z.Q.: *Bulk metallic glass formation of Cu-Zr-Ti-Sn alloys*, Scr. Mater., vol. 49, 2003, s. 273–278.
- [122] Gebert A., Gostin F., Kühn U., Schultz L.: *Corrosion of a Zr-based bulk metallic glass with different surface finishing states*, ECS Trans., vol. 16, 2009, s. 1–7.
- [123] Cheung T.L., Shek C.H.: *Thermal and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glasses*, J. Alloys Compd., vol. 434–435, 2007, s. 71–74.
- [124] Yokoyama Y., Yamasaki T., Liaw P.K., Buchanan R.A., Inoue A.: *Glass-structure changes in tilt-cast Zr-Cu-Al glassy alloys*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 448–451, 2007, s. 621–626.
- [125] Xu D., Duan G., Johnson W.L.: *Unusual glass-forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper*, Phys. Rev. Lett., vol. 92, 2004, s. 245504-1–245504-4.
- [126] Xu H.W., Du Y.L., Deng Y.: *Effects of Y addition on structural and mechanical properties of CuZrAl bulk metallic glass*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, vol. 22, 2012, s. 842–846.
- [127] Luo J., Duan H., Ma C., Pang S., Zhang T.: *Effects of yttrium and erbium additions on glass-forming ability and mechanical properties of bulk glassy Zr-Al-Ni-Cu alloys*, Mater. Trans., vol. 47, 2006, s. 450–453.
- [128] Raghavan V.: *Al-Cu-Zr (Aluminum-Copper-Zirconium)*, J. Phase Equilib. Diff., vol. 32, 2011, s. 452–454.
- [129] Bo H., Wang J., Jin S., Qi H.Y., Yuan X.L., Liu L.B., Jin Z.P.: *Thermodynamic analysis of the Al-Cu-Zr bulk metallic glass system*, Intermetallics, vol. 18, 2010, s. 2322–2327.
- [130] Pauly S., Liu G., Wang G., Kühn U., Mattern N., Eckert J.: *Microstructural heterogeneities governing the deformation of $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ bulk metallic glass composites*, Acta Mater., vol. 57, 2009, s. 5445–5453.
- [131] Pauly S., Das J., Duhamel C., Eckert J.: *Martensite formation in a ductile $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ bulk metallic glass composite*, Adv. Eng. Mater., vol. 9, 2007, s. 487–491.

- [132] Pauly S., Liu G., Wang G., Das J., Kim K.B., Kühn U., Kim D.H., Eckert J.: *Modeling deformation behavior of Cu-Zr-Al bulk metallic glass matrix composites*, Appl. Phys. Lett., vol. 95, 2009, s. 101906-1–101906-3.
- [133] Song K.K., Pauly S., Zhang Y., Gargarella P., Li R., Barekar N.S., Kühn U., Stoica M., Eckert J.: *Strategy for pinpointing the formation of B2 CuZr in metastable CuZr-based shape memory alloys*, Acta Mater., vol. 59, 2011, s. 6620–6630.
- [134] Wu Y., Wang H., Wu H.H., Zhang Z.Y., Hui X.D., Chen G.L., Ma D., Wang X.L., Lu Z.P.: *Formation of Cu-Zr-Al bulk metallic glass composites with improved tensile properties*, Acta Mater., vol. 59, 2011, s. 2928–2936.
- [135] Song K.K., Pauly S., Zhang Y., Li R., Gorantla S., Narayanan N., Kühn U., Gemming T., Eckert J.: *Triple yielding and deformation mechanisms in metastable Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ composites*, Acta Mater., vol. 60, 2012, s. 6000–6012.
- [136] Kuo C.N., Huang J.C., Li J.B., Jang J.S.C., Lin C.H., Nieh T.G.: *Effects of B2 precipitate size on transformation-induced plasticity of Cu-Zr-Al glassy alloys*, J. Alloys Compd., vol. 590, 2014, s. 453–458.
- [137] Wei R., Yang S., Chang Y., Li Y.F., Zhang C.J., He L.: *Mechanical property degradation of a CuZr-based bulk metallic glass composite induced by sub-T_g annealing*, Mater. Des., vol. 56, 2014, s. 128–138.
- [138] Wei R., Wang X.L., Yang S., Jiang F., He L.: *Formation of CuZr-based bulk metallic glass composites containing nanometer-scale B2-CuZr phase through sub-T_g annealing*, J. Alloys Compd., vol. 617, 2014, s. 699–706.
- [139] Liu Z.Q., Liu G., Qu R.T., Zhang Z.F., Wu S.J., Zhang T.: *Microstructural percolation assisted breakthrough of trade-off between strength and ductility in CuZr-based metallic glass composites*, Sci. Rep., vol. 4, 2014, s. 1–6.
- [140] Kaban I., Jóvári P., Escher B., Tran D.T., Svensson G., Webb M.A., Regier T.Z., Kokotin V., Beuneu B., Gemming T., Eckert J.: *Atomic structure and formation of CuZrAl bulk metallic glasses and composites*, Acta Mater., vol. 100, 2015, s. 369–376.
- [141] Song K.K., Pauly S., Zhang Y., Sun B.A., He J., Ma G.Z., Kühn U., Eckert J.: *Thermal stability and mechanical properties of Cu₄₆Zr₄₆Ag₈ bulk metallic glass and its composites*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 559, 2013, s. 711–718.
- [142] Wu D., Song K., Cao C., Li R., Wang G., Wu Y., Wan F., Ding F., Shi Y., Bai X., Kaban I., Eckert J.: *Deformation-Induced Martensitic Transformation in Cu-Zr-Zn Bulk Metallic Glass Composites*, Metals, vol. 5, 2015, s. 2134–2147.
- [143] Escher B., Kühn U., Eckert J., Rentenberger C., Pauly S.: *Influence of Ag and Co additions on glass-forming ability, thermal and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glasses*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 673, 2016, s. 90–98.

- [144] Zhou W., Hou J., Weng W.: *Microstructure, thermal stability and mechanical properties of Zr-Cu-Al-Sn bulk metallic glass*, J. Non-Cryst. Solids, vol. 429, 2015, s. 208–212.
- [145] González S.: *Role of minor additions on metallic glasses and composites*, J. Mater. Res., vol. 31, 2016, s. 76–87.
- [146] Xia C., Xing L., Long W.Y., Li Z.Y., Li Y.: *Calculation of crystallization start line for $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$ bulk metallic glass at a high heating and cooling rate*, J. Alloys Compd., vol. 484, 2009, s. 698–701.
- [147] Xu H.W., Du Y.L., Cheng J.L., Chen G.: *Crystallization of $Cu_{45}Zr_{48}Al_7$ bulk metallic glass*, Mater. Sci. Forum, vol. 675–677, 2011, s. 205–208.
- [148] Du Y.L., Xu H.W., Chen G., Deng Y.: *Structural and mechanical properties of a Cu-based bulk metallic glass with two oxygen levels*, Intermetallics, vol. 30, 2012, s. 90–93.
- [149] Wu Y., Xiao Y., Chen G., Liu C.T., Lu Z.: *Bulk metallic glass composites with transformation-mediated work-hardening and ductility*, Adv. Mater., vol. 22, 2010, s. 2770–2773.
- [150] Kozachkov H., Kolodziejska J., Johnson W.L., Hofmann D.C.: *Effect of cooling rate on the volume fraction of B2 phases in a CuZrAlCo metallic glass matrix composite*, Intermetallics, vol. 39, 2013, s. 89–93.
- [151] Zhou D.Q., Wu Y., Wang H., Hui X.D., Liu X.J., Lu Z.P.: *Alloying effects on mechanical properties of the Cu-Zr-Al bulk metallic glass composites*, Comput. Mater. Sci., vol. 79, 2013, s. 187–192.
- [152] Pauly S., Das J., Bednarcik J., Mattern N., Kim K.B., Kim D.H., Eckert J.: *Deformation-induced martensitic transformation in Cu-Zr-(Al,Ti) bulk metallic glass composites*, Scr. Mater., vol. 60, 2009, s. 431–434.
- [153] Chung T.-M., Jian S.-R., Hsieh P.-J.: *The effect of Ag addition on the enhancement of the thermal and mechanical properties of CuZrAl bulk metallic glasses*, Metals, vol. 6, 2016, s. 216-1–216-10.
- [154] Wu F.-F., Chan K.C., Jiang S.-S., Chen S.-H., Wang G.: *Bulk metallic glass composite with good tensile ductility, high strength and large elastic strain limit*, Sci. Rep., vol. 4, 2014, s. 1–6.
- [155] Jiang S.S., Huang Y.J., Wu F.F., Xue P., Sun J.F.: *A CuZr-based bulk metallic glass composite with excellent mechanical properties by optimizing microstructure*, J. Non-Cryst. Solids, vol. 483, 2018, s. 94–98.
- [156] Liu J., Zhang H., Fu H., Hu Z.-Q., Yuan X.: *In situ spherical B2 CuZr phase reinforced ZrCuNiAlNb bulk metallic glass matrix composite*, J. Mater. Res., vol. 25, 2011, s. 1159–1163.

- [157] Song K.K., Pauly S., Sun B.A., Zhang Y., Tan J., Kühn U., Stoica M., Eckert J.: *Formation of Cu-Zr-Al-Er bulk metallic glass composites with enhanced deformability*, Intermetallics, vol. 30, 2012, s. 132–138.
- [159] Ziółkowski A.: *Pseudospężystość stopów z pamięcią kształtu: badania doświadczalne i opis teoretyczny*, Prace PPT, 6/2006, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 2006.
- [160] Wang D., Mu J., Chen Y., Qi Y., Wu W., Wang Y., Xu H., Zhang H., An K.: *A study of stress-induced phase transformation and micromechanical behavior of CuZr-based alloy by in-situ neutron diffraction*, J. Alloys Compd., vol. 696, 2017, s. 1096–1104.
- [161] Seo J.W., Schryvers D.: *TEM investigation of the microstructure and defects of CuZr martensite. Part I: Morphology and twin systems*, Acta Mater., vol. 46, 1998, s. 1165–1175.
- [162] Sun B.A., Song K.K., Pauly S., Gargarella P., Yi J., Wang G., Liu C.T., Eckert J., Yang Y.: *Transformation-mediated plasticity in CuZr based metallic glass composites: A quantitative mechanistic understanding*, Int. J. Plast., vol. 85, 2016, s. 34–51.
- [163] Song K.K., Pauly S., Zhang Y., Li R., Gorantla S., Narayanan N., Kühn U., Gemming T., Eckert J.: *Triple yielding and deformation mechanisms in metastable Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ composites*, Acta Mater., vol. 60, 2012, s. 6000–6012.
- [164] Koval Y.N., Firstov G.S., Kotko A.V.: *Martensitic transformation and shape memory effect in ZrCu intermetallic compound*, Scr. Metall. Mater., vol. 27, 1992, s. 1611–1616.
- [165] Qiao J.W., Sun A.C., Huang E.W., Zhang Y., Liaw P.K., Chuang C.P.: *Tensile deformation micromechanisms for bulk metallic glass matrix composites: From work-hardening to softening*, Acta Mater., vol. 59, 2011, s. 4126–4137.
- [166] Cui J., Li J., Wang J., Kou H.: *Deformation behaviors of a Ti-based bulk metallic glass composite in the dendrite softening region*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 653, 2016, s. 1–7.
- [167] Wei R., Yang S., Zhang C.J., He L.: *Strain rate dependence of mechanical behavior in a CuZr-based bulk metallic glass composite containing B2-CuZr phase*, Mater. Sci. Eng. A, vol. 606, 2014, s. 268–275.
- [168] Kozieł T., Cios G., Latuch J., Pajor, Bała P.: *Unusual solidification behavior of the suction-cast Cu-Zr-Al-Y alloy doped with Fe*, Metall. Mater. Trans. A, vol. 48A, 2017, s. 1528–1533.
- [169] Yu P., Bai H.Y., Tang M.B., Wang W.L.: *Excellent glass-forming ability in simple Cu₅₀Zr₅₀-based alloys*, J. Non-Cryst. Solids, vol. 351, 2005, s. 1328–1332.

- [170] Jiang Q.K., Nie X.P., Li Y.G., Jin Y., Chang Z.Y., Huang X.M., Jiang J.Z.: *Ni-free Zr-based bulk metallic glasses with critical diameter above 20 mm*, J. Alloys Compd., vol. 443, 2007, s. 191–194.
- [171] Li H.F., Zheng Y.F., Xu F., Jiang J.Z.: *In vitro investigation of novel Ni free Zr-based bulk metallic glasses as potential biomaterials*, Mater. Lett., vol. 75, 2012, s. 74–76.
- [172] Guo S., Hu Q., Ng C., Liu C.T.: *More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase*, Intermetallics, vol. 41, 2013, s. 96–103.
- [173] Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P.: *Microstructures and properties of high-entropy alloys*, Prog. Mater. Sci., vol. 61, 2014, s. 1–93.
- [174] Karma A., Plapp M.: *New insights into the morphological stability of eutectic and peritectic coupled growth*, JOM, vol. 56, 2004, s. 28–32.
- [175] Kozieł T.: *Estimation of cooling rates in suction casting and copper-mould casting processes*, Arch. Metall. Mater., vol. 60, 2015, s. 767–771.
- [176] Tasak E.: *Metalurgia spawania*, Wydawnictwo JAK, Kraków, 2008.
- [177] Lima M., Kurz W.: *Massive transformation and absolute stability*, Metall. Mater. Trans. A, vol. 33A, 2002, s. 2337–2345.
- [178] Jacot A., Sumida M., Kurz W.: *Solute trapping-free massive transformation at absolute stability*, Acta Mater., vol. 59, 2011, s. 1716–1724.
- [179] Yokoyama Y., Shinohara T., Fukaura K., Inoue A.: *Characterization of Crystalline Inclusions in Cast Bulk Zr-Cu-Ni-Al Glassy Alloy*, Mater. Trans., vol. 45, 2004, s. 1819–1823.
- [180] Sun B.A., Wang W.H.: *The fracture of bulk metallic glasses*, Prog. Mater. Sci., vol. 74, 2015, s. 211–307.
- [181] Dubach A., Dalla Torre F.H., Löffler J.F.: *Constitutive model for inhomogeneous flow in bulk metallic glasses*, Acta Mater., vol. 57, 2009, s. 881–892.
- [182] Pang S., Liu Y., Li H., Sun L., Li Y., Zhang T.: *New Ti-based Ti-Cu-Zr-Fe-Sn-Si-Ag bulk metallic glass for biomedical applications*, J. Alloys Compd., vol. 625, 2015, s. 323–327.
- [183] Qiu F., Shan L.-Y., Bao J.-M., Chu J.-G., He Y., Jiang Q.-C.L.: *Deformation induced martensitic transformation and strong workhardening behaviours in nanostructured Zr-Cu-Al alloys*, Mater. Sci. Tech., vol. 32, 2016, s. 57–62.

