

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

Wydział Mechaniczny Technologiczny

Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

PRACA DOKTORSKA

*Projektowanie składu chemicznego stopów aluminium o strukturze amorficznej,
nanokrystalicznej i kwazikrystalicznej w oparciu o obliczenia termodynamiczne*

mgr inż. Katarzyna Młynarek-Żak

Dyscyplina: Inżynieria Materiałowa

Promotor:

dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ

Gliwice 2023



NARODOWE CENTRUM NAUKI

*Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr 2018/29/B/ST8/02264
finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki*

W pierwszej kolejności, słowa podziękowania kieruję do Pana Dr hab. inż. Rafała Babilasa, Prof. PŚ, promotora mojej pracy doktorskiej.

Dziękuję za opiekę naukową oraz wsparcie merytoryczne, które przyczyniło się do powstania tej pracy.

Dziękuję Panu Dr hab. Tomaszowi Czepe, Prof. PAN oraz Pani Dr hab. inż. Annie Sypień, Prof. PAN za możliwość realizacji stażu w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie oraz cenne dyskusje.

Dziękuję Pracownikom Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej za cenne dyskusje oraz miłą atmosferę podczas realizacji badań do pracy doktorskiej.

*Szczególne podziękowania kieruję do **mojego Męża Jakuba**, któremu tę pracę dedykuję.*

Spis treści

Symbole i oznaczenia	6
1. Wstęp	10
2. Przegląd piśmiennictwa	15
2.1. Stopy aluminium jako materiały konstrukcyjne przyszłości	15
2.1.1. Charakterystyka amorficznych stopów na bazie aluminium.....	22
2.1.2. Wytwarzanie i własności nanokrystalicznych stopów aluminium.....	30
2.1.3. Struktura i własności stopów aluminium o złożonej strukturze faz międzymetalicznych i kwazikryształów	36
2.2. Wpływ dodatków stopowych w stopach aluminium na własności fizykochemiczne	45
2.3. Parametry termodynamiczne jako narzędzie projektowania nowoczesnych stopów aluminium	48
2.4. Charakterystyka technologii szybkiego krzepnięcia	54
2.5. Podsumowanie przeglądu literatury	61
3. Część badawcza.....	63
3.1. Teza.....	63
3.2. Cele pracy.....	63
3.3. Wybór składów chemicznych stopów do badań w oparciu o analizę termodynamiczną oraz ich otrzymywanie.....	65
3.4. Metody badawcze	68
3.5. Omówienie wyników badań stopów $Al_{65}(Cu,Ni,Zr,Cr)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cu,Ni,Zr,Cr)_{24}Fe_5$ wraz z dyskusją	73
3.5.1. Dyfrakcja rentgenowska.....	73
3.5.2. Dyfrakcja neutronowa.....	78
3.5.3. Analiza mikrostruktury z zastosowaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej	79
3.5.4. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	85

3.5.5. Spektroskopia Mössbauera oraz magnetometria wibracyjna	91
3.5.6. Skaningowa kalorymetria różnicowa.....	99
3.5.7. Badania elektrochemiczne odporności na korozję	102
3.5.8. Pomiary twardości	111
3.5.9. Badania tribologiczne metodą pin-on-disc.....	115
3.6. Omówienie wyników badań stopów $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$, $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ wraz z dyskusją.....	121
3.6.1. Dyfrakcja rentgenowska.....	121
3.6.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa	126
3.6.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	128
3.6.5. Skaningowa kalorymetria różnicowa.....	135
3.6.6. Badania elektrochemiczne odporności na korozję	139
3.7. Weryfikacja parametrów termodynamicznych wraz z dyskusją.....	143
4. Wnioski.....	149
Literatura.....	152
Streszczenie.....	176
Abstract.....	178
Wykaz dorobku	180

Symbole i oznaczenia

Skróty

BMG- masywne szkła metaliczne (ang. *bulk metallic glasses*)

BSE- elektrony wstecznie rozproszone (ang. *backscattered electrons*)

CMAs- złożone stopy metali (ang. *complex metallic alloys*)

CPE- element stałofazowy (ang. *constant phase element*)

CVD- chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *chemical vapour deposition*)

DPN- jednostka skali twardości (ang. *diamond pyramid number*)

DSC- różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. *differential scanning calorimetry*)

DTA- różnicowa analiza termiczna (ang. *differential thermal analysis*)

ECAP- wyciskanie przez kanał kątowy (ang. *equal channel angular pressing*)

EDS- spektroskopia dyspersji energii (ang. *energy dispersive X-ray spectroscopy*)

EIS- spektroskopia impedancyjna (ang. *electrochemical impedance spectroscopy*)

EOL-RIR- główny wskaźnik recyklingu odpadów wycofanych z eksploatacji (ang. *end-of-life recycling input rate*)

EOL-RR- uzupełniający wskaźnik recyklingu produktów wycofanych z eksploatacji (ang. *end-of-life recycling rate*)

fcc- struktura regularna ściennie centrowana (ang. *face centered cubic*)

FIB- zogniskowana wiązka jonów (ang. *focused ion beam*)

FFT- szybka transformacja Fouriera (ang. *fast Fourier transform*)

GFA- zdolność do zeszklenia (ang. *glass forming ability*)

HEAs- stopy o wysokiej entropii (ang. *high entropy alloys*)

HEBM- wysokoenergetyczne rozdrabnianie (ang. *high-energy ball milling*)

HPDC- odlewanie wysokociśnieniowe (ang. *high-pressure die casting*)

Katarzyna Młynarek-Żak

HRTEM- wysokorozdzielcza mikroskopia transmisyjna (ang. *high resolution transmission electron microscopy*)

HV- twardość Vickersa (ang. *Vickers hardness*)

MA- mechaniczna synteza (ang. *mechanical alloying*)

MGF/MMG- ograniczona zdolność do zeszklenia (ang. *marginal glass formers* lub *marginal metallic glasses*)

MS- odlewanie ciągle na wirujący bęben (ang. *melt-spinning*)

ND- dyfrakcja neutronów (ang. *neutron diffraction*)

NEK- nasycona elektroda kalomelowa

PVD- fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. *physical vapour deposition*)

QCs- kwazikryształy (ang. *quasicrystals*)

REEs- metale ziem rzadkich (ang. *rare-earth elements*)

RS- szybkie krzepnięcie/chłodzenie (ang. *rapid solidification*)

SAED- dyfrakcja elektronów z wybranego obszaru (ang. *selected area electron diffraction*)

SCAPs- fazy o złożonej strukturze (ang. *structurally complex alloy phases*)

SEM- skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscopy*)

SKPFM- skaningowa mikroskopia sił z sondą Kelwina (ang. *scanning Kelvin probe force microscopy*)

SLS- selektywne spiekanie laserowe (ang. *selective laser sintering*)

TEM- transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *transmission electron microscopy*)

TMs- metale przejściowe (ang. *transition metals*)

VSM- magnetometr wibracyjny (ang. *vibrating sample magnetometer*)

XRD- dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (ang. *X-ray diffraction*)

Katarzyna Młynarek-Żak

Parametry termodynamiczne

ΔS^{config} - entropia konfiguracyjna

ΔS^{mis} - entropia niedopasowania

ΔS^{sum} - suma entropii (ΔS^{config} , ΔS^{mis})

ΔH^{comp} - entalpia formowania związków międzymetalicznych

ΔH^{amorf} - entalpia formowania fazy amorficznej

ΔH^{ss} - entalpia formowania roztworu stałego

ΔG^{comp} - energia swobodna Gibbsa formowania związków międzymetalicznych

ΔG^{amorf} - energia swobodna Gibbsa formowania fazy amorficznej

ΔG^{ss} - energia swobodna Gibbsa formowania roztworu stałego

Wielkości fizyczne

A - udział dubletu w widmie mössbauerowskim

$c_{i,j}$ - stężenie pierwiastka chemicznego „i” oraz „j”

$d_{i,j}$ - średnica atomowa pierwiastka chemicznego „i” oraz „j”

E_{corr} - potencjał korozyjny

E_{OCP} - potencjał obwodu otwartego

E_{pit} - potencjał powstawania wżerów

f - częstotliwość

FWHM- pełna szerokość w połowie maksimum widm mössbauerowskich

H_c - pole koercji

I_s - przesunięcie izometryczne

j_{corr} - gęstość prądu korozyjnego

M_s - magnetyzacja nasycenia

Katarzyna Młynarek-Żak

M_r - remanencja magnetyczna

Q_s - rozszczepienie kwadrupolowe

R - stała gazowa

R_f - opór warstwy pasywnej

R_p - opór polaryzacyjny

R_s - opór elektrolitu

T_n - średnia wartość temperatury topnienia

$T_{m,i}$ - temperatura topnienia czystego pierwiastka „i”

T_m - temperatura początku topnienia

T_p - temperatura piksu krystalizacji

T_x - temperatura początku krystalizacji

v_{corr} - szybkość korozji

$|Z|$ - moduł impedancji

Z_{im} - impedancja urojona

Z_{re} - impedancja rzeczywista

β_a - współczynnik Tafela reakcji anodowej

β_c - współczynnik Tafela reakcji katodowej

ϵ_f - odkształcenie przy rozciąganiu

ξ - frakcja upakowania (0,64 dla gęstego upakowania losowego)

σ_f - naprężenie zrywające

ϕ - kąt fazowy

μ - współczynnik tarcia

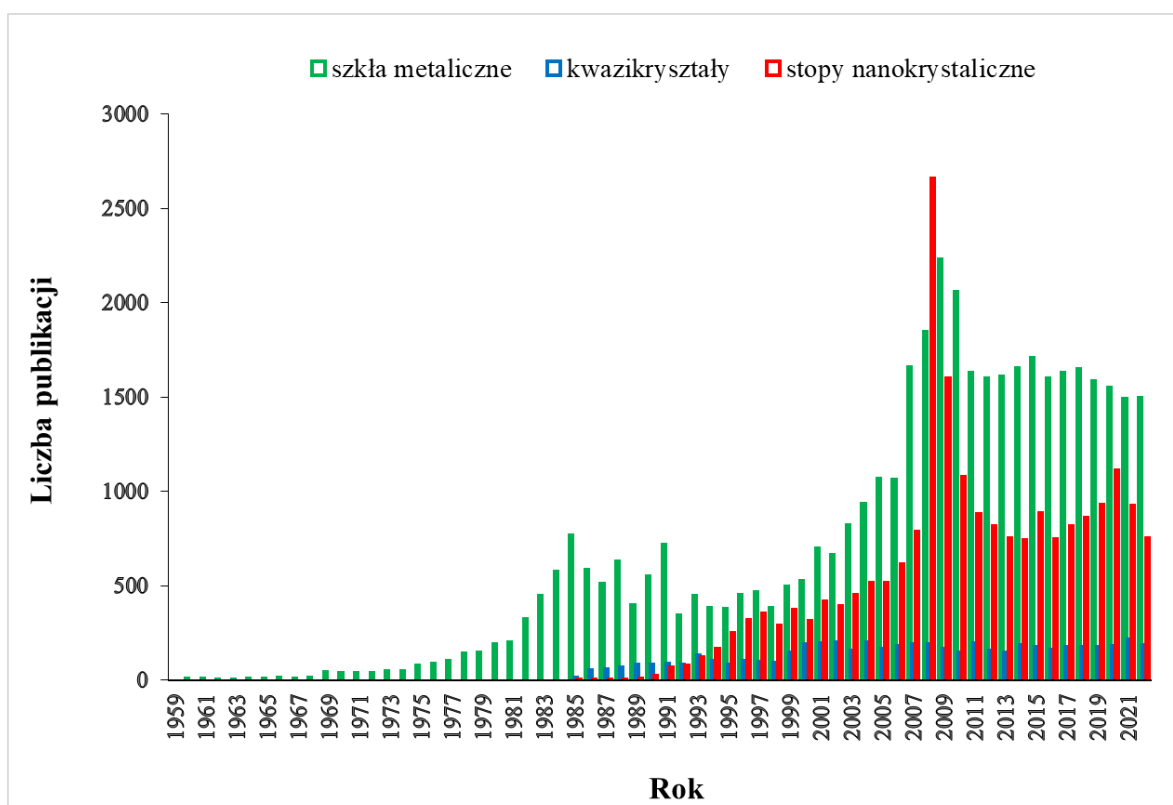
1. Wstęp

Dynamiczny rozwój sektorów przemysłowych stwarza zapotrzebowanie na wysokiej jakości, zaawansowane stopy aluminium jako materiały konstrukcyjne [1]. Zastosowanie ich obejmuje zarówno elementy budowy samolotów, samochodów, pojazdów opancerzonych, maszyn, statków morskich, okrętów podwodnych, jak również części budynków, mostów, autostrad, sprzętu sportowego oraz wielu innych przedmiotów codziennego użytku [2]. Szczególnym wyzwaniem dla współczesnej inżynierii materiałowej są aspekty ekologiczne związane z ograniczeniami zasobów surowców naturalnych [1]. Dlatego stopy aluminium ze względu na małą gęstość wraz z obniżeniem masy wytworzonych z nich konstrukcji, zapewniają niższe zużycie energii. Szacuje się, że zastąpienie stali aluminium może skutkować zmniejszeniem masy elementów budowy statków morskich do 65% [3]. Zastosowanie konwencjonalnych stopów aluminium z ich mechanizmami wzmacniającymi (np. przez utwardzanie wydzieleniowe, umocnienie przez zgniot, wzmocnienie włóknami) jest ograniczone ze względu na stosunkowo małą wytrzymałość w odniesieniu do zaawansowanych zastosowań konstrukcyjnych [4]. Górna granica wytrzymałości na rozciąganie stopów na bazie aluminium z zastosowaniem klasycznych mechanizmów wzmacniających tj. utwardzania wydzieleniowego wynosi około 600 MPa [5]. Konieczne jest zatem opracowanie materiałów, których własności będą sprzyjały długotrwałemu oraz bezpiecznemu funkcjonowaniu elementów konstrukcyjnych. Głównym obszarem zastosowania lekkich stopów metali, szczególnie na bazie aluminium, jest przemysł lotniczy, w którym wymagana jest duża wytrzymałość i mała gęstość [4].

W celu poprawy własności klasycznych stopów metali, w drugiej połowie XX wieku opracowano nowatorskie technologie polegające na doprowadzeniu materiału do stanu nierównowagowego [6]. Technologie szybkiego krzepnięcia ze stanu ciekłego wraz z odpowiednim doбором składu chemicznego stopów aluminium, pozwalają otrzymać materiały metalowe o unikatowych strukturach o odmiennych własnościach w porównaniu do konwencjonalnej, uporządkowanej struktury krystalicznej [4,7,8]. Możliwe jest wytwarzanie stopów na bazie aluminium o strukturze amorficznej, nanostrukturalnej, częściowo skryształizowanych cząstek w osnowie amorficznej, kwazikryształów w osnowie aluminium [4,9]. Badacze obserwują również możliwość powstawania struktur nanokwazikrystalicznych na bazie aluminium, które opisywane są jako nowoczesne, lekkie stopy o dobrych własnościach

Katarzyna Młynarek-Żak

w szerokim zakresie temperatur [10]. Zainteresowanie technologiami szybkiego krzepnięcia metali ze stanu ciekłego (ang. *rapid solidification*, RS) w latach 1998-2022 według bazy Science Direct [11] ciągle się zwiększa. Liczba publikacji związanych z RS w 2022 roku (13 844) była ponad ośmiokrotnie razy większa w porównaniu z 1998 rokiem (1 630). Aczkolwiek, według bazy Scopus [12] największa ilość prac na temat technologii szybkiego krzepnięcia została opublikowana w 2009 roku (1 000). Zainteresowanie naukowców zastosowaniem RS w wytwarzaniu stopów aluminium utrzymuje się na stałym poziomie na przestrzeni lat 1996-2022, zarówno według bazy Science Direct i Scopus [11,12]. Oprócz aspektów technologicznych, badacze zwracają sporą uwagę zagadnieniom strukturalnym stopów aluminium. Na rysunku 1 przedstawiono dane zaczerpnięte z bazy Scopus dotyczące liczby publikacji poświęconych stopom aluminium o strukturze amorficznej (*szkło metaliczne*, wyszukiwana fraza: ang. *metallic glass*), nanokrystalicznej (wyszukiwana fraza: ang. *nanocrystalline alloy*) oraz kwazikrystalicznej (wyszukiwana fraza: ang. *quasicrystal*).



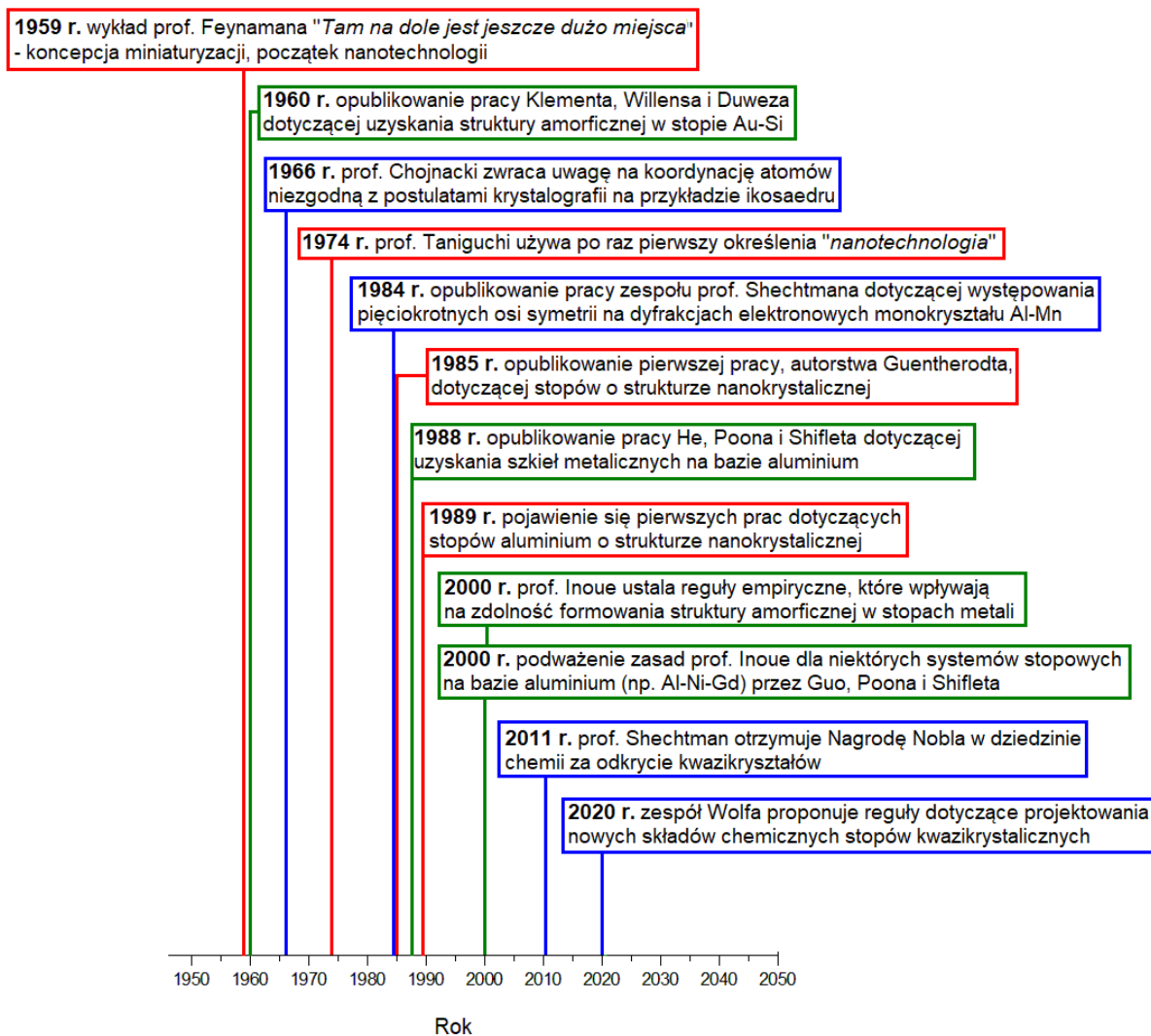
Rysunek 1. Liczba publikacji dotyczących szkieł metalicznych, kwazikryształów oraz stopów nanokrystalicznych na przestrzeni lat 1959-2022, źródło: Scopus, wyszukiwane frazy: *metallic glass*, *quasicrystal*, *nanocrystalline alloy*, dane z dnia 27.02.2023r. [12]

Największa liczba publikacji do 2022 roku została poświęcona szkłom metalicznym (42 976), następnie stopom o strukturze nanokrystalicznej (21 656), natomiast najmniej kwazikryształom (5 434). Według przedstawionych statystyk, zainteresowanie szklami metalicznymi przez naukowców jest zmienne. Duży wzrost zauważalny był na przełomie lat 80-tych i 90-tych minionego stulecia oraz po 2004 roku, co prawdopodobnie jest związane z opublikowaniem prac profesora Akihisy Inoue. Według aktualnych danych bazy Scopus [12], najwięcej publikacji dotyczących amorficznej struktury stopów metali jest autorstwa i współautorstwa profesora Inoue. Jego prace z przełomu XX i XXI wieku dotyczyły empirycznych zasad projektowania szkieł metalicznych oraz ich własności. Największym zainteresowaniem stopy amorficzne i nanokrystaliczne cieszyły się w latach 2008-2009. Liczba prac poświęconych kwazikryształom od początku lat dwutysięcznych utrzymuje się na stałym poziomie [12].

Rysunek 2 przedstawia rys historyczny kluczowych osiągnięć, które miały wpływ na rozwój stopów aluminium o strukturze amorficznej, nanokrystalicznej i kwazikrystalicznej. Jako pierwsze wydarzenie miało miejsce wygłoszenie wykładu zatytułowanego „*There's Plenty of Room at the Bottom*” (tłumaczenie: *tam na dole jest jeszcze dużo miejsca*) przez laureata Nagrody Nobla, profesora Richarda Feynmana. Amerykański naukowiec, przedstawił koncepcje budowania maszyn na poziomie molekularnym, które w późniejszych latach okazały się prawdziwe, dlatego to wydarzenie uważa się za początek nanotechnologii. Termin *nanotechnologia* został zastosowany po raz pierwszy w 1974 roku przez profesora Norio Taniguchi [13]. Tematykę stopów o strukturze nanokrystalicznej według bazy Scopus [12], podjął po raz pierwszy Guentherodt w latach osiemdziesiątych [14]. Niecały rok po wykładzie profesora Feynmana, czyli w 1960 roku, Pol Duwez i jego współpracownicy opublikowali pierwszą pracę na temat syntezy stopu $Au_{80}Si_{20}$ o niekryształicznej strukturze [15]. Stopy aluminium o strukturze amorficznej zostały opracowane dopiero w 1988 roku [16], natomiast według bazy Scopus [12], stopy nanokrystaliczne zaczęto opisywać rok później. W 2000 roku została opublikowana przełomowa praca [17] autorstwa profesora Inoue dotycząca projektowania szkieł metalicznych, która według bazy Science Direct [11] posiada 5 340 cytowań. Jednakże, jeszcze w tym samym roku, ukazał się artykuł zespołu Guo, Poona i Shifleta [18] na temat stopów w układzie Al-Ni-Gd, dla którego reguły zaproponowane przez profesora Inoue nie znajdują potwierdzenia. W ostatnich latach podjęto próby opracowania metod zwiększenia plastyczności szkieł metalicznych na bazie aluminium, aby możliwe było

Katarzyna Młynarek-Żak

szersze zastosowanie tych materiałów. Między innymi, w 2021 roku ukazała się publikacja [19] zespołu Lianga i Shi, w której autorzy zastosowali metodę obróbki ultradźwiękowej w celu poprawy plastyczności stopów aluminium o strukturze amorficznej w postaci taśm.



Rysunek 2. Kluczowe osiągnięcia mające wpływ na rozwój stopów aluminium o strukturze amorficznej, nanokrystalicznej i kwazikrystalicznej w XX i XXI wieku [12–16,20–22]

Historia struktur kwazikrystalicznych sięga lat 60-tych, kiedy profesor Józef Chojnacki wymienił ikosaedr jako koordynację niezgodną z postulatami ówczesnej krystalografii [20]. Sformułowane wnioski w publikacji [20] nie zostały dostrzeżone przez międzynarodowe środowisko krystalografów. W 2011 roku, Nagrodę Nobla za odkrycie kwazikryształów otrzymał profesor Dan Shechtman [22]. Praca, która zapoczątkowała badania

nad materiałami o strukturze kwazikrystalicznej dotyczyła monokryształu Al-Mn o strukturze ikosaedrycznej [21]. W ostatnich latach, naukowcy, na przykład zespół Wolfa [23], podejmują próby ustalenia reguł dotyczących projektowania stopów o strukturze kwazikrystalicznej.

Pomimo licznych artykułów naukowych, brakuje uporządkowanych danych na temat zasad determinujących uzyskanie określonej struktury w zależności od składu chemicznego w nowo opracowanych stopach aluminium. Istnieje wiele teorii dotyczących projektowania stopów amorficznych. Między innymi, Akihisa Inoue [17] ustalił ogólne reguły empiryczne przy projektowaniu szkieł metalicznych. W monografii „*Kwazikryształy*” profesor Marian Surowiec [22] podkreślił, że większość pierwiastków bierze udział w tworzeniu faz kwazikrystalicznych, ale brakuje teorii, która wskazuje czynniki sprzyjające powstawaniu tych struktur. W odniesieniu do zapotrzebowania na zaawansowane stopy aluminium dla zastosowań konstrukcyjnych oraz stale rosnącego zainteresowania dla struktur osiągniętych technologiami RS, istotne jest ustalenie odpowiedniego podejścia do zasad projektowania składu chemicznego w celu ograniczenia ilości badań eksperymentalnych.

2. Przegląd piśmiennictwa

2.1. Stopy aluminium jako materiały konstrukcyjne przyszłości

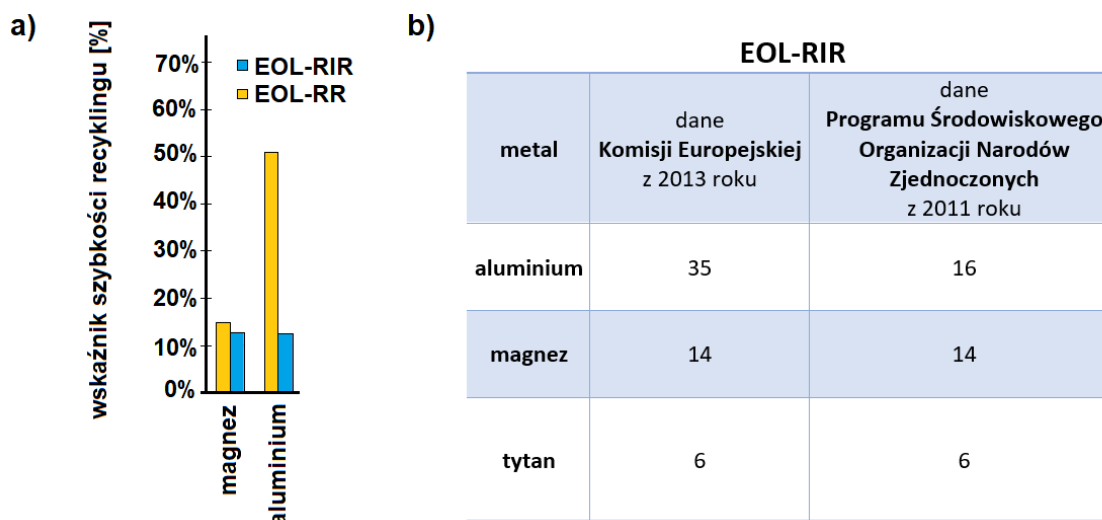
Metale nieżelazne, ze względu na różnorodne własności fizykochemiczne, stanowią materiały o stale rosnącym zapotrzebowaniu. Nieustannie prowadzone badania naukowe nad optymalizacją struktury i własności stopów metali do zastosowań konstrukcyjnych wynikają z deficytu rud oraz problemów związanych z wysokojakościowym recyklingiem. Wyróżnia się podział stopów metali nieżelaznych na lekkie, między innymi na bazie aluminium, magnezu i tytanu o gęstości do $4,5 \text{ g/cm}^3$, oraz ciężkie, wśród których wyróżnia się między innymi stopy na osnowie miedzi, niklu, kobaltu, cynku. Przyjmując kryterium efektywnego zmniejszenia masy elementów konstrukcyjnych, szczególne znaczenie techniczne jest przypisywane stopom lekkim [1].

Tytan znalazł zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. W drugiej połowie XX wieku, stopy na bazie tytanu wdrażano w lotnictwie ze względu na małą gęstość, wysoką temperaturę topnienia, dużą wytrzymałość na pełzanie oraz bardzo dobrą odporność korozyjną. Między innymi stop $\text{Ti}_{13}\text{V}_{11}\text{Cr}_3\text{Al}$ został zastosowany w konstrukcji płatowca w amerykańskim samolocie SR-71 Blackbird zaprojektowanym do latania z prędkością około 3200 km/h. Ze względu na duży koszt wytwarzania, w latach 90-tych nastąpił powrót do stosowania stopów aluminium jako elementów budowy samolotów. Stopy tytanu obecnie są stosowane w przetwórstwie chemicznym, inżynierii morskiej, produkcji farmaceutycznej, medycynie oraz wielu innych gałęziach przemysłu. Ze względu na bardzo kosztowną produkcję oraz duże zużycie energii i surowców, tytan i jego stopy są materiałami określanymi jako *krytyczne*, które powinny być stosowane, tylko wtedy, gdy wymagany jest zespół specyficznych własności na przykład odporność korozyjna w środowisku chlorkowym, wytrzymałość na pełzanie w podwyższonych temperaturach [24,25].

Magnez jako lekki metal jest rzadko stosowany jako czysty pierwiastek, ponieważ charakteryzuje się niskimi własnościami wytrzymałościowymi oraz dużym powinowactwem do tlenu i azotu [24]. Stopy na bazie magnezu, między innymi AM20 i AM50 ze względu na sztywność oraz małą gęstość znalazły zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym jako ramy foteli roadsterów marki Mercedes-Benz [25].

Globalne zapotrzebowanie na metale od ponad 100 lat zwiększa się wykładniczo [26,27]. Według publikacji [26], metale lekkie takie jak aluminium, magnez i tytan należą do grupy pierwiastków o długim czasie wykorzystania zasobów globalnych. Aczkolwiek, recykling stanowi narzędzie poprawy zrównoważonego rozwoju ze względu na mniej negatywne oddziaływanie na środowisko naturalne w porównaniu z przetwórstwem surowców pierwotnych [28,29]. Aluminium wydaje się być najbardziej obiecującym metalem lekkim o dużej zdolności przetwórstwa wtórnego w porównaniu z magnezem i tytanem na co wskazują między innymi dane Komisji Europejskiej w raporcie „*W kierunku wskaźników recyklingu na podstawie przepływów UE i danych z analizy systemu surowców*” (ang. *Towards Recycling Indicators based on EU flows and Raw Materials System Analysis data*) z 2018 roku [28]. Raport wskazuje dwa wskaźniki: główny EOL-RIR (ang. *end-of-life recycling input rate*) oraz uzupełniający EOL-RR (ang. *end-of-life recycling rate*). Na rysunku 3 przedstawiono aktualne dane szybkości recyklingu dla aluminium oraz magnezu. Wartości procentowe EOL-RIR oraz EOL-RR dla tytanu nie zostały przedstawione na wykresie w raporcie [28]. Na rysunku 3a można zaobserwować, że wskaźnik EOL-RR dla aluminium jest znacznie wyższy od EOL-RIR. Wartości wskaźnika uzupełniającego dla magnezu oraz aluminium były zbliżone, jednakże wskaźnik główny był znacząco wyższy dla aluminium. Według danych Komisji Europejskiej z 2013 roku przedstawionych na rysunku 3b, wskaźniki EOL-RIR były największe dla aluminium (35), podczas gdy dla magnezu i tytanu wartości te były mniejsze (odpowiednio: 14 i 6). Według Programu Środowiskowego Organizacji Narodów Zjednoczonych UNEP (ang. *United Nations Environment Programme*) z 2011 roku, EOL-RIR był również największy dla aluminium (16), natomiast dla magnezu (14) i tytanu (6) niższe. Przedstawione dane na rysunku 3 wskazują, że spośród metali lekkich, aluminium charakteryzuje się najbardziej korzystnymi wskaźnikami zdolności recyklingu.

Produkcja czystego aluminium ze źródeł pierwotnych jest wysokoemisyjna, dlatego istotny jest rozwój wytwarzania tego metalu z surowców wtórnych. Według raportu Komisji Europejskiej „*Aspekty zrównoważonego rozwoju Boksytu i Aluminium*” (ang. *Sustainability aspects of Bauxite and Aluminium*) z 2021 roku, oczekuje się, że niskoemisyjne pozyskiwanie będzie stanowić czynnik napędzający rosnący popyt na aluminium [29]. Oprócz zaawansowanych technologii odzysku metali, konieczny jest również rozwój metod optymalizacji struktury i własności stopów, w celu dążenia do zrównoważonego projektowania produktu oraz dbałości o środowisko [30,31].



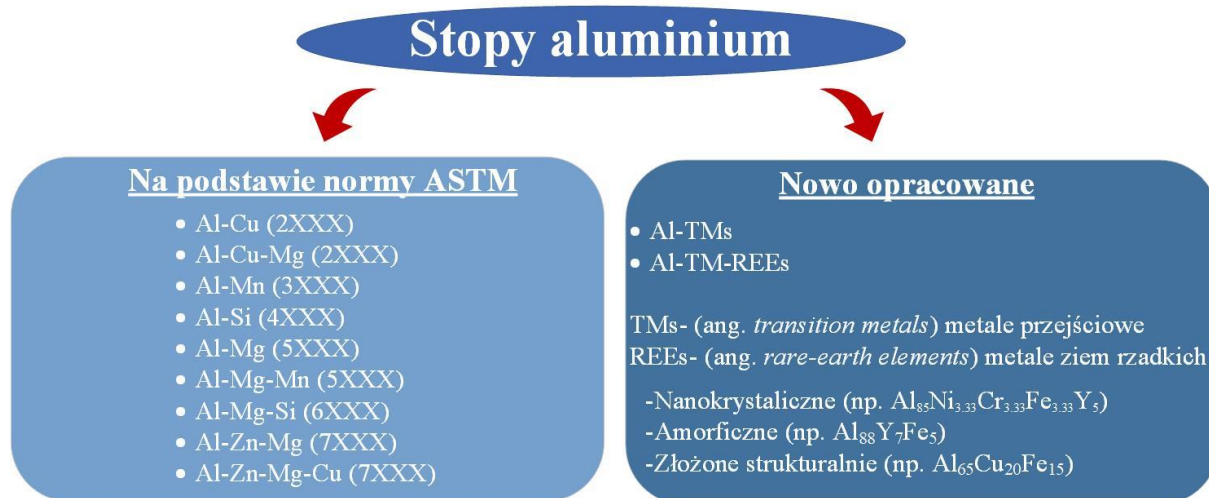
Rysunek 3. Wskaźniki szybkości recyklingu według a) aktualnych wartości procentowych EOL-RIR i EOL-RR, b) danych współczynnika EOL-RIR według Komisji Europejskiej z 2013 roku oraz Programu Środowiskowego Organizacji Narodów Zjednoczonych UNEP z 2011 roku [28]

Historia aluminium (in. glin, łac. *alumen*) sięga pierwszej połowy XIX wieku, kiedy pierwiastek ten został odkryty przez Hansa Christiana Ørsteda. Aluminium stanowi 8,22% masy zewnętrznych warstw Ziemi, jest silnie reaktywny, dlatego zazwyczaj występuje w połączeniu z tlenem, krzemem, fluorem oraz innymi pierwiastkami [32,33]. Pozyskiwanie czystego aluminium z rud jest procesem bardzo złożonym, dlatego pierwiastek ten jest stosunkowo drogi [1]. Charakteryzuje się barwą srebrzystą. Podczas obróbki plastycznej wykazuje kowalność i ciągliwość [32]. Dobra plastyczność wynika z występowania sieci krystalicznej regularnej ściennie centrowanej typu A1 [1]. Aluminium nie posiada odmian alotropowych. Do szczególnych cech tego pierwiastka, należy bardzo dobra przewodność elektryczna (około 65% przewodności miedzi) oraz odporność na korozję przez tworzenie się w atmosferze powietrza warstwy pasywnej Al_2O_3 . Aluminium o wysokiej czystości znalazło zastosowanie w przemyśle chemicznym jako elementy specjalnej aparatury oraz w elektrotechnice i elektronice, natomiast gatunki hutnicze (z ograniczoną czystością) przede wszystkim w produkcji stopów oraz urządzeń codziennego użytku [24].

Czyste aluminium charakteryzuje się stosunkowo niskimi własnościami wytrzymałościowymi. Wytrzymałość na rozciąganie tego metalu wynosi 70÷120 MPa, podczas gdy dla innych stopów metali lekkich wartości te wynoszą 120÷160 MPa (magnez) oraz

Katarzyna Młynarek-Żak

434 MPa (tytan) i 1380 MPa (tytan odmiana β). W związku z tym, powszechnie dla zastosowań konstrukcyjnych stosowane są stopy aluminium, które dzieli się na odlewnicze i do obróbki plastycznej [24,34]. Według ogólnej klasyfikacji, stopy odlewnicze zawierają dużą ilość dodatków stopowych (m.in. Si, Cu, Mg, Zn, Ni) o udziale 5-25%. Stopy do obróbki plastycznej zawierają mniejszy udział pierwiastków stopowych (do 5%), którymi są zazwyczaj Cu, Mg, Mn, Si, Zn, Ni, Cr, Ti lub Li. Tę grupę stopów aluminium dodatkowo dzieli się na przeznaczone do obróbki plastycznej oraz utwardzane wydzieleniowo [24]. Inny podział klasyfikuje stopy aluminium według składu chemicznego na podstawie norm ASTM: Al-Cu (seria 2000), Al-Cu-Mg (seria 2000), Al-Mn (seria 3000), Al-Si (seria 4000) tzw. *siluminy*, Al-Mg (seria 5000), Al-Mg-Mn (seria 5000) tzw. *hydronalia*, Al-Mg-Si (seria 6000), Al-Zn-Mg (seria 7000), Al-Zn-Mg-Cu (seria 7000) [1,24]. Naukowcy w najnowszych publikacjach [35] podkreślają szczególne znaczenie nowo opracowanych stopów aluminium do zastosowań w silnikach elektrycznych. Na rysunku 4 przedstawiono podział stopów na bazie aluminium według normy ASTM oraz nowo opracowanych składów chemicznych [24,36].



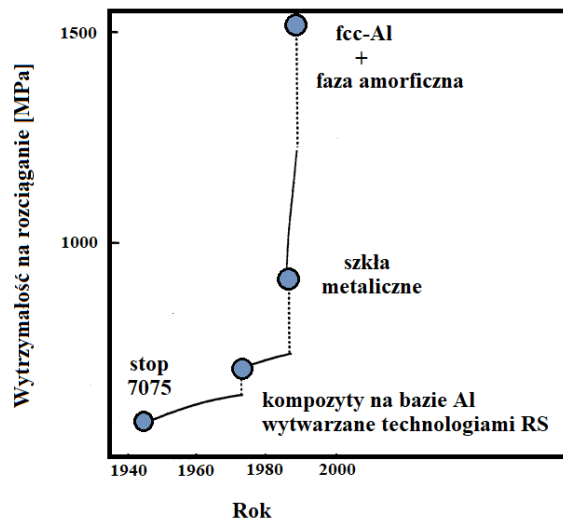
Rysunek 4. Klasyfikacja stopów aluminium ze względu na skład chemiczny i strukturę [24,36]

W wytwarzaniu stopów aluminium o wysokiej wytrzymałości od ponad 100 lat stosuje się przede wszystkim mechanizm utwardzania wydzieleniowego [10]. Proces ten składa się z dwóch operacji technologicznych: przesycania i starzenia. Podczas przesycania nagrzewa się stop o około 30÷50°C powyżej granicznej rozpuszczalności, a następnie po wygrzaniu w tej temperaturze przeprowadza się szybkie chłodzenie. Celem przesycania jest uzyskanie w stopie

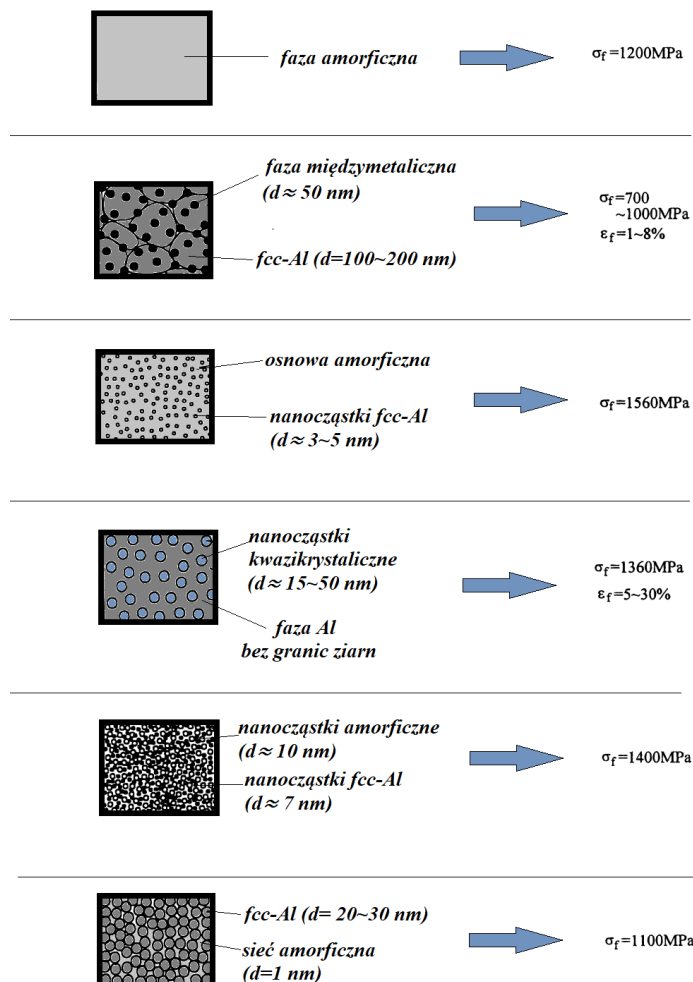
Katarzyna Młynarek-Żak

struktury jednofazowej składającej się z roztworu stałego przesyconego składnikiem znajdującym się w nadmiarze. Proces starzenia polega na ponownym nagraniu materiału poniżej temperatury granicznej rozpuszczalności, wygrzaniu i powolnym studzeniu. Ten zabieg ma na celu wydzielenie składnika w nadmiarze w postaci faz o wysokiej dyspersji [24]. Stosowanie mechanizmów utwardzania wydzieleniowego jest ograniczone przez zakres możliwych układów stopowych, które wykazują znaczną rozpuszczalność substancji stałych w aluminium. Znaczącym problemem stosowania stopów po utwardzaniu wydzieleniowym jest rozrost cząstek oraz utrata spójności z osnową [4,9]. Rysunek 5 przedstawia dane dotyczące uzyskanych wartości wytrzymałości na rozciąganie na przestrzeni lat na podstawie wyników opublikowanych przez Inoue i Kimura [5]. Według autorów [5], wytrzymałość na rozciąganie stopów na bazie aluminium o strukturze amorficznej może osiągać wartości do 1260 MPa, natomiast wytrzymałość do 1560 MPa uzyskuje się przez nanokrystalizację cząstek fcc-Al (o strukturze regularnej ściennie centrowanej, ang. *face centered cubic*, fcc) [5] w porównaniu z konwencjonalnymi stopami aluminium. Na rysunku 6 przedstawiono schematy struktur niekonwencjonalnych stopów aluminium oraz wartości własności mechanicznych na podstawie publikacji [5]. Według autorów [5] największe wartości naprężenia przy rozciąganiu w momencie zerwania próbki (σ_f) można uzyskać dla stopu o osnowie amorficznej wzmocnianego nanometrycznymi cząstkami fazy fcc-Al. Jednakże, dla wszystkich przedstawionych na rysunku 6 struktur, wartości σ_f wynoszą powyżej 1000 MPa, jedynie materiał o osnowie fcc-Al wzmocniany fazami międzymetalicznymi charakteryzuje się mniejszą wytrzymałością na rozciąganie. Na podstawie danych z publikacji [5] można również stwierdzić, że stop na osnowie aluminium wzmocniany nanometrycznymi cząstkami fazy kwazikrystalicznej charakteryzuje się większą ciągliwością w porównaniu z materiałem o osnowie fcc-Al wzmocniany fazami międzymetalicznym, co wynika z różnic w wartościach odkształcenia przy rozciąganiu (ϵ_f).

Katarzyna Młynarek-Żak



Rysunek 5. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie stopów aluminium na przestrzeni lat na podstawie wyników opublikowanych przez Inoue i Kimura [5]



Rysunek 6. Mikrostruktury oraz własności mechaniczne stopów aluminium opracowanych przez Inoue i Kimura [5]

Akihisa Inoue oraz Jean-Marie Dubois, w wielu publikacjach [4,17,37–42] podkreślają istotne znaczenie szkieł metalicznych, struktur nanokrystalicznych oraz stopów o złożonej strukturze w tym kwazikryształów na bazie aluminium. Akihisa Inoue w pracy „*Amorficzne, nanokwazikrystaliczne i nanokrystaliczne stopy w systemach na bazie Al*” (ang. *Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems*) [36], podkreślił, że nowo opracowane materiały o strukturze amorficznej, nanokwazikrystalicznej i nanokrystalicznej charakteryzują się dużą wytrzymałością na rozciąganie, dobrą ciągliwością, wytrzymałością zmęczeniową, dużą energią pęknięcia udarowego i podatnością na obróbkę, co nie zostało osiągnięte dla konwencjonalnych stopów na bazie aluminium. Autor artykułu [36] przewiduje, że wraz z rozwojem wiedzy oraz opracowaniem nowych składów chemicznych, nastąpi poprawa własności i wymiarów masywnych stopów nanostrukturalnych, których znaczenie inżynierskie jest porównywalne ze stopami krystalicznymi. Jean-Marie Dubois w rozdziale zatytułowanym „*Wstęp do Nauki o Złożonych Stopach Metali*” (ang. *Introduction to the Science of Complex Metallic Alloys*) w książce „*Złożone Stopy Metali: Podstawy i Zastosowania*” (ang. *Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications*) [40] stwierdził, że większość własności fizycznych złożonych stopów metali i faz o złożonej strukturze znacząco różni się od konwencjonalnych stopów metali, które charakteryzują się małymi komórkami elementarnymi, zawierającymi zaledwie kilka atomów.

2.1.1. Charakterystyka amorficznych stopów na bazie aluminium

Struktura amorficzna w materiałach metalowych jest charakterystyczna dla szkieł metalicznych, nazywana jest również niekrystaliczną, ponieważ charakteryzuje się brakiem uporządkowania w skali dalekiego zasięgu. Tylko w najbliższym sąsiedztwie atomowym można dostrzec lokalne uporządkowanie nazywane *uporządkowaniem w skali bliskiego zasięgu*. Stopy metali o strukturze amorficznej są wytwarzane w technologii RS na skutek zamrożenia nieuporządkowanej konfiguracji atomów w stanie ciekłym [43]. Szybkość chłodzenia jest na tyle duża, że zapobiega występowaniu krystalizacji [44].

Zdolność do zeszklenia (ang. *glass forming ability*, GFA) jest parametrem służącym do analizy składów chemicznych pod kątem tworzenia struktury amorficznej [45]. Krytyczna szybkość chłodzenia stopów amorficznych na bazie aluminium wynosi $10^5 \div 10^6$ K/s. Oznacza to, że tylko niektóre technologie jak: melt-spinning (MS), walcowanie na zimno i mielenie kulowe pozwalają na uzyskanie nieuporządkowanej struktury w stopach aluminium. Niski współczynnik GFA stanowi wyzwanie i znacznie ogranicza zastosowanie szkieł metalicznych na osnowie aluminium [46]. Stosunkowo duży GFA w stopach aluminium uzyskano w systemach stopowych: Al-Y-Fe [47], Al-Ni-Zr [48], Al-Fe-Zr [48], Al-Fe-Y [49,50], Al-Y-Ni [51], Al-Ni-Fe [52], Al-Ni-Y [53,54], Al-Ni-Fe-Gd [55], Al-Ni-Y-Co-Fe [56]. Naukowcy najwięcej uwagi poświęcili szkłom metalicznym na bazie aluminium z dodatkami metali przejściowych (ang. *transition metals*, TMs) oraz metali ziem rzadkich (ang. *rare-earth elements*, REEs) [47]. Pierwsze składy chemiczne zostały opracowane pod koniec lat 80-tych XX wieku przez He i in. [16] oraz Inoue [57]. Według założeń opisanych w literaturze [36,47] udział aluminium powinien mieścić się w zakresie 80÷92 at.%, TMs 1÷15 at.% oraz REEs 3÷20%.

Głównym ograniczeniem przy projektowaniu i stosowaniu na szeroką skalę szkieł metalicznych jest brak ścisłych kryteriów dotyczących optymalizacji składu chemicznego stopów [58]. Podjęto wiele prób określenia zasad wytwarzania stopów o strukturze amorficznej, których część uwzględniono w podziale przedstawionym na rysunku 7. Zagadnienie związane z przewidywaniem składu chemicznego szkieł metalicznych jest trudne, ponieważ obejmuje termodynamikę fazy szkłotwórczej oraz krystalizacji, która jest procesem zapobiegającym zeszkleniu [45,58]. Akihisa Inoue [36] sformułował reguły empiryczne (rys. 7), według których formowanie i wzrost kryształów jest ograniczone przez zmniejszenie reorganizacji atomów

Katarzyna Młynarek-Żak

w przestrzeni. Zasady te znalazły zastosowanie w wielu publikacjach oraz były kluczowe do poszerzenia wiedzy na temat szkieł metalicznych, aczkolwiek udowodniono, że nie znajdują potwierdzenia w stopach aluminium z dodatkami metali ziem rzadkich (np. Al-Ni-Gd), stopach na bazie metali ziem rzadkich oraz niektórych układach dwuskładnikowych (np. Zr-Cu) [18,45,59]. Takeshi Egami [60] uzupełnił reguły Akihisy Inoue o dodatkowe postulaty (rys. 7). Oprócz koncepcji empirycznych, opisano również szereg metod opartych na modelowaniu termodynamicznym [45,58]. Do najbardziej znanych narzędzi termodynamicznych określających GFA należą: krzywa T_0 , model Miedemy oraz kryterium siły pędnej [45].



Rysunek 7. Podział metod projektowania składu chemicznego stopów metali o strukturze amorficznej [36,45,58,60]

Jednym z często opisywanych układów stopowych spośród stopów amorficznych na osnowie aluminium jest Al-Y-Fe, który został omówiony w wielu publikacjach [61–65]. W artykule [61] zbadano strukturę i odporność korozyjną stopów $Al_{88}Y_{8-x}Fe_{4+x}$ ($x = 0, 1, 2$ at.%) w postaci wolno chłodzonych stopów wstępnych (wlewków) i taśm wytwarzanych metodą melt-spinning. Autorzy [61] wykazali wpływ większych udziałów atomowych żelaza na zdolność tworzenia struktury amorficznej. Najlepszą odpornością na korozję charakteryzował się stop $Al_{88}Y_7Fe_5$. Znaczna część prac [62–64] opisuje nanokrystalizację tych stopów ze względu na doniesienia o poprawie własności mechanicznych stopów amorficznych

poddanych obróbce cieplnej. Naukowcy podjęli również próby badania wpływu Pb [66], Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni [67], Cu [64,67], Zr, Hf [68] jako dodatków w stopach Al-Y-Fe.

Równie często analizowanym systemem stopowym jest Al-Ni-Y ze względu na spełnienie trzech reguł Inoue [36,57,69]. Różnica wielkości atomów aluminium, niklu oraz itru jest większa niż 12%, a dodatkowo stop charakteryzuje się ujemnym ciepłem mieszania między trzema pierwiastkami [36,69]. Zastosowanie technologii melt-spinning w wytwarzaniu stopów Al-Ni-Y pozwala otrzymać strukturę amorficzną, co zostało przedstawione w wielu publikacjach [57,70,71]. W pracy [72] opisano wpływ dodatków Fe, Cr i Cu na strukturę i własności stopów Al-Ni-Y. Autorzy artykułu [72] wytworzyli stopy w postaci wolno chłodzonych stopów wstępnych (wlewków) oraz płytek odlewanych wysokociśnieniowo do formy miedzianej. Badania strukturalne nie wykazały występowania struktury amorficznej, co wynika z zastosowania zbyt małej szybkości chłodzenia [46,72]. Ponadto, przedstawione w artykule wyniki rentgenowskiej analizy fazowej wskazują na występowanie faz $Al_{23}Ni_6Y_4$ i $Al_{19}Ni_5Y_3$, które ograniczają formowanie fazy szklistej [72,73]. W artykule [74] dla tych samych składów chemicznych przedstawionych w pracy [72] uzyskano większą szybkość chłodzenia przez zastosowanie technologii MS. Stopy $Al_{85}Ni_{10}Y_5$, $Al_{85}Ni_5Fe_5Y_5$, $Al_{85}Ni_{3,33}Fe_{3,33}Cu_{3,33}Y_5$ charakteryzowały się strukturą amorficzną, co zostało potwierdzone za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Na dyfraktogramach rentgenowskich dla stopów $Al_{85}Ni_{3,33}Fe_{3,33}Cr_{3,33}Y_5$ i $Al_{85}Ni_{2,5}Fe_{2,5}Cu_{2,5}Cr_{2,5}Y_5$ były widoczne refleksy pochodzące od faz krystalicznych α -Al oraz YCr_2Al_{20} , co wskazuje na obniżoną zdolność formowania struktury szklistej w stopach Al-Ni-Fe-(Cu)-Y z dodatkiem chromu [74].

Stopy Al-Ni-Fe stanowią przedmiot wielu badań z punktu widzenia formowania struktury kwazikrystalicznej [75–77]. W artykule [52] wymieniono stopy $Al_{87}Ni_{12}Fe_1$ oraz $Al_{88}Ni_9Fe_3$, które z zastosowaniem technologii melt-spinning charakteryzowały się jednofazową strukturą amorficzną. Ponadto, przy udziale niklu do 14 at.% oraz żelaza do 10 at.% możliwe było uzyskanie struktury amorficznej wraz z kryształami fazy fcc-Al [52].

Występowanie struktury amorficznej zostało również opisane dla stopów Al-Fe-Zr [78,79]. Technologię melt-spinning zastosowano dla stopów o dużym udziale atomowym aluminium np. $Al_{90}Fe_7Zr_3$ [78]. Na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich, autorzy [78] wskazali występowanie struktury amorficznej oraz nanokryształów fazy fcc-Al. W jednej z prac [79], do wytworzenia stopów o składzie chemicznym: Al 65 at.%, Fe 20 at.%, Zr 15 at.%

Katarzyna Młynarek-Żak

zastosowano metodę mechanicznej syntezy (ang. *mechanical alloying*, MA). Optymalny czas mielenia proszków, który zapewnił uzyskanie struktury amorficznej możliwej do identyfikacji za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, wynosił 150 h [79].

Według literatury [43], stopy o strukturze amorficznej cechują się unikatowymi właściwościami magnetycznymi, mechanicznymi, elektrycznymi i odpornością na korozję. Szklą metaliczne wykazują własności, które są nieosiągalne dla stopów o tym samym składzie chemicznym o strukturze krystalicznej [80]. Unikatowe cechy stopów o strukturze amorficznej wynikają przede wszystkim z braku defektów struktury występujących w materiałach krystalicznych tj. dyslokacji, granic ziarn [81]. Struktura amorficzna jest metastabilna. Osiągnięcie stanu krystalicznego jest możliwe przez pokonanie bariery energetycznej [44].

Zachowanie magnetyczne szkieł metalicznych na bazie aluminium nie zostało w literaturze szeroko omówione. W pracy autorstwa Chrobaka i in. [82], układy stopowe Al-TMs-REEs są szczególnie interesujące ze względu na możliwość modyfikowania oddziaływań magnetycznych przez amorficzne otoczenie niemagnetyczne. Parametry opisujące te własności zostały wyznaczone między innymi dla amorficznego stopu $Al_{87}Y_5Ni_8$ [82]. Na podstawie wyników, autorzy [82] opisali badane szkło metaliczne jako materiał superparamagnetyczny. Wprowadzenie dodatku gadolinu do $Al_{87}Y_5Ni_8$ spowodowało zmniejszenie wypadkowego momentu magnetycznego klastrów Ni, co można wyjaśnić jako sprzężenie antyferromagnetyczne w układach Ni-Gd oraz Ni-Ni. Częściowe zastąpienie atomów Ni przez Fe nie zmieniło struktury magnetycznej badanych stopów.

Naukowcy, którzy swoje prace badawcze poświęcają szkłom metalicznym, opisują je jako materiały charakteryzujące się bardzo dobrą odpornością korozyjną [83,84]. Jednakże, w literaturze potwierdzono, że największym czynnikiem wpływającym na własności antykorozyjne jest skład chemiczny, zarówno w przypadku stopów amorficznych [74], jak również o złożonej strukturze [85]. W tabeli 1 przedstawiono zestawienie parametrów korozyjnych tj. potencjał korozyjny, opór polaryzacyjny oraz gęstość prądu korozyjnego dla stopów $Al_{85}Ni_{10}Y_5$ [74], $Al_{83}Ni_{13}Y_4$ [86], $Al_{85}(Ni,Fe)_{10}Y_5$, $Al_{85}(Ni,Fe,Cu)_{10}Y_5$ [74], $Al_{86}Ni_{10}Zr_4$ [87] o strukturze amorficznej, wytwarzanych w technologii melt-spinning. Przedstawione dane [74,86,87] zostały uzyskane na podstawie pomiarów elektrochemicznych w środowisku 3,5% wodnego roztworu NaCl w temperaturze 25°C. Na podstawie przedstawionych wartości, można wnioskować, że stopy Al-Ni-Y oraz Al-Ni-Fe-Y charakteryzują się dobrą odpornością na korozję ze względu na potencjał korozyjny skierowany

Katarzyna Młynarek-Żak

w kierunku wartości dodatnich, duży opór polaryzacyjny oraz małą gęstość prądu korozyjnego. W literaturze opisano korzystny wpływ dodatku żelaza na poprawę odporności korozyjnej stopów amorficznych Al-Ni-Y [74] oraz amorficzno-nanokrystalicznych Al-Y [61] w postaci taśm wytwarzanych w technologii melt-spinning. W przypadku stopu $Al_{85}(Ni,Fe,Cu)_{10}Y_5$ odporność na korozję zmniejszyła się, co związane jest z dużą różnicą potencjału elektrochemicznego miedzi i aluminium [74]. Właściwości antykorozyjne stopu $Al_{86}Ni_{10}Zr_4$ w porównaniu z pozostałymi składami chemicznymi przedstawionymi w tabeli 1 były mierne ze względu na bardziej ujemne wartości E_{corr} i dużą wartość j_{corr} [87].

Tabela 1. Wartości parametrów korozyjnych (E_{corr} - potencjał korozyjny, R_p - opór polaryzacyjny, j_{corr} - gęstość prądu korozyjnego) dla stopów o strukturze amorficznej, badanych w środowisku 3,5% wodnego roztworu NaCl w temperaturze 25°C [74,86,87]

Stopy	E_{corr} [V]	R_p [$k\Omega cm^2$]	j_{corr} [$\mu A/cm^2$]	Literatura
$Al_{85}Ni_{10}Y_5$	-0,475	5,38	3,85	[74]
$Al_{83}Ni_{13}Y_4$	-0,535	-	1,3	[86]
$Al_{85}(Ni,Fe)_{10}Y_5$	-0,376	3,73	2,12	[74]
$Al_{85}(Ni,Fe,Cu)_{10}Y_5$	-0,512	1,13	6,28	[74]
$Al_{86}Ni_{10}Zr_4$	-0,82	-	7,85	[87]

W literaturze przeprowadzono badania, które porównują odporność korozyjną amorficznych oraz konwencjonalnych stopów na bazie aluminium. Inoue [88] przedstawił wartości szybkości korozji dla stopu $Al_{85}Y_{10}Ni_5$ o strukturze amorficznej, czystego aluminium (99,99%) oraz stopu 2024 w roztworach HCl i NaOH w temperaturze pokojowej. W publikacji [88] stwierdzono, że stop amorficzny Al-Y-Ni oprócz dużej wytrzymałości na rozciąganie (powyżej 1000 MPa), charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością korozyjną w porównaniu do konwencjonalnych stopów krystalicznych na bazie aluminium. W tabeli 2 przedstawiono wartości szybkości korozji opisanych w pracy [88]. Na podstawie przedstawionych wyników [88], oceniono, że szybkość korozji stopu Al-Cu-Mg (2024) jest 68 i 236 razy większa odpowiednio dla roztworu HCl i NaOH w porównaniu do stopu $Al_{85}Y_{10}Ni_5$ o strukturze amorficznej. Bardzo dobra odporność korozyjna szkła metalicznego $Al_{85}Y_{10}Ni_5$ jest

Katarzyna Młynarek-Żak

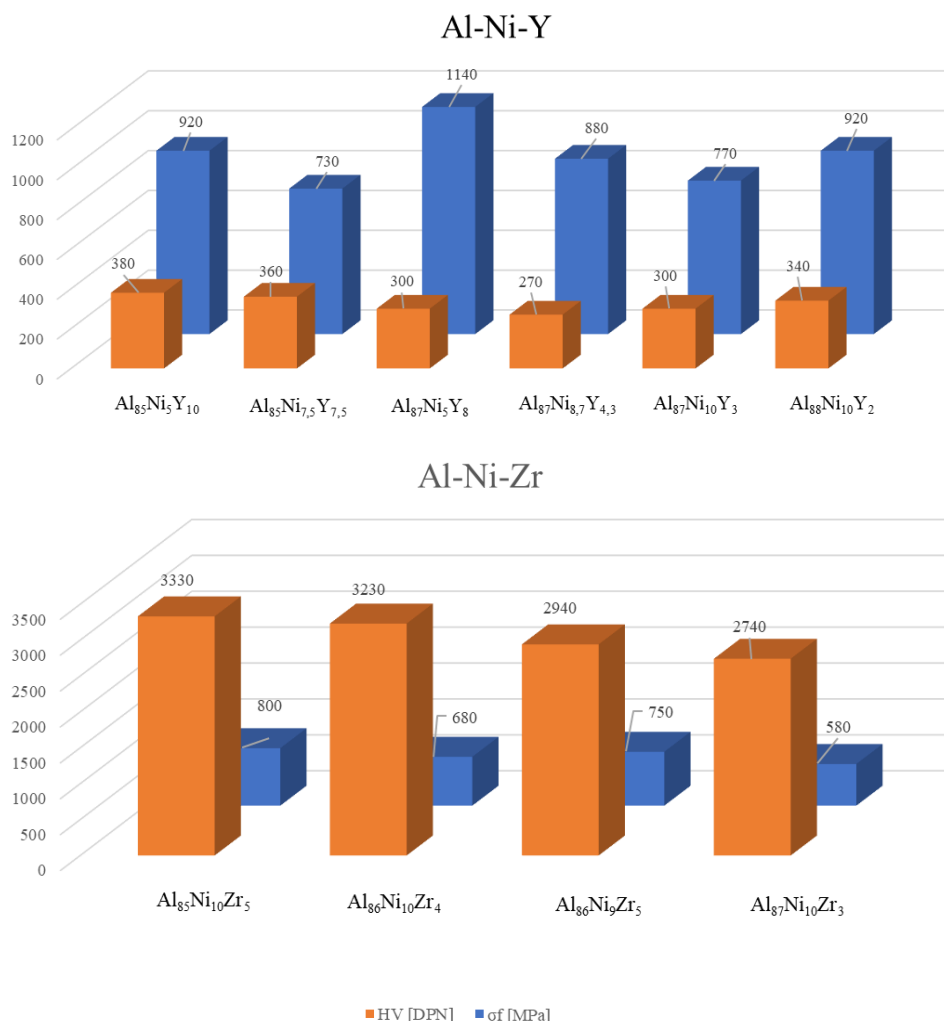
szczególnie interesująca ze względu na fakt, że roztwory alkaliczne są stosowane jako odczynniki do rozpuszczania stopów krystalicznych na bazie aluminium. Duża wytrzymałość i ciągliwość w połączeniu z własnościami antykorozyjnymi pozwala oczekiwać, że stopy amorficzne na osnowie aluminium będą istotne do zastosowań w obszarach, w których te własności są wymagane jednocześnie [88].

Tabela 2. Zestawienie szybkości korozji dla amorficznego stopu $Al_{85}Y_{10}Ni_5$, czystego aluminium oraz stopu 2024 w roztworach NaOH i HCl w temperaturze pokojowej [88]

Material	Szybkość korozji [mm/rok]	
	0,25 M roztwór NaOH	1 M roztwór HCl
$Al_{85}Y_{10}Ni_5$	2,5	0,055
Al (99,99%)	18,6	0,72
Al-Cu-Mg (2024)	170	13

Niektóre źródła literaturowe opisują szkła metaliczne na bazie aluminium jako stopy charakteryzujące się bardzo dobrymi własnościami mechanicznymi przy zachowaniu małej gęstości [54,57]. Według artykułu [54], możliwe jest uzyskanie materiałów amorficznych na bazie aluminium, które wykazują wytrzymałość na rozciąganie powyżej 800 MPa oraz twardość w zakresie 250÷500 DPN (ang. *diamond pyramid number*). Według Inoue i in. [57] znaczna część trójskładnikowych stopów aluminium o strukturze amorficznej jest krucha, a ich wytrzymałość na rozciąganie mieści się w zakresie 50÷150 MPa. W pracy [57], autorzy opracowali wówczas nowe stopy Al-Ni-Y o zwiększonej plastyczności i własnościach mechanicznych. Tsai i in. [89] opisali w tym samym roku, własności mechaniczne szkieł metalicznych na bazie Al-Ni-Zr z wyeliminowanym zjawiskiem kruchości. Na rysunku 8 zestawiono wartości naprężeń zrywających (σ_f) podczas statycznej próby rozciągania i mikrotwardości Vickersa (z zastosowanym obciążeniem 100g) dla stopów $Al_{85}Ni_5Y_{10}$, $Al_{85}Ni_{7,5}Y_{7,5}$ [57], $Al_{87}Ni_{8,7}Y_{4,3}$ [16], $Al_{87}Ni_5Y_8$, $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ [57], $Al_{85}Ni_{10}Zr_3$, $Al_{86}Ni_{10}Zr_4$, $Al_{86}Ni_9Zr_5$ oraz $Al_{85}Ni_{10}Zr_5$ [89] wytwarzanych w technologii melt-spinning o strukturze amorficznej. Można zaobserwować, że dodatek cyrkonu znacząco wpłynął na zwiększenie twardości w porównaniu z itrem w stopach Al-Ni ($Al_{87}Ni_{10}Y_3$ - 770 MPa), jednakże widoczne jest również obniżenie wartości σ_f dla szkieł metalicznych z dodatkiem Zr ($Al_{87}Ni_{10}Zr_3$ - 580 MPa).

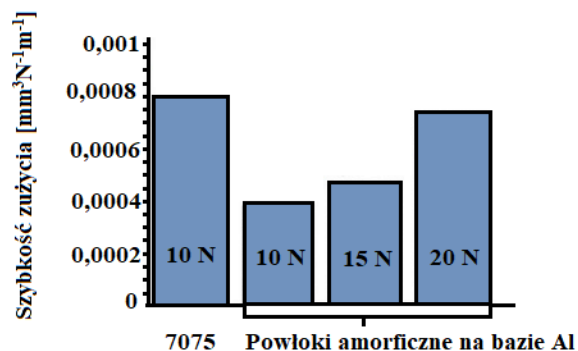
Własności mechaniczne stopów o strukturze amorficznej



Rysunek 8. Własności mechaniczne σ_f oraz HV dla stopów Al-Ni-Fe oraz Al-Ni-Zr wytwarzanych w technologii melt-spinning o strukturze amorficznej [16,54,57,89]

Stopy amorficzne, według Inoue [84], charakteryzują się dobrą odpornością na zużycie, jednakże niewielka jest ilość publikacji opisująca badania tribologiczne masywnych szkieł metalicznych na bazie aluminium. Autorzy pracy [90], przedstawili wyniki badań własności (m.in. korozyjnych oraz tribologicznych) dla powłok amorficznych natrykiwanych na zimno na bazie aluminium, żelaza, niklu oraz cyrkonu. Wang i in. powołali się w przeglądzie [90] na bardzo dużą odporność na korozję i zużycie oraz wysokim modułem sprężystości stopów amorficznych w porównaniu do materiałów krystalicznych. W publikacji [90] opisano między innymi wyniki badań elektrochemicznych oraz tribologicznych z artykułu [91]. Lahiri i in. [91] wytworzyli powłokę o strukturze amorficznej ze stopu $Al_{90,05}Y_{4,4}Ni_{4,3}Co_{0,9}Sc_{0,35}$

na podłożu 6061. Po przeprowadzonych badaniach odporności na zużycie, oceniono geometrię śladów wytarcia. Wykazano, że głębokość zużycia powłoki amorficznej po godzinnym teście wynosiła 30 μm , natomiast dla stopu 6061- 135 μm . W artykule [91] opisano również wyniki badań elektrochemicznych, na podstawie których autorzy wywnioskowali, że odporność korozyjna powłoki amorficznej była pięciokrotnie większa niż w przypadku podłoża 6061 dla różnych stężeń NaCl w roztworze [91]. W pracy przeglądowej [90], opisano również badania Henao i in. [92], którzy wytwarzali powłoki amorficzne na bazie proszków o składzie $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_{4,5}\text{Co}_1\text{La}_{0,5}$. Rysunek 9 przedstawia wykres słupkowy z zestawieniem szybkości zużycia (stopnia degradacji) dla stopu 7075 przy zadanym obciążeniu 10 N oraz powłok amorficznych naniesionych na podłoże Al-7075-T6 badanych z obciążeniem 10, 15 oraz 20 N. Szybkość zużycia (wyrażona w $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$) dla materiału bez powłoki przy zadanej sile 10 N wynosiła $7,9 \cdot 10^{-4}$, podczas gdy dla stopów z powłoką wartości wynosiły: $3,8 \cdot 10^{-4}$ przy 10 N, $4,7 \cdot 10^{-4}$ przy 15 N oraz $7,1 \cdot 10^{-4}$ przy 20 N. Stopień degradacji był około dwa razy większy dla stopu bez naniesionej powłoki przy zastosowaniu siły 10 N. Porównywalna szybkość zużycia była zauważalna przy zastosowaniu obciążenia 15 N dla materiału z powłoką amorficzną. Ponadto, w artykule [92] zbadano odporność korozyjną metodą potencjodynamiczną w 0,6 molowym roztworze chlorku sodu. Na podstawie krzywych polaryzacyjnych, oceniono, że stopy z naniesionymi powłokami o strukturze amorficznej charakteryzują się lepszymi własnościami antykorozyjnymi ze względu na bardziej dodatnie wartości potencjałów korozyjnych [92]. Na podstawie publikacji [90–92] wnioskuje się, że odporność na ścieranie oraz korozję stopów amorficznych jest bardziej korzystna w porównaniu do konwencjonalnych stopów aluminium.



Rysunek 9. Szybkość zużycia wyznaczona na podstawie testów tribologicznych dla stopu 7075 przy zadanym obciążeniu 10 N oraz powłok amorficznych naniesionych na podłoże Al-7075-T6 badanych z obciążeniem 10, 15 oraz 20 N, na podstawie [90,92]

Katarzyna Młynarek-Żak

Według publikacji z 2021 roku, szkła metaliczne mają potencjalne zastosowanie w elektrochemii, optyce oraz w inżynierii biomedycznej [81]. W tabeli 3 przedstawiono przykłady praktycznych zastosowań szkieł metalicznych na bazie cyrkonu, tytanu, niklu, magnezu [93–98]. Pomimo interesujących własności fizykochemicznych, stopy amorficzne na bazie aluminium nie znalazły potencjalnych zastosowań w przemyśle. Ograniczenie wdrożenia tych materiałów w życiu codziennym wynika z niskiej zdolności formowania szkła w porównaniu ze stopami żelaza, czy niklu o strukturze amorficznej [46,96]. Aczkolwiek, ponowne zainteresowanie szklami metalicznymi na bazie aluminium stwarza szansę opracowania nowych składów chemicznych o zwiększonym GFA oraz lepszych własnościach. Kim i in. [99] wymieniają między innymi stopy z układu Al-Ni-Co-Dy.

Tabela 3. Przykłady praktycznych zastosowań szkieł metalicznych [93–98]

Skład chemiczny lub nazwa handlowa	Zastosowanie	Literatura
Zr–Al–Cu–Ni	kije golfowe	[93]
Ti ₅₀ Cu ₂₅ Ni ₁₅ Zr ₅ Sn ₅	elementy rurowe w przepływomierzach Coriolisa	[94]
Ni _{75,5} Cr ₁₃ Si _{4,5} Fe _{4,2} B _{2,8} Ni ₅₀ Pd ₃₆ Cr _{10,5} B ₃ Si _{0,5} Ni ₄₃ Fe ₃₂ Cr ₁₆ P ₆ Si _{1,5} Mo _{1,5}	taśmy do lutowania	[95]
Ni ₅₃ Nb ₂₀ Zr ₈ Ti ₁₀ Co ₆ Cu ₃ Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	przekładnie dla mikroukładów elektromechanicznych	[96]
Zr _{57,2} Cu _{15,56} Ni _{12,71} Al _{10,34} Nb _{3,76} Re _{0,43}	kołki gitarowe	[97]
Fe ₇₀ Al ₅ Ga ₂ P _{9,65} C _{5,75} B _{4,6} Si ₃ Fe ₇₃ Ga ₄ P ₁₁ C ₅ B ₄ Si ₃	taśmy ekranujące do laptopów, jarzma siłowników magnetycznych	[96]
Au ₄₉ Ag _{5,5} Pd _{2,3} Cu _{26,9} Si _{16,3} Pt _{57,5} Cu _{14,7} Ni _{5,3} P _{22,5}	biżuteria	[96]
Ti ₄₀ Zr ₁₀ Cu ₃₆ Pd ₁₄	implanty stomatologiczne	[96]
Magmaris®	bioresorbowalne stenty	[98]

2.1.2. Wytwarzanie i własności nanokrystalicznych stopów aluminium

Stopy o strukturze nanokrystalicznej klasyfikowane są do grupy nanomateriałów, których przynajmniej jeden wymiar poszczególnych elementów strukturalnych, bądź kryształów

nie przekracza umownej granicy 100 nm [43,44]. Jednym z podziałów nanomateriałów jest klasyfikacja Gleitera [100], która dzieli je na nanocząstki, nanowarstwy (w postaci warstw oraz struktur powierzchniowych) oraz masywne materiały nanostrukturalne (nanokrystaliczne). Ważnym aspektem klasyfikacji jest również poprawa własności materiałowych przez wytwarzanie nanometrycznych ziarn (nanokrystalitów) [44,101]. W publikacji [101] wymieniono cztery techniki otrzymywania struktury nanokrystalicznej w metalach i ich stopach:

- metody wprowadzania dużej liczby defektów przez odkształcenie plastyczne np. mielenie kulowe, walcowanie, wyłaczanie, wyciskanie przez kanał kątowy (ang. *equal channel angular pressing*, ECAP);
- metody kondensacji i osadzania atomów na podłożu, np. technologie chemicznego (ang. *chemical vapour deposition*, CVD) lub fizycznego (ang. *physical vapour deposition*, PVD) osadzania z fazy gazowej;
- metody krystalizacji faz metastabilnych przez przechłodzenie (np. melt-spinning) oraz wytrącanie z przesyconych roztworów stałych;
- metody dwuetapowe polegające na konsolidacji nanokrystalicznych proszków [101,102].

W stopach metali o strukturze nanokrystalicznej, granice ziarn mogą stanowić nawet 30% objętości, dlatego bardzo często materiały te są opisywane jako kompozyty o mieszaninie faz krystalicznych i amorficznych [103]. Interakcje granic ziarn z kryształem kształtują własności fizykochemiczne. Materiały nanokrystaliczne, według Movahedi [104], mają lepsze właściwości niż konwencjonalne gruboziarniste materiały polikrystaliczne. Charakteryzują się między innymi bardzo dobrymi własnościami mechanicznymi- dużą wytrzymałością i twardością, odpornością na zmęczenie i zużycie [104]. Wykazują małą gęstość oraz moduł sprężystości [6]. Ponadto, materiały o strukturze nanokrystalicznej charakteryzują się większym oporem elektrycznym, współczynnikiem rozszerzalności cieplnej i ciepłem właściwym oraz mniejszym przewodnictwem cieplnym, jak również lepszymi własnościami magnetycznymi w porównaniu do konwencjonalnych stopów polikrystalicznych [6,104]. Kushwaha i in. [105] dokonali podziału materiałów nanokrystalicznych na podstawie ich ogólnych zastosowań na: konstrukcyjne (lotnictwo, przemysł samochodowy, obronność), biomedyczne (implanty), sensory (mikroukłady elektromechaniczne, lotnictwo, przemysł samochodowy, zastosowania nuklearne), magnetyczne (generatory, lotnictwo), chemiczne (kataliza, wykrywacze chemiczne, fotowoltaika).

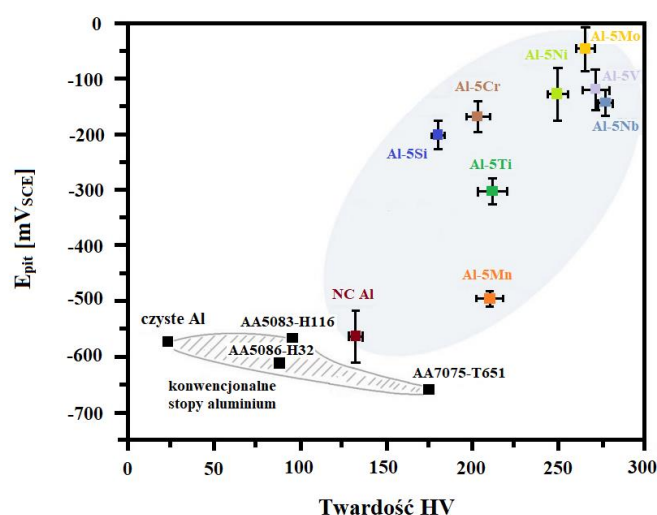
Masywne stopy o strukturze nanokrystalicznej są otrzymywane najczęściej z zastosowaniem metod RS, metalurgii proszków oraz nanokrystalizacji szkieł metalicznych za pomocą obróbki cieplnej [61,62,106]. Inoue w jednej ze swoich prac [4] opisał stopy nanokrystaliczne jako wysokowytrzymałe i odporne zmęczeniowo w porównaniu do konwencjonalnych oraz nowo opracowanych stopów. Stopy aluminium o strukturze nanokrystalicznej otrzymano między innymi dla systemów stopowych Al-Ni-(Fe,Cr,Cu)-Y wytwarzanych w technologii odlewania wysokociśnieniowego. Wielofazowa struktura w postaci jednorodnie rozproszonych nanometrycznych ziarn została potwierdzona przez transmisyjną mikroskopię elektronową [72]. Ze względu na dobrą odporność korozyjną oraz twardość, autorzy [72] przewidują możliwość praktycznego zastosowania tych materiałów w przyszłości.

Ze względu na unikalną strukturę, zarówno stopy metali o strukturze amorficznej, jak i nanokrystalicznej charakteryzują się interesującymi własnościami fizykochemicznymi, między innymi: dużą wytrzymałością, twardością, odpornością na pękanie, zmęczenie, własnościami antykorozyjnymi, odpornością na zużycie [84]. Źródła literaturowe [44,84], które charakteryzują stopy nanokrystaliczne opisują je jako materiały magnetycznie miękkie. Jednakże, najwięcej badań z zakresu magnetyzmu materiałów nanostrukturalnych dotyczy stopów na bazie żelaza [44,107]. Wiadomo, że oprócz struktury, własności magnetyczne materiałów zależą w dużej mierze od składu chemicznego [108,109]. Jednakże, w badaniach dla układu Al-Fe bogatego w aluminium, opisano wpływ technologii wytwarzania (mielenie kulowe) na własności magnetyczne spowodowane koncentracją atomów żelaza na granicach ziarn [110]. W artykule [111] dla nanokrystalicznych stopów Al-Fe zidentyfikowano zarówno obecność ferromagnetycznej fazy α -Fe, jak i paramagnetycznych faz międzymetalicznych. Natomiast, w publikacji [72] na podstawie badań z zastosowaniem spektroskopii Mössbauera, scharakteryzowano badane stopy jako niemagnetyczne, w tym $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{3,33}\text{Cr}_{3,33}\text{Fe}_{3,33}\text{Y}_{3,33}$ o strukturze nanokrystalicznej. Pomimo licznych prac dotyczących własności nanostrukturalnych stopów aluminium, brakuje usystematyzowanej wiedzy dotyczącej ich własności magnetycznych, tak jak w przypadku szkieł metalicznych oraz stopów o złożonej strukturze na bazie aluminium.

Autorzy publikacji [112] przedstawili wyniki twardości w skali Vickersa oraz badań elektrochemicznych dla dwuskładnikowych stopów nanokrystalicznych Al-M 5 at.% (M: Mn, Si, Ti, Cr, Ni, Nb, V, Mo). Próbki do badań zostały wytworzone przez syntezę proszków

Katarzyna Młynarek-Żak

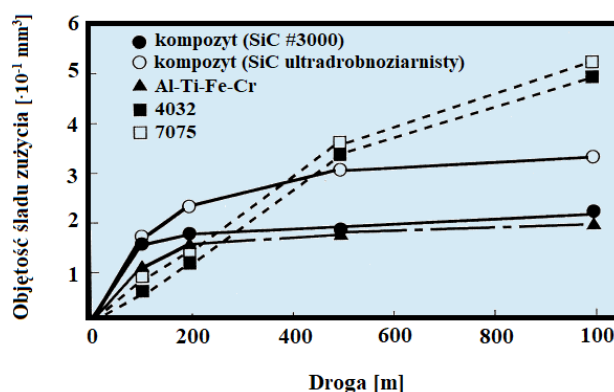
w technologii wysokoenergetycznego rozdrabniania HEBM (ang. *high-energy ball milling*) i następnie prasowanie pod ciśnieniem. Na podstawie analizy dyfrakcji rentgenowskiej wykazano rozdrobnienie ziarna poniżej 100 nm. Badania twardości metodą Vickersa przeprowadzono z zastosowaniem stałego obciążenia 25 g w czasie 10 s. Wartości potencjału przebicia warstwy pasywnej (E_{pit}) wyznaczono na podstawie krzywych polaryzacyjnych. Badania elektrochemiczne przeprowadzono w konwencjonalnej celce elektrochemicznej w układzie trzech elektrod obejmujących badaną próbkę, przeciwelektrodę platynową oraz kalomelową elektrodę odniesienia. Wszystkie testy przeprowadzono w 0,01 molowym roztworze chlorku sodu. Zależności E_{pit} względem twardości Vickersa dla nanokrystalicznych stopów Al-M, czystego aluminium oraz konwencjonalnych stopów aluminium zostały przedstawione na rysunku 10. Twardość stopów Al-M była znacznie większa w porównaniu z konwencjonalnymi stopami aluminium. Potencjały przebicia warstwy pasywnej przesunięte w kierunku wartości dodatnich również wskazują na lepsze właściwości antykorozyjne materiałów nanokrystalicznych. Autorzy [112], podkreślili jednak, że każdy dodatek stopowy inaczej wpływa na właściwości stopu i konieczne są dalsze badania w celu przeprowadzenia oceny ich oddziaływania na stopień rozdrobnienia ziarna i rozpuszczalność w stanie stałym. Ponadto, w artykule [112] zbadano właściwości czystego aluminium w postaci prasowanych proszków HEBM (NC Al). Zauważono wyraźny wpływ rozdrobnienia ziarna na zwiększenie twardości, natomiast nie odnotowano znaczącej poprawy parametrów korozyjnych [112].



Rysunek 10. Zależności potencjału przebicia warstwy pasywnej (E_{pit}) względem twardości Vickersa czystego aluminium, konwencjonalnych stopów aluminium oraz dwuskładnikowych stopów Al-(Mn, Si, Ti, Cr, Ni, Nb, V, Mo) o strukturze nanokrystalicznej na podstawie [112]

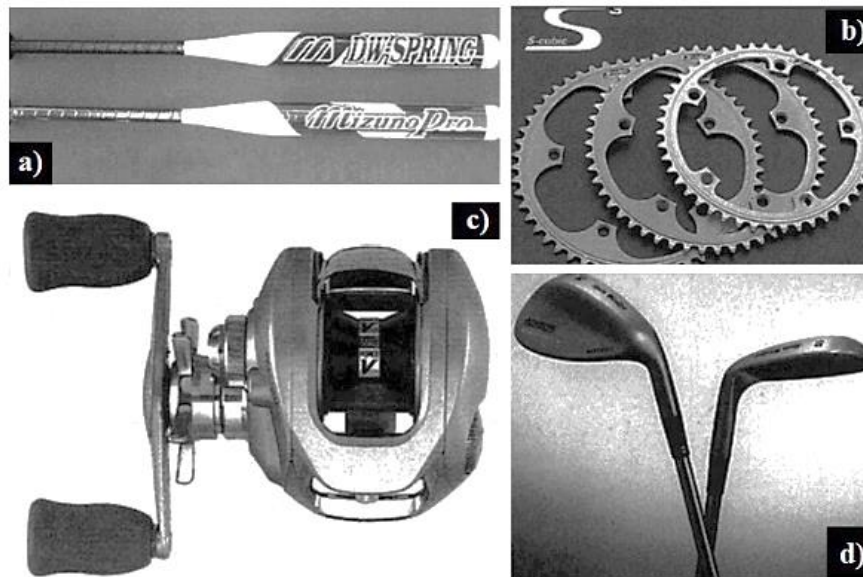
Katarzyna Młynarek-Żak

Szklą metaliczne oraz stopy o strukturze nanokrystalicznej zostały opisane przez Inoue jako materiały odporne na zużycie [84]. Badania porównawcze dla stopu $\text{Al}_{92,5}\text{Ti}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}$ o strukturze nanokrystalicznej, materiałów kompozytowych na osnowie Al-Ti-Fe-Cr wzmocnianych cząstkami SiC oraz konwencjonalnych stopów aluminium zostały opisane w pracy [113]. Wlewki ze stopów Al-Ti-Fe-Cr zostały przygotowane przez topienie łukowe czystych pierwiastków w atmosferze argonu. Stop o strukturze nanokrystalicznej wytworzono metodą wysokociśnieniowej atomizacji gazowej, natomiast materiały kompozytowe otrzymano z proszków Al-Ti-Fe-Cr i SiC (5%) prasowanych w temperaturze 773 K. Testy odporności na zużycie przeprowadzono w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze 473 K. Zastosowano przeciwpróbkę w postaci tarczy ślizgowej ze stali łożyskowej poddaną obciążeniu 2 kg. Droga pokonana przez przeciwpróbkę w badaniu wynosiła 1000 m, natomiast prędkość 0,5 m/s [113]. Rysunek 11 przedstawia zależność objętości śladu zużycia względem drogi pokonanej przez przeciwpróbkę dla kompozytu Al-Ti-Fe-Cr z cząstkami SiC o gradacji 3000, kompozytu Al-Ti-Fe-Cr z ultradrobnymi cząstkami SiC, stopu $\text{Al}_{92,5}\text{Ti}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}$ o strukturze nanokrystalicznej oraz konwencjonalnych stopów na bazie aluminium 4032 i 7075. Stop $\text{Al}_{92,5}\text{Ti}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}$ i kompozyt Al-Ti-Fe-Cr/SiC 3000 wykazały najlepszą odporność na zużycie spośród badanych materiałów ze względu na małą objętość śladu zużycia względem pokonanej drogi przez przeciwpróbkę. Według autorów [113], dobra odporność na zużycie wynika z uzyskania nanostruktury dla stopu $\text{Al}_{92,5}\text{Ti}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Cr}_{2,5}$ oraz osnowy kompozytu. Ponadto, wzmocnienie twardymi cząstkami SiC korzystnie wpłynęło na poprawę własności tribologicznych [113].



Rysunek 11. Własności tribologiczne nanokrystalicznego stopu Al-Ti-Fe-Cr, kompozytów Al-Ti-Fe-Cr wzmocnianych cząstkami SiC oraz konwencjonalnych stopów 4032 i 7075 na podstawie [113]

Według Cantor'a [107] szkła metaliczne na bazie Al-REEs-TMs oraz stopy nanokrystaliczne stanowią najbardziej obiecujące materiały spośród nierównowagowych stopów aluminium. Wraz z rozwojem nanotechnologii, na rynku pojawiły się przedsiębiorstwa produkujące materiały nanostrukturalne. Między innymi firma NanoAl, która oferuje produkty z konwencjonalnych stopów aluminium wytwarzanych technologiami druku 3D [114]. Według autorów [5,37], masywne stopy Al-Ni-Mm-Zr (Mm- miszmetal) o strukturze nanokrystalicznej zostały skomercjalizowane pod nazwą handlową GIGAS przez zrzeszenie japońskich producentów YKK Corporation. Według publikacji [37], materiał znalazł zastosowanie na części robotów, maszyn, formy do odlewania ciśnieniowego, artykuły sportowe oraz ich części, lekkie narzędzia, elementy wózków inwalidzkich. Przykłady elementów wytworzonych z nanokrystalicznych stopów na bazie aluminium przedstawiono na rysunku 12. Firma Sumitomo Electrical Corporation również opatentowała nanokrystaliczny stop Al-Ni-Mm-Zr (NANOALUMI) dla zastosowań na elementy o dużej odporności na wysoką temperaturę i ciągliwości [37].



Rysunek 12. Przykłady produktów wytworzonych z maszynych stopów nanokrystalicznych na bazie aluminium: a) kij baseballowy, b) koło zębate korby rowerowej, c) kołowrotek wędkarski, d) kij golfowy, na podstawie [37]

2.1.3. Struktura i własności stopów aluminium o złożonej strukturze faz międzymetalicznych i kwazikryształów

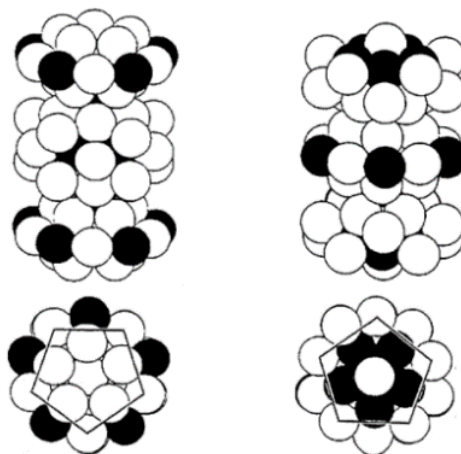
Złożone stopy metali (ang. *complex metallic alloys*, CMAs) są międzymetalicznymi związkami krystalicznymi [40,85]. CMAs składają się z międzymetalicznych faz o złożonej strukturze (ang. *structurally complex alloy phases*, SCAPs lub *structurally complex intermetallic phases*, SCIPs) [115]. Charakteryzują się dużymi komórkami elementarnymi, które mogą być zbudowane z tysięcy atomów. Kryształy, które zawierają kilkadziesiąt atomów na komórkę elementarną [40] oraz kwazikryształy [42] są uznawane za struktury typu SCAPs. CMAs wykazują interesujące właściwości fizykochemiczne tj. dużą przewodność elektryczną w podwyższonej temperaturze, małą przewodność cieplną, dużą twardość, mały współczynnik tarcia oraz dużą odporność na korozję [116]. Zespół wyjątkowych cech stopów złożonych strukturalnie wynika z różnic w transporcie elektronów oraz fononów, ze względu na odmienną budowę atomowej klasycznych sieci krystalicznych. Komórki elementarne w konwencjonalnych metalach i stopach są znacznie mniejsze i złożone z kilku atomów [40]. Symetria translacyjna w takich materiałach znacznie przekracza typowe odległości międzyatomowe, prowadząc niekiedy do właściwości charakterystycznych dla materiałów szklanych [117]. W klasyfikacji złożonych stopów metali, górna granica dotycząca wielkości komórki elementarnej jest nieskończona. Dubois [40] klasyfikuje fazy Lavesa o małych wymiarach komórki elementarnej i tylko 12 atomach na komórkę elementarną do rodziny CMAs. Fazy Lavesa charakteryzują się składem chemicznym typu A_2B (A- atom o małym promieniu, B- atom o dużym promieniu). Krystalizują w sieci regularnej złożonej C15 lub heksagonalnych odmianach polimorficznych C14 i C36. Fazy Lavesa charakteryzują się między innymi dobrą odpornością na korozję i wytrzymałością w wysokiej temperaturze [40,80]. W klasyfikacji faz międzymetalicznych wyróżnia się również fazy elektronowe Hume-Rothery'ego oraz fazy Zintl [40,118].

Najszerzej badaną grupą stopów metali CMAs lub stopów o strukturze SCAPs są stopy aluminium, szczególnie z dodatkami chromu i żelaza [40,116,119,120]. Pierwsze CMAs zidentyfikowano w latach 60-tych w układach Na-Cd, Mg-Al, Cu-Cd, które charakteryzowały się dużymi komórkami elementarnymi zbudowanymi z setek atomów. Jednak od tego czasu, odkryto i opisano wiele faz międzymetalicznych typu SCAPs, w tym szczególnie złożoną fazę $Al_{55,4}Cu_{5,4}Ta_{39,1}$, której jedna komórka elementarna składa się z ponad 20 000 atomów [117].

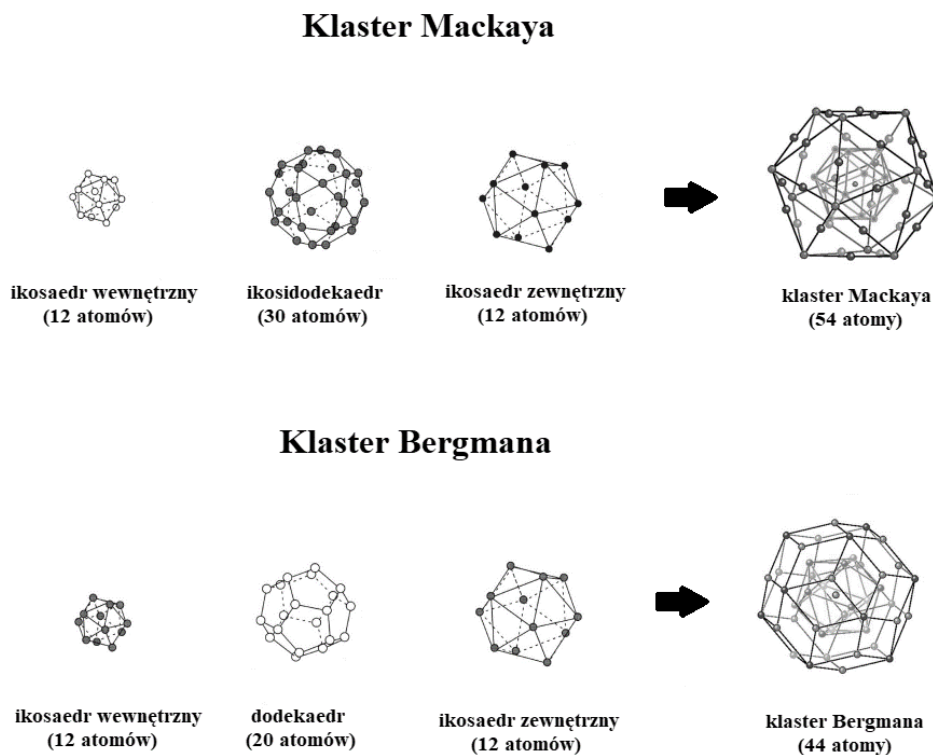
Katarzyna Młynarek-Żak

Głównymi ograniczeniami dla rozwoju tej grupy materiałów był brak metod syntezy jednofazowych CMAs oraz możliwości obliczeniowych i teoretycznych służących do ich opisu.

Kwazikryształy (ang. *quasicrystals*, QCs) obok stanów krystalicznych i amorficznych stanowią trzeci stan ciała stałego [121]. Atomy w strukturze kwazikrystalicznej nie wykazują okresowości charakterystycznej dla kryształu, lecz charakteryzują się uporządkowaniem dalekiego zasięgu [22]. Kwazikryształy wykazują w dużym stopniu symetrie pięciokątne, ośmiokątne, dziesięciokątne, dwunastokątne podlegające specjalnej zasadzie kwaziperiodyczności [122]. Jednym z kryteriów podziału struktur kwazikrystalicznych jest wymiar przestrzeni, według którego wyróżnia się kwazikryształy zerowymiarowe, jednowymiarowe, dwuwymiarowe oraz trójwymiarowe. Podstawowymi jednostkami tworzącymi strukturę kwazikrystaliczną są klaster. Do kwazikryształów zerowymiarowych zaliczane są aproksymanty o symetrii ikosaedru. Jednowymiarowe QCs są zbudowane z rozmieszczonych aperiodycznie w jednym kierunku warstw atomowych. Do dwuwymiarowych kwazikryształów zaliczane są klaster złożone z warstw rozmieszczonych periodycznie wzdłuż jednej osi, natomiast aperiodycznie dla pozostałych kierunków. Przykładem kwazikryształu dwuwymiarowego jest struktura dekalgonalna, dla której przykłady konfiguracji atomowych zostały przedstawione na rysunku 13 [22,123,124]. QCs trójwymiarowe tworzą klaster powłokowe, których warstwy atomowe zorientowane są koncentrycznie względem siebie. Należą do nich kwazikryształy ikosaedryczne, których podstawowymi jednostkami budującymi są klaster Mackaya i Bergmana zilustrowane na rysunku 14.



Rysunek 13. Struktura atomowa klasterów dwuwymiarowych kwazikryształów dekalgonalnych, na podstawie [124]



Rysunek 14. Struktura atomowa klastrów Mackaya i Bergmana, na podstawie [22,124]

Struktury kwazikrystaliczne charakteryzują się wszechstronnymi właściwościami, tj. małą przewodnością cieplną i elektryczną, niskim współczynnikiem tarcia wzdłuż osi nieokresowych, wytrzymałością mechaniczną, dużą twardością, stabilnością termiczną i odpornością na korozję [125,126]. W literaturze [22,121,127–132] opisano wiele systemów stopowych, w których możliwe jest otrzymanie faz kwazikrystalicznych, co świadczy o ich powszechnym występowaniu. Jeden z podstawowych kryteriów podziału struktur kwazikryształów opiera się na ich stabilności obejmując:

- metastabilne układy faz ikosaedrycznych: Al-TMs (TMs: V,Cr,Mn,Ru,Re), Al-(Mn,Cr,Fe)-(Si,Ge), Al-(Cu,Pd)-TMs (TMs: Cr,Mn,Fe,Mo,Ru,Re,Os);
- stabilne układy faz ikosaedrycznych: $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{TMs}$ (TMs: Fe, Ru, Os)₁₂;
- metastabilne układy fazy dekadagonalnej: Al-TMs (TMs: Mn,Co,Fe,Pd), Al-(Cu,Ni,Pd)-TMs (TMs: Fe,Ru,Re,Co,Rh,Ir);
- stabilne układy fazy dekadagonalnej: $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$, $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{15}\text{TMs}_{10}$ (TMs: Fe,Ru,Os).

W literaturze wiele uwagi poświęca się trójskładnikowym stopom Al-Cu-Fe ze względu na pierwiastki chemiczne, które są nietoksyczne, łatwo dostępne, tanie i poddawane

recyklingowi [133]. Udziały atomowe stopów Al-Cu-Fe, dla których można uzyskać ikosaedryczną strukturę kwazikrystaliczną, mieszczą się w zakresie: 23,4-25,1% Cu, 12,6-13,7% Fe i 62,3-62,9% Al dla stopów odlewanych konwencjonalnie, 12,7-18,3% Cu, 14,7-19,6% Fe i 63,3-68,6% Al w przypadku taśm, 15,2-19,9% Cu, 14,2-18,6% Fe i 62,3-68,3% Al dla proszków otrzymywanych metodą atomizacji gazowej [134]. W artykułach [85,133,135] opisano możliwość formowania ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej I-AlCuFe w stopie $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ z zastosowaniem chłodzenia swobodnego, technologii odlewania wysokociśnieniowego do formy miedzianej oraz melt-spinning. Występowanie struktury kwazikrystalicznej potwierdzono przez analizę fazową dyfraktogramów rentgenowskich [85,133,135], wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową [133,135], skaningową kalorymetrię różnicową [85,135] oraz dyfrakcję neutronów [135]. Ponadto, w przypadku zastosowania największej szybkości chłodzenia, zaobserwowano częściowy stan amorficzny [135]. Potencjalne zastosowania kwazikrystalicznych stopów aluminium z dodatkiem miedzi i żelaza wskazano jako katalizatory, elementy urządzeń stosowanych w termometrii do wykrywania przepływu ciepła, absorbery światła w ogniwach słonecznych, elementy konstrukcji bolometrów do detekcji promieniowania podczerwonego, materiały powłokowe, m. in. tłoki silników samochodowych [136,137].

Źródła literaturowe [77,138–142] opisują również możliwość formowania kwazikrystalicznych faz w stopach Al-Ni-Fe za pomocą metod RS. Według Setyawana i in. [139] możliwe jest otrzymanie stabilnej termodynamicznie fazy dekadagonalnej w wąskim zakresie $Al_{71,1-71,7}Ni_{23-24,6}Fe_{4,3-5,3}$ metodą melt-spinning. W pracach [75,76] zidentyfikowano fazę D- $Al_{70,83}Fe_{9,83}Ni_{19,34}$ dla stopów odlewanych wysokociśnieniowo do formy miedzianej za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Stopy o tym samym składzie chemicznym, chłodzone swobodnie ze stanu ciekłego nie wykazały struktury kwazikrystalicznej.

Stopy aluminium o strukturze nanokwazikrystalicznej stanowią coraz szerzej badaną grupę materiałów pod kątem zastosowań konstrukcyjnych. Stopy o takiej strukturze, charakteryzują się występowaniem nanometrycznych faz kwazikrystalicznych w osnowie roztworu stałego aluminium [107]. Nanokwazikryształy oraz kompozyty nanokwazikrystaliczne są opisywane jako innowacyjna grupa materiałów przez Inoue i in. [5]. Wzmocnienie w postaci cząstek nanokwazikrystalicznych do 30% objętościowo zapewnia plastyczność kompozytów aluminiowych [143]. Przeprowadzone badania nad stopami nanokwazikrystalicznymi

wskazują, że dodatki metali przejściowych tj. Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Mo, Mn, Ti, V oraz Zr mają wpływ na powstawanie tego typu struktury [10,36]. Stopy o strukturze nanokwazikrystalicznej opisano między innymi dla systemów stopowych: Al-Fe-Cr [144], Al-Fe-Cr-Ti [145], Al-Mn-Fe [146], Al-V-Fe [147].

Szeroka gama stopów o różnych składach chemicznych, które można wytworzyć nawet z 80 metali z układu okresowego pierwiastków, przyczynia się do zwiększenia stopnia złożoności CMAs i SCAPs. Oznacza to również ogromny potencjał do odkrywania nowych 3-, 4- składnikowych złożonych stopów metali [42]. Stopy Al-Cr-Fe, Al-Cu-Fe oraz Al-Cu-Fe-Cr zostały zaklasyfikowane do grupy stopów typu CMAs, ze względu na występowanie złożonej struktury krystalicznej będącej aproksymantem faz kwazikrystalicznych [116]. Veys i in. [148] wskazali fazę $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ jako związek typu CMAs o interesujących właściwościach elektrochemicznych.

W innych publikacjach [116,120], stopy $Al_{64,2}Cr_{27,2}Fe_{8,1}$ oraz $Al_{66,9}Cu_{11,6}Fe_{11,6}Cr_{10,6}$ typu CMAs zostały wytworzone za pomocą spiekania proszków w postaci walców o średnicy 20 mm, a następnie poddane obróbce cieplnej. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej, zidentyfikowano fazę Al_8Cr_5 dla stopu $Al_{64,2}Cr_{27,2}Fe_{8,1}$ oraz $Al_{6,5}Cr_{0,5}Cu_2Fe$ dla stopu $Al_{66,9}Cu_{11,6}Fe_{11,6}Cr_{10,6}$. Na tej podstawie autorzy sformułowali wniosek, że faza Al_8Cr_5 jest izostrukuralna z $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ (SCAP). Ponadto, autorzy [116,120] również wskazali fazę $Al_{6,5}Cr_{0,5}Cu_2Fe$, która spełnia wymagania dla złożonych stopów metali.

Stopy o złożonej strukturze faz międzymetalicznych charakteryzują się interesującymi własnościami fizykochemicznymi [40]. Między innymi, stopy o strukturze kwazikrystalicznej wykazują unikatowe własności magnetyczne [149]. W publikacji [149] opisano, że dodatki metali przejściowych Fe, Cr, Ni, Cu, Zr w stopach aluminium zawierających QCs zmniejszają podatność magnetyczną (χ). W stanie ciekłym oraz wraz ze zwiększeniem temperatury w stanie stałym, opisano zmianę własności paramagnetycznych w diamagnetyczne [149]. W niektórych pracach [150,151], odnotowano również zachowanie diamagnetyczne kwazikrystalicznych stopów Al-TM w niskich temperaturach [149]. Między innymi, stop $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ w zakresie temperatur 2-300 K wykazywał własności diamagnetyczne [149,152]. Według artykułu [152], własności paramagnetyczne dla stopów Al-Cu-Fe wynikają z udziału faz krystalicznych lub defektów strukturalnych. Diamagnetyzm kwazikryształów oraz ich aproksymantów o wysokim stopniu doskonałości struktury, pozbawioną defektów struktury, opisywał profesor Surowiec [22]. W publikacji [22], autor podkreślił, że czyste aluminium oraz konwencjonalne struktury

Katarzyna Młynarek-Żak

periodyczne stopów na bazie Al charakteryzują się własnościami paramagnetycznymi. Ze względu na możliwość kontrolowania własności magnetycznych przez skład chemiczny i temperaturę, stopy kwazikrystaliczne na bazie Al-TMs mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach elektronicznych i obliczeniowych [149]. W tabeli 4 przedstawiono dane dotyczące własności magnetycznych stopów aluminium o złożonej strukturze zarówno z dodatkami metali przejściowych, jak i niemetali (B, Ge) [150,151,153–158].

Tabela 4. Własności magnetyczne wybranych stopów aluminium o złożonej strukturze na podstawie danych literaturowych [150,151,153–158] w temperaturze pokojowej

Składy chemiczne	Własności	Literatura
$\text{Al}_{86}\text{Cr}_8\text{Fe}_6$	paramagnetyczne	[153]
$\text{Al}_{61,3}\text{Cr}_{31,1}\text{Fe}_{7,6}$		[154]
$\text{Al}_{80}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_5$		[155]
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_9\text{Fe}_{19}$		[156]
$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$	diamagnetyczne	[157]
$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$		[150,151]
$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{12}\text{Co}_{16}$		[157]
$\text{Al}_{70-x}\text{Pd}_{15}\text{Mn}_{15}\text{B}_x$	ferromagnetyczne	[158]
$\text{Al}_{70-x}\text{Pd}_{30-y}\text{B}_x\text{Fe}_y$		[157]
$\text{Al}_{25}\text{Mn}_{45-x}\text{Ge}_{15}\text{B}_{15}\text{Fe}_x$		

Niektóre źródła opisują stopy o złożonej strukturze faz międzymetalicznych w tym kwazikryształy oraz ich aproksymanty, jako materiały odporne na korozję. W tabeli 5 przedstawiono wartości potencjału korozyjnego (E_{corr}) oraz gęstości prądu korozyjnego (j_{corr}) dla wybranych odlewniczych stopów zawierających SCAPs badanych w 0,6 molowym wodnym roztworze NaCl na podstawie publikacji [115,133,159,160]. Według autorów [161,162], własności antykorozyjne zależą od składu chemicznego, a nie od stopnia złożoności struktury. Aczkolwiek, w literaturze wskazano również pozytywny wpływ występowania fazy kwazikrystalicznej na odporność korozyjną w porównaniu ze stopami krystalicznymi o podobnych składach chemicznych [76]. Przedstawione w tabeli 5 parametry elektrochemiczne dla podobnych stopów różnią się. Przykładowo E_{corr} dla stopu $\text{Al}_{74}\text{Co}_{26}$ był równy -515 mV, natomiast dla stopu $\text{Al}_{73}\text{Co}_{27}$ uzyskano wartość bardziej skierowaną w stronę wartości ujemnych (-646 mV). Różnica gęstości prądu korozyjnego dla tych stopów wynosiła $0,53 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Podobnie j_{corr} dla stopu $\text{Al}_{78}\text{Cu}_7\text{Fe}_{15}$ wynosił $0,056 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, podczas gdy dla stopu $\text{Al}_{80}\text{Cu}_5\text{Fe}_{14}\text{Si}_1$ gęstość prądu korozyjnego była równa $0,14 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Parametry elektrochemiczne

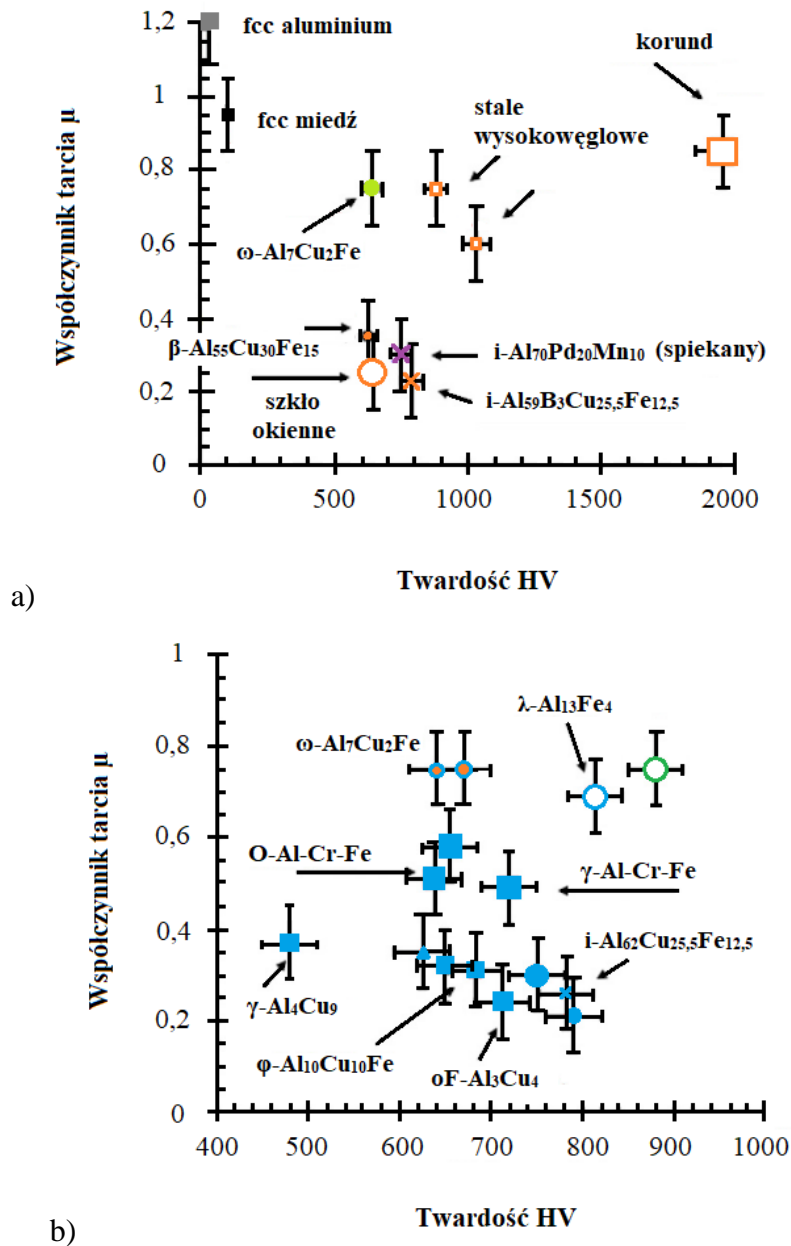
Katarzyna Młynarek-Żak

były zbliżone dla stopów $Al_{88}Pd_{12}$ oraz $Al_{77}Pd_{23}$. Według artykułów [115,133,159,160] opisujących badania stopów przedstawionych w tabeli 5, skład fazowy $Al_{88}Pd_{12}$ oraz $Al_{77}Pd_{23}$ był taki sam, podczas gdy dla stopów Al-Co i Al-Cu-Fe-(Si) różnił się.

Tabela 5. Wartości E_{corr} oraz j_{corr} dla wybranych odlewniczych stopów zawierających SCAPs badanych w 0,6 molowym wodnym roztworze NaCl na podstawie publikacji [115,133,159,160]

Skład chemiczny	E_{corr} [mV vs. Ag/AgCl]	j_{corr} [$A \cdot m^{-2}$]	Literatura
$Al_{74}Co_{26}$	-515	0,58	[159]
$Al_{73}Co_{27}$	-646	0,05	[159]
$Al_{78}Cu_7Fe_{15}$	-586 ± 100	0,056	[133]
$Al_{80}Cu_5Fe_{14}Si_1$	-570 ± 100	0,14	[133]
$Al_{88}Pd_{12}$	-794	0,89	[160]
$Al_{77}Pd_{23}$	-809	0,82	[160]

Odporność na ścieranie stopów o złożonej strukturze faz międzymetalicznych została opisana w publikacjach [40,163,164]. Na rysunku 15 zestawiono zależności współczynnika tarcia względem twardości wybranych materiałów inżynierskich wraz ze stopami o złożonej strukturze w tym kwazikryształów oraz ich aproksymantów na podstawie pracy [159]. Na rysunku 15a widoczne są mniejsze wartości współczynnika tarcia dla stopów zawierających fazy $\beta-Al_{55}Cu_{30}Fe_{15}$, $i-Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ oraz jednofazowego stopu $i-Al_{59}B_3Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ w porównaniu do fcc-Al, fcc-Cu, stali wysokowęglowych oraz korundu. Charakteryzowały się również dużą twardością powyżej 600 HV. W przypadku danych przedstawionych na rysunku 15b, stopy Al-Cu z wyjątkiem stopu zawierającego fazę $\phi-Al_{10}Cu_{10}Fe$, charakteryzują się małymi wartościami współczynnika tarcia, które zmniejszają się wraz ze zwiększeniem twardości. Autorzy pracy [159], zwrócili uwagę, że związki zawierające chrom i żelazo oraz stop z fazą $\omega-Al_7Cu_2Fe$ wykazały większy współczynnik tarcia, który nie jest zależny od twardości.



Rysunek 15. Zależność współczynnika tarcia w funkcji twardości wybranych materiałów inżynierskich wraz ze stopami o złożonej strukturze, na podstawie [163]

Na podstawie badań właściwości fizykochemicznych, złożone stopy metali mają potencjalne zastosowania jako materiały termoelektryczne, katalityczne oraz konstrukcyjne [117]. Ze względu na ciągłe postępy w inżynierii materiałowej, stopy typu CMAs mogą znaleźć innowacyjne zastosowania na przykład na izolację cieplną w niskich temperaturach (Al-Cu-Fe) lub materiały do magazynowania wodoru. Prowadzone są również próby wytwarzania materiałów kompozytowych zawierających SCAPs, ze względu na zwiększoną wydajność

Katarzyna Młynarek-Żak

mechaniczną. Kompozyty z udziałem tych faz wytwarza się zarówno przez łączenie z polimerami, metalami lekkimi oraz przez wytrącanie nanocząstek. Potencjał aplikacyjny dostrzegany jest również w elementach maszyn działających pod dużym obciążeniem, w satelitach lub w technologii próżniowej [42]. Stopy aluminium o złożonej strukturze znalazły wiele praktycznych zastosowań. Według danych literaturowych [22], stop $Al_{93}Mn_5Co_2$ o osnowie aluminium wzmocnionej sferycznymi wydzieleniami fazy ikosaedrycznej jest wytwarzany w Japonii na skalę przemysłową. Nie znaleziono jednak informacji dotyczących obszaru zastosowań tego materiału. W tabeli 6 przedstawiono wybrane oraz potencjalne zastosowania stopów o złożonej strukturze faz międzymetalicznych (w tym kwazikryształów) na bazie aluminium. Natomiast na rysunku 16 przedstawiono wybrane przykłady zastosowań stopów CMAs na bazie aluminium: a) łopatką turbiny silnika helikoptera z warstwą ochronną 0,3 mm wytworzoną ze stopu AlCoFeCr (CMAs), b) kolektor dolotowy kompozytowy, wzmocniany cząstkami AlCuFeB (CMAs) wykonany w technologii selektywnego spiekania laserem (ang. *selective laser sintering*, SLS) [39,40,165].

Tabela 6. Wybrane oraz potencjalne zastosowania stopów o złożonej strukturze na bazie aluminium [39,40,165]

Skład chemiczny	Postać	Zastosowanie	Literatura
Al-Co-Fe-Cr	powłoka	przemysł lotniczy- łopatki turbin w silnikach helikopterów	[39,40]
Al-Cu-Fe-B	cząstki	przemysł motoryzacyjny- kolektor dolotowy	[39,40,165]
Al-Cu-Fe-Cr	powłoka	przedmioty codziennego użytku- naczynia kuchenne Cybernox®	[22]
Al-Cu-Fe Al-Pd-Mn Al-Co Al-Fe	cząstki	przemysł chemiczny- katalizatory	[39,40]
Al-Cu-Fe	nanokwazikrystality	energetyka- kolektory słoneczne	[39]



Rysunek 16. Przykłady zastosowań stopów o złożonej strukturze na bazie aluminium:
a) łopatką turbiny silnika helikoptera z warstwą ochronną 0,3 mm wytworzoną ze stopu AlCoFeCr (CMAs), b) kolektor dolotowy kompozytowy, wzmacniany cząstkami AlCuFeB (CMAs) wykonany w technologii SLS, na podstawie [39,40,165]

2.2. Wpływ dodatków stopowych w stopach aluminium na własności fizykochemiczne

Czyste aluminium charakteryzuje się stosunkowo niskimi własnościami mechanicznymi, które pozwoliłyby na jego zastosowanie jako materiał konstrukcyjny. W celu poprawy wytrzymałości mechanicznej oraz odporności na korozję, należy stosować odpowiednie dodatki stopowe. Metale przejściowe stosowane są w niewielkich udziałach praktycznie we wszystkich komercyjnych stopach aluminium [166]. Dalibor Vojtěch w publikacji [167] podkreśla znaczenie stopów Al-TMs wytwarzanych w technologiach RS, ze względu na odnotowane duże wartości wytrzymałości na rozciąganie (powyżej 1200 MPa), dwukrotnie wyższe niż dla komercyjnych, wysokowytrzymałych stopów na bazie aluminium. Między

innymi, dodatki TMs o niskich współczynnikach dyfuzji, w stopach aluminium poprawiają stabilność termiczną [167]. Na podstawie danych literaturowych dotyczących kształtowania faz nanokrystalicznych, amorficznych oraz kwazikrystalicznych, w pracy dokonano wyboru pierwiastków stopowych, które należą do grupy metali przejściowych: Fe, Cr, Cu, Ni, Y, Zr. W tabeli 7 zestawiono wpływ wybranych dodatków stopowych na własności stopów aluminium [85,167–175].

Generalnie, dodatek żelaza w stopach aluminium zwiększa wytrzymałość. Sasaki i in. [176] wskazali na tworzenie się faz nanokrystalicznych Al_6Fe w próbkach spiekanych metodą plazmową. Dodatek żelaza umożliwia powstanie fazy międzymetalicznej $Al_{13}Fe_4$, która wpływa na rozdrobnienie ziarna w strukturze oraz poprawia własności mechaniczne [168]. W pracy wykazano, że dodatek żelaza 10% w nanokrystalicznym stopie aluminium prowadzi do uzyskania poprawy odporności na korozję [170]. Zastosowanie dodatku Fe w stopach Al-Cr przyczynia się do zwiększenia stabilności termicznej oraz właściwości mechanicznych [167].

W stopach aluminium dodatek chromu zapewnia uzyskanie jednorodnej, drobnoziarnistej struktury, konsekwentnie zwiększając twardość i odporność na korozję [171]. Ponadto, dodatek Cr charakteryzuje się niskim współczynnikiem dyfuzji przyczyniając się do poprawy stabilności termicznej w stopach aluminium. W materiałach wytwarzanych z zastosowaniem technologii RS, można osiągnąć wysoki stopień przesylenia chromem roztworu stałego aluminium [167]. W nanokrystalicznych stopach Al-Fe, dodatek Cr 5% wpłynął korzystnie na poprawę odporności na korozję [170].

W konwencjonalnych stopach aluminium, dodatek miedzi wpływa korzystnie na właściwości wytrzymałościowe, twardość oraz poprawia skrawalność. W pracy [174] badano wpływ dodatku miedzi na własności mechaniczne stopów odlewniczych Al-Cu. Na podstawie opisanych wyników, autorzy udowodnili, że dodatek Cu do 8% zwiększa granicę plastyczności oraz wytrzymałość na rozciąganie [174]. Wykazano również, że dodatek miedzi przyczynia się do zwiększenia odporności na korozję, ale w niektórych stopach zwiększa podatność na korozję naprężeniową [169].

Nikiel w stopach aluminium został opisany w pracy [169], jako dodatek zwiększający twardość, wytrzymałość na ściskanie i zginanie przez formowanie fazy Al_3Ni . W publikacji [35], Li i in. opisali eksperymentalne składy chemiczne Al-Ni jako materiały o potencjalnym zastosowaniu na elementy silników w samochodach elektrycznych. Autorzy [35] wskazali,

że stopy Al-Ni wykazywały dobrą wytrzymałość mechaniczną oraz przewodność elektryczną. Jednak duży koszt niklu może ograniczać jego praktyczne zastosowanie na szeroką skalę [35].

W literaturze opisano korzystny wpływ na właściwości mechaniczne pierwiastków ziem rzadkich, takich jak itr [169]. Rozpuszczalność itru w osnowie aluminium jest ograniczona, stąd stopy Al-Y mogą charakteryzować się dobrym przewodnictwem elektrycznym [177,178]. W literaturze [38,62] dużą uwagę poświęca się stopom Al-Y oraz Al-Y-Fe o strukturze amorficznej, natomiast w dalszym ciągu brakuje danych dotyczących wpływu itru na właściwości fizykochemiczne. W pracy [61] podjęto próbę analizy wpływu dodatku żelaza i itru na strukturę oraz odporność korozyjną stopów $Al_{88}Y_{8-x}Fe_{4+x}$ ($x = 0, 1, 2$). Autorzy [61] wykazali, że najlepszymi właściwościami antykorozyjnymi odznaczał się stop $Al_{88}Y_7Fe_5$. Jednakże, w artykule [85] stopy z dodatkiem itru o udziałach atomowych 20 i 24% charakteryzowały się najgorszą odpornością korozyjną, wynikającą z najbardziej skierowanych w kierunku wartości ujemnych potencjałów korozyjnych. W literaturze [173] opisany został wpływ dodatku itru do znormalizowanego stopu 5083 (Al-Mg-Mn). Autorzy artykułu [173] wykazali, że metale ziem rzadkich, a szczególnie itr, przyczyniają się do poprawy właściwości, szczególnie mechanicznych, większości stopów aluminium.

Dodatek cyrkonu w stopach aluminium jest stosowany w celu kontrolowania wielkości ziarn podczas procesów rekrytalizacji oraz zwiększenia odporności w wysokich temperaturach [175]. W pracy [172] przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu dodatku Zr i Ti na właściwości czystego aluminium. Na podstawie wyników [172] udowodniono, że dodatek cyrkonu ma wpływ na fragmentację struktury. Autorzy wskazali, że Zr powoduje zmniejszenie twardości, wytrzymałości oraz odporności na zużycie. W stopach Al-Zr odnotowano zwiększenie ciągliwości w porównaniu z czystym aluminium oraz ze stopami Al-Ti, Al-Ti-Zr [172]. W artykule [85], scharakteryzowano stopy z dodatkiem cyrkonu o udziałach atomowych 20 i 24% jako odporne na korozję ze względu na duże wartości oporu polaryzacyjnego oraz małą gęstość prądu korozyjnego. Z punktu widzenia zdolności formowania struktury amorficznej, w jednej z prac wykazano, że dodatek cyrkonu w stopach aluminium negatywnie wpływa na GFA ze względu na wysoką temperaturę topnienia oraz tworzenie fazy Al_3Zr [179].

Tabela 7. Wpływ wybranych dodatków stopowych na własności stopów na bazie aluminium [85,167–175]

Dodatek stopowy	Własność	Oddziaływanie	Literatura
Żelazo	Rozdrobnienie ziarna	●	[168]
	Porowatość odlewów	○	[169]
	Własności mechaniczne	●	[168]
	Ciągliwość	○	[169]
	Odporność korozyjna	●	[170]
	Stabilność termiczna	●	[167]
Chrom	Rozdrobnienie ziarna	●	[171]
	Własności mechaniczne	●	[167,171]
	Odporność korozyjna	●	[171]
	Stabilność termiczna	●	[167]
Miedź	Skrawalność	●	[169]
	Wytrzymałość	●	[174]
	Twardość	●	[169]
	Odporność korozyjna	●○	[169]
Nikiel	Wytrzymałość	●	[169]
	Twardość	●	[169]
Itr	Wytrzymałość	●	[173]
	Odporność korozyjna	○	[85]
Cyrkon	Rozdrobnienie ziarna	●	[172]
	Odporność korozyjna	●	[85]
	Stabilność termiczna	●	[175]

Wyjaśnienie oznaczeń: ● – poprawa ○ – pogorszenie.

2.3. Parametry termodynamiczne jako narzędzie projektowania nowoczesnych stopów aluminium

Ograniczenie kosztów związanych z badaniami eksperymentalnymi może zostać zrealizowane dzięki metodom przewidywania uporządkowania atomów w strukturze. Skład fazowy stopów metali wytwarzanych metodami swobodnego chłodzenia może być określany przy pomocy opracowanych układów równowagi fazowej. Przemiany strukturalne podczas krzepnięcia zależą od składu chemicznego, temperatury oraz ciśnienia [80]. W przypadku składu fazowego stopów wytwarzanych ze zwiększoną szybkością chłodzenia układy równowagi fazowej są niewystarczające. Istnieje również podejście termodynamiczne, według którego znajomość własności fizykochemicznych pierwiastków będących składnikami stopu pozwala na wyznaczenie parametrów określających rodzaj struktury [80].

Oprócz kryteriów związanych ze składem chemicznym stopów o strukturze amorficznej, zaproponowanych przez Inoue [36] i Egami [60], podjęto próby zastosowania obliczeń termodynamicznych [58]. Parametry, które w stopach metali określają stan równowagi termodynamicznej to: ciśnienie, objętość, temperatura, entropia, energia wewnętrzna oraz entalpia. W literaturze opisano podejście termodynamiczne zarówno w projektowaniu szkieł metalicznych [69,179], jak również stopów kwazikrystalicznych [76]. W celu zrozumienia zasad doboru parametrów termodynamicznych do określenia tendencji formowania konkretnych struktur, należy zdefiniować podstawowe pojęcia związane z entropią, entalpią i energią swobodną Gibbsa.

Entropia S , według podejścia termodynamicznego, jest miarą nieuporządkowania układu cząstek. Została wprowadzona przez Clausiusa jako integralna część teorii Boltzmana [180]. Prace Gibbsa dotyczące mechaniki statystycznej opisują entropię w koncepcji przestrzeni probabilistycznej [180]. Wartość entropii zwiększa się w procesach samorzutnych i osiąga ekstremum w stanie równowagi [80]. Entropia konfiguracyjna ΔS^{config} stanowi wielkość termodynamiczną, która charakteryzuje chaos strukturalny uwzględniając skład chemiczny i udziały atomowe pierwiastków w stopie [76,181]. Według autorów [182] charakteryzuje przechłodzenie cieczy zbliżające się do stanu szklistego. Entropię konfiguracyjną można zapisać za pomocą równania:

$$\Delta S^{\text{config}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad [2]$$

gdzie:

R - stała gazowa,

c_i - stężenie pierwiastka chemicznego „i”,

n - liczba pierwiastków wchodzących w skład stopu.

Entropia niedopasowania ΔS^{mis} uwzględnia wielkość atomów oraz jest jednym z najważniejszych parametrów określania GFA [76,181]. Wyznacza się ją na podstawie poniższych równań:

$$\Delta S^{\text{mis}} = R \left[\frac{3}{2} (\zeta^2 - 1) y_1 + \frac{3}{2} (\zeta - 1)^2 y_2 - \left\{ \frac{1}{2} (\zeta - 1)(\zeta - 3) + \ln \zeta \right\} (1 - y_3) \right] \quad [3]$$

$$\zeta = \frac{1}{1-\xi} \quad [4]$$

$$y_1 = \frac{1}{\sigma^3} \sum_{j>1=1}^3 (d_i + d_j)(d_i - d_j)^2 c_i c_j \quad [5]$$

$$y_2 = \frac{\sigma^2}{(\sigma^3)^2} \sum_{j>1=1}^3 d_i d_j (d_i - d_j)^2 c_i c_j \quad [6]$$

$$y_3 = \frac{(\sigma^2)^3}{(\sigma^3)^2} \quad [7]$$

$$\sigma^k = \sum_{i=1}^3 c_i d_i^k; \quad k = 2, 3 \quad [8]$$

gdzie:

ξ - jest frakcją upakowania (0,64 dla gęstego upakowania losowego),

d_i, d_j - średnice atomowe pierwiastków chemicznych „i” oraz „j”.

Entalpia H jest wielkością charakteryzującą rozpuszczalność składników stopu [179]. Entalpię mieszania dla stopów wieloskładnikowych można wyznaczyć za pomocą równania:

$$\Delta H^{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad [9]$$

gdzie:

Ω_{ij} - stanowi parametr interakcji pierwiastków chemicznych „i” oraz „j” w roztworze.

Model Miedemy stanowi narzędzie do obliczania między innymi entalpii tworzenia szkielet metalicznych (ΔH^{amorf}). Zgodnie z tym modelem, struktura nieuporządkowana tworzy się, jeżeli wartość ΔH^{amorf} jest mniejsza od entalpii formowania roztworów stałych [45]. Model Miedemy został zastosowany do wyznaczania ciepła mieszania w dwuskładnikowych stopach na bazie metali przejściowych. Następnie, podejście to zastosowano do obliczeń stopów trój- i wieloskładnikowych [45]. Między innymi, Takeuchi i Inoue [183] zastosowali tę metodę

Katarzyna Młynarek-Żak

w obliczaniu zdolności formowania struktury amorficznej dla 338 stopów. Wartości entalpii tworzenia szkieł metalicznych wyznacza się na podstawie wzorów:

$$\Delta H_k^x = 4\Delta H_{ij}^x c_i c_j \quad [10]$$

$$\Delta H^x = \sum_{k=1}^N \Delta H_k^x \quad [11]$$

gdzie:

N - liczba różnych par atomowych,

k - numer pary atomowej.

Zarówno entropia, jak i entalpia mają duży wpływ na termodynamikę fazy ciekłej oraz krystalizacji. Istotnym parametrem jest zatem energia swobodna Gibbsa G (in. entalpia swobodna).

$$\Delta G^{mix} = \Delta H^{mix} - T_x \Delta S^{conf}$$

gdzie:

T_x - średnia wartość temperatury topnienia wyznaczona na podstawie równania:

$$T_x = \sum_{i=1}^n c_i T_{m,i} \quad [12]$$

gdzie:

$T_{m,i}$ - temperatura topnienia czystego pierwiastka „i”.

Entalpię swobodną tworzenia fazy amorficznej (ΔG^{amorf}) wyznacza się za pomocą równania:

$$\Delta G^x = \Delta H^x - T_x \Delta S^{conf} \quad [13]$$

Obliczenia termodynamiczne zostały przedstawione w pracy [69] dla amorficznych stopów $Al_{86}Y_8Ni_6$ oraz $Al_{88}Y_3Ce_3Ni_6$ w celu określenia GFA. Autorzy ustalili, że oba składy chemiczne charakteryzowały się ujemnymi wartościami energii swobodnej Gibbsa, dlatego ich zdolność formowania struktury amorficznej jest porównywalna. Wywnioskowano również, że relatywnie większe wartości entropii niedopasowania i entropii konfiguracyjnej wskazują na dobrą zdolność formowania szkieł metalicznych [69,184]. W artykule [185], zostały przedstawione wnioski, według których GFA stopów Al-Fe-Ge zależy od minimalnych

wartości entalpii mieszania oraz energii swobodnej Gibbsa mieszania. W publikacji [186], podobnie stwierdzono, że zdolność formowania struktury amorficznej dla stopów Al-Zr-(Fe,Co,Ni,Cu) jest związana z ujemną entalpią mieszania. W tabeli 8 zestawiono wartości wybranych parametrów termodynamicznych dla stopów na bazie aluminium wytwarzanych z zastosowaniem technologii szybkiego chłodzenia ze stanu ciekłego [76,179]. W artykule [179] dotyczącym stopów Al-Zr-Ni-Fe-Y wykazano, że optymalizacja składu chemicznego na podstawie parametrów związanych z entropią ma wpływ na formowanie struktury amorficznej. Faza amorficzna została zidentyfikowana dla stopów $Al_{80}Zr_5Ni_5Fe_5Y_5$ oraz $Al_{80}Zr_{4,7}Ni_{4,39}Fe_{4,27}Y_{6,64}$. Na podstawie obliczeń, ustalono, że dla tych składów chemicznych uzyskano największe wartości entropii konfiguracyjnej oraz sumy entropii składającej się z entropii konfiguracyjnej oraz entropii niedopasowania [179]. W przypadku zdolności formowania struktury kwazikrystalicznej, przeprowadzono obliczenia termodynamiczne dla wybranych stopów z układu Al-Ni-Fe [76]. Kwazikrystaliczna faza dekalgonalna (D- $Al_{70,83}Fe_{9,83}Ni_{19,34}$) została zidentyfikowana dla stopu $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$, natomiast pozostałe badane stopy ($Al_{71}Ni_{29}$, $Al_{71}Ni_{28}Fe_1$, $Al_{71}Ni_{14,5}Fe_{14,5}$, $Al_{71}Fe_{29}$) charakteryzowały się strukturą krystaliczną. Na podstawie wyników badań strukturalnych i obliczeń termodynamicznych, ustalono, że optymalizacja energii swobodnej Gibbsa tworzenia roztworu stałego oraz równowaga tego parametru z entropią konfiguracyjną wpływają na tworzenie kwazikryształów [76]. Faza kwazikrystaliczna została zidentyfikowana dla stopów, których entropia konfiguracyjna wynosiła $5,67 \div 6,47$ J/molK, między innymi dla $Al_{71,5}Ni_{21,5}Fe_7$ (6,29 J/molK), $Al_{71,5}Ni_{26}Fe_{2,5}$ (5,67 J/molK), $Al_{75}Ni_{15}Fe_{10}$ (6,07 J/molK), $Al_{75}Ni_{20}Fe_5$ (6,07 J/molK) wygrzewanych izotermicznie w temperaturze 850°C przez 2-3 tygodnie [76,187], $Al_{72,5}Fe_{14,5}Ni_{13}$ (6,47 J/molK) przetapianego łukowo i odlewanego do miedzianej formy chłodzonej wodą [76,188], $Al_{72}Ni_{24}Fe_4$ (5,88 J/molK) wygrzewanego izotermicznie w temperaturze 850°C przez 50h [76,189]. Dla jednofazowych stopów kwazikrystalicznych wartości ΔS^{conf} stanowiły około 6,1 J/molK, na przykład $Al_{71,5}Ni_{23,5}Fe_5$ (6,07 J/molK) wygrzewanego izotermicznie w temperaturze 850°C przez 2-3 tygodnie [76,187], $Al_{71,3}Fe_{5,3}Ni_{23,4}$ (6,13 J/molK) wygrzewanego izotermicznie w temperaturze 900°C przez 51 h i poddanego chłodzeniu wodą [76,140], $Al_{71,6}Ni_{23,7}Fe_{4,5}$ (6,02 J/molK) wygrzewanego izotermicznie w temperaturze 850°C przez 50 h [76,189] oraz $Al_{75}Ni_{10}Fe_{15}$ (6,07 J/molK) wytwarzanego metodą melt-spinning [76,138]. Ponadto, przedstawione w publikacji [76] wartości energii swobodnej Gibbsa tworzenia roztworu stałego dla stopów wygrzewanych

Katarzyna Młynarek-Żak

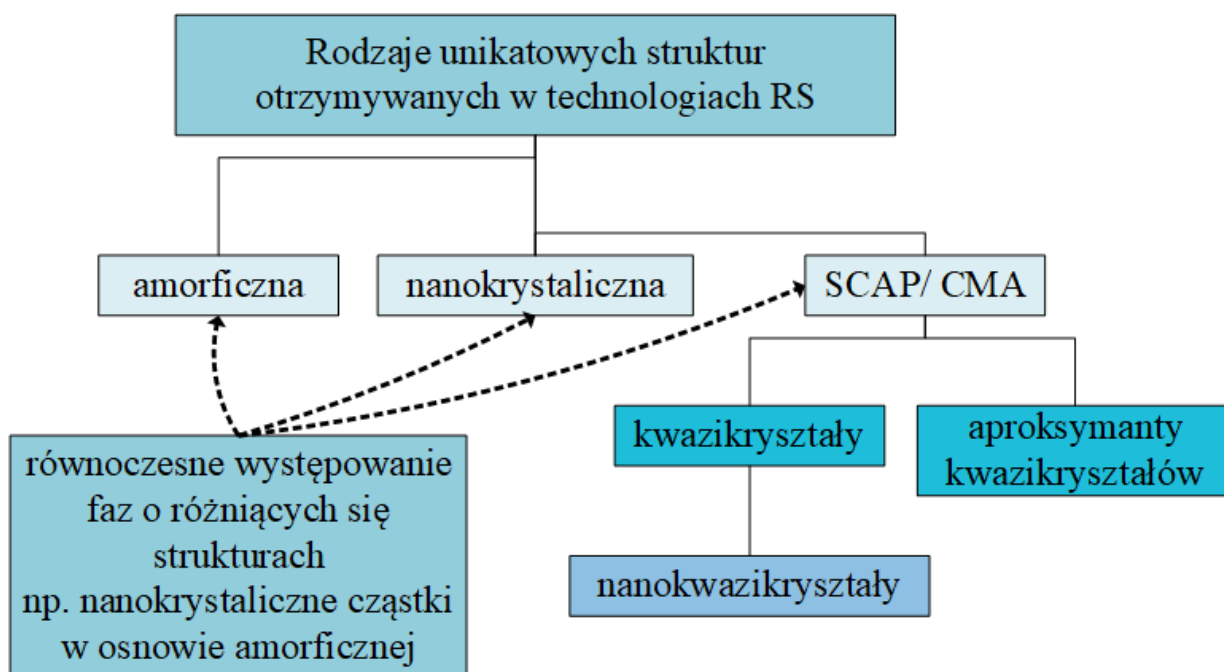
izotermicznie były najbardziej ujemne dla stopu o jednofazowej strukturze kwazikrystalicznej $Al_{71,5}Ni_{23,5}Fe_5$ (-28,64 kJ/mol). Według sformułowanych w artykule [76] wniosków, parametr ΔG^{ss} może mieć wpływ na formowanie struktury kwazikrystalicznej. Autorzy publikacji podkreślili również, że istotne znaczenie ma dodatkowo technologia wytwarzania. Na przykład, stop $Al_{75}Ni_{20}Fe_{15}$, pomimo parametru ΔG^{ss} przesuniętego w kierunku wartości dodatnich w porównaniu z innymi stopami, charakteryzował się jednofazową strukturą kwazikrystaliczną [76].

Tabela 8. Wartości ΔS^{conf} , ΔS^{mis} , ΔG^{ss} dla stopów na bazie aluminium wytwarzanych za pomocą technologii szybkiego krzepnięcia ze stanu ciekłego [76,179]

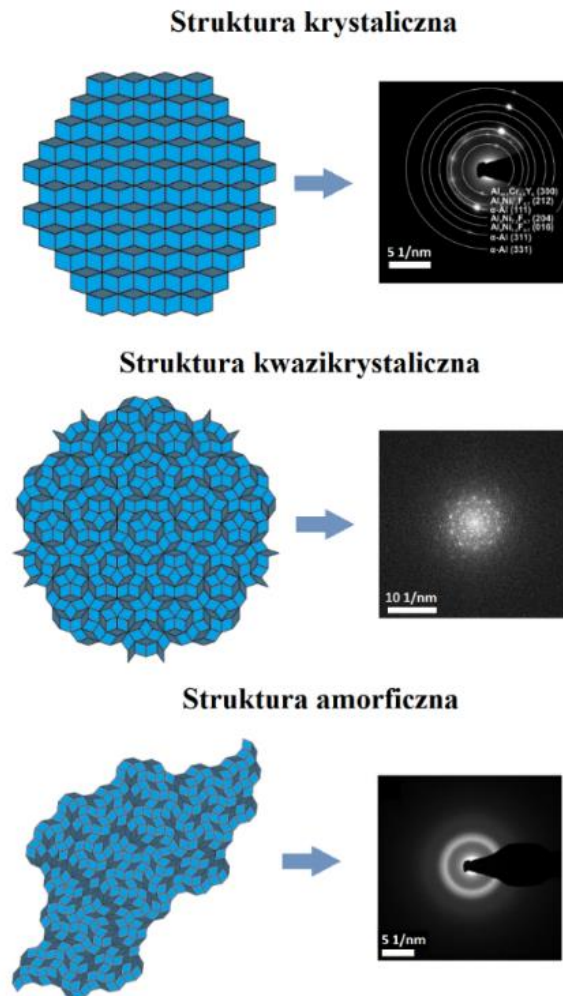
Skład chemiczny (postać/technologia)	Zidentyfikowane fazy	ΔS^{conf} [J/molK]	ΔS^{mis} [J/mol]	ΔG^{ss} [kJ/mol]	Lit.
$Al_{80}Zr_5Ni_5Fe_5Y_5$ (taśma/melt-spinning)	amorficzna + Al_3Zr + Al + $AlNi_2Y_2$	6,47	1,01	-	[179]
$Al_{80}Zr_{4,7}Ni_{4,39}Fe_{4,27}Y_{6,64}$ (taśma/melt-spinning)	amorficzna + Al_3Zr + Al + $Fe_{0,7}Ni_{1,3}Al_9$	6,44	1,13	-	
$Al_{80}Fe_{10}Y_{10}$ (taśma/melt-spinning)	$Al_{10}Fe_2Y + Al +$ Al_3Y	5,31	1,45	-	
$Al_{80}Zr_{9,97}Ni_{2,15}Fe_{0,06}Y_{7,82}$ (taśma/melt-spinning)	$Al_3Zr + Al_3Zr$ + Al	5,78	1,03	-	
$Al_{80}Zr_{9,97}Ni_{0,03}Y_{10}$ (taśma/melt-spinning)	$Al_3Zr + Al_3Y + Al$	5,33	1,11	-	
$Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ (płytko/odlewanie wysokociśnieniowe)	D- $Al_{70,83}Fe_{9,83}Ni_{19,34}$ + $Al_3Ni_2 + B2$ $Fe(Al,Ni)$	6,12	0,64	-28,98	[76]
$Al_{71}Ni_{14,5}Fe_{14,5}$ (płytko/odlewanie wysokociśnieniowe)	$Fe_{2,65}Ni_{1,45}Al_{9,9} +$ $Fe_4Al_{13} + Al_3Ni_2$	6,68	0,66	-27,61	
$Al_{71}Fe_{29}$ (płytko/odlewanie wysokociśnieniowe)	$Al_{5,6}Fe_2$	5,01	0,7	-20,55	
$Al_{71}Ni_{29}$ (płytko/odlewanie wysokociśnieniowe)	$Al_3Ni_2 + Al_3Ni + Al$	5,01	0,63	-28,35	
$Al_{71}Ni_{28}Fe_1$ (płytko/odlewanie wysokociśnieniowe)	$Al_3Ni_2 + Al_3Ni + Al$	5,37	0,63	-28,65	

2.4. Charakterystyka technologii szybkiego krzepnięcia

W metalach i ich stopach wyróżnia się strukturę krystaliczną, amorficzną oraz złożonych faz międzymetalicznych składających się z kwazikryształów i ich aproksymantów. Wraz ze zwiększeniem szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego możliwe jest uzyskanie innych konfiguracji. Rodzaje struktur, które są otrzymywane z zastosowaniem technologii RS przedstawiono na rysunku 17 [4,85,116]. Podział zaproponowano na podstawie danych z publikacji [4], który uzupełniono o wyniki badań z artykułów [85,116]. Materiały krystaliczne charakteryzuje uporządkowanie dalekiego zasięgu, które nie występuje w strukturze kwazikrystalicznej oraz amorficznej. Konsekwencją tych różnic są odmienne własności fizykochemiczne [81,190,191]. Schematyczną konfigurację atomów dla struktury krystalicznej, kwazikrystalicznej i amorficznej przedstawiono na rysunku 18 wraz z charakterystycznymi dla nich dyfrakcjami elektronowymi wybranych obszarów (ang. *selected area electron diffraction*, SAED) z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (ang. *transmission electron microscopy*, TEM) [72,74,75,192]. Konwencjonalne stopy metali wytwarzane z małą szybkością chłodzenia charakteryzują się budową krystaliczną [1,24,80]. Atomy w kryształach powtarzają się okresowo w całej objętości w co najmniej trzech nierównoległych kierunkach [24,80].



Rysunek 17. Struktury stopów metali otrzymywane za pomocą technologii RS [4]



Rysunek 18. Schemat przedstawiający uporządkowania atomów w strukturze krystalicznej, kwazikrystalicznej i amorficznej wraz z przykładowymi dyfrakcjami elektronowymi na podstawie [72,74,75,192]

Szybkie krzepnięcie RS zostało zdefiniowane jako szybkie odprowadzenie ciepła podczas przejścia ze stanu ciekłego w wysokich temperaturach do materiału stałego w temperaturze otoczenia [9]. Według literatury, aby proces został zakwalifikowany jako szybkie krzepnięcie, szybkość chłodzenia musi być większa niż 10^4 K/s, aczkolwiek zmiany strukturalne charakterystyczne dla technologii RS można uzyskać również przy szybkości chłodzenia 10^3 K/s [8]. Klasyfikacja szybkiego krzepnięcia może być rozpatrywana jako funkcja: postaci (np. proszki), otrzymanej struktury (np. wielkość ziarn, cząstek), szybkości chłodzenia [8]. Do technologii RS należą: chłodzenie wodą, odlewanie pod wysokim ciśnieniem, odlewanie do formy miedzianej [7]. Na rysunku 19 przedstawiono podział technologii szybkiego chłodzenia cieczy metalicznej [8,193].



Rysunek 19. Podział technologii szybkiego krzepnięcia cieczy metalicznej [8,193,194]

Przechłodzone stopy metali przy zastosowaniu dużych szybkości krzepnięcia ze stanu ciekłego wykazują bardzo interesujące właściwości. Odnotowane zostały odchylenia pod kątem występowania struktur w stanach równowagi, między innymi przez obecność metastabilnych faz, w tym przesyconych roztworów stałych, faz międzymetalicznych, SCAPs [96]. Przy zastosowaniu odpowiednich układów stopowych można uzyskać strukturę amorficzną [24]. Suryanarayana oraz Inoue w publikacji [96] wskazują dwa podstawowe wymagania dla osiągnięcia dużych szybkości krzepnięcia ze stanu ciekłego: uformowanie cienkiej warstwy materiału z roztopionego metalu oraz kontakt termiczny z podłożem o dużej przewodności cieplnej w celu szybkiego odprowadzenia ciepła z cieczy metalicznej. Istnieje zależność, z której wynika, że wraz ze zmniejszeniem grubości przekroju zwiększa się szybkość krzepnięcia [87]. Szybkość krzepnięcia jest wyrażona wzorem:

$$R = \frac{A}{x^2}$$

[14]

gdzie:

A- stała, funkcja właściwości materiału i początkowej temperatury,

x- odległość od powierzchni kontaktu płyta/podłoże.

Odlewanie ciągłe na wirujący bęben (ang. *melt-spinning*, MS) nazywane również metodą spinningu jest technologią stosowaną do wytwarzania metalowych materiałów amorficznych, nanokrystalicznych, bądź CMAs w postaci cienkich taśm. W tej technologii ciekły metal poddawany jest bardzo dużemu chłodzeniu o szybkości, która może osiągać od 10^4 do 10^9 K/s.

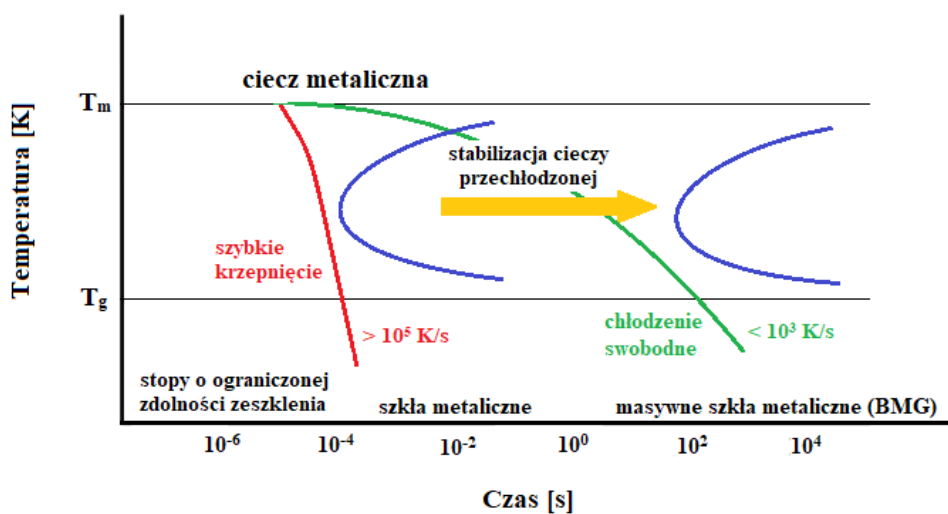
Katarzyna Młynarek-Żak

Na rysunku 20 przedstawiono stanowisko Bühler Melt Spinner SC do wytwarzania taśm metodą MS. W procesie melt-spinning, stop wstępny umieszcza się w tyglu ceramicznym (najczęściej kwarcowym) otoczonym cewką indukcyjną. Materiał tygla powinien być odporny na szok termiczny oraz charakteryzować się niską przewodnością cieplną i małą porowatością. Pod wpływem działania zmiennych prądów wirowych następuje wzrost temperatury, dzięki czemu materiał wsadowy ulega przetopieniu. Parametry procesu technologicznego można kontrolować w celu uzyskania wymaganego wymiaru, kształtu i grubości taśmy. Przetopiona struga metalu zostaje wprowadzona na szybko wirujący bęben miedziany (5-7 tys. obrotów na minutę) przez sprężony gaz [7,22,96,193]. Materiał w postaci cienkiej taśmy charakteryzuje się grubością $20\div 60\ \mu\text{m}$ i szerokością $1\div 25\ \text{mm}$ [22]. Struktura wytworzonego materiału jest zależna od składu chemicznego [44]. Do zalet metody MS należy między innymi możliwość przeprowadzania procesu w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego, dobra jakość powierzchni po odlewaniu, możliwość zwiększania szerokości wytwarzanych taśm [96,195,196]. Pomimo osiągnięcia największej szybkości chłodzenia spośród technologii RS, metoda ta została również krytycznie oceniona, ze względu na ograniczenia wdrożenia jej w przemyśle [196]. Zdaniem autorów publikacji [196], metoda MS nie znajduje zastosowań przemysłowych ze względu na problemy z powtarzalnością procesu oraz niewielkim zapotrzebowaniem rynkowym na materiały w postaci cienkich taśm [96,195,196].



Rysunek 20. Stanowisko do wytwarzania taśm metodą przedzenia ze stopu, Bühler Melt Spinner SC

Metoda melt-spinning ze względu na możliwość uzyskania dużych szybkości chłodzenia, stanowi najczęściej stosowaną technologię odlewniczą, która umożliwia wytwarzanie stopów aluminium o strukturze amorficznej [46]. Shen i Perepezko [46] wyjaśniają, że wynika to z małego GFA większości systemów stopowych na bazie aluminium. Ponadto, w artykule podkreślona została różnica pomiędzy stopami o ograniczonej zdolności zeszklenia (ang. *marginal glass formers*, MGF lub *marginal metallic glasses*, MMG), a masywnymi szklami metalicznymi (ang. *bulk metallic glasses*, BMG). Rysunek 21 przedstawia zależność czas-temperatura-przemiana dotyczącą zdolności formowania masywnych szkieł metalicznych, szkieł metalicznych oraz stopów o ograniczonej zdolności zeszklenia [46,197]. Zdaniem autorów [46], krytyczna szybkość chłodzenia ze stanu ciekłego, która umożliwia zeszklenie stopów aluminium wynosi $10^5 \div 10^6$ K/s, dlatego stopy aluminium należą do grupy MGF. Pomimo wyjątkowych własności fizykochemicznych, konieczność wytwarzania z dużymi szybkościami chłodzenia ogranicza zastosowanie stopów aluminium o strukturze amorficznej do postaci proszków, drutów i taśm. Według artykułu [197], kluczową kwestią jest stabilizacja cieczy przechłodzonej, która może być osiągnięta przez przesunięcie krzywej odpowiadającej za początek krystalizacji do mniejszych szybkości chłodzenia przez wydłużenie czasu. Zdaniem autorów [197], w tym celu można dążyć do zminimalizowania ilości zanieczyszczeń w stopie lub opracowania metod projektowania składów chemicznych o dużym GFA z uwzględnieniem aspektów termodynamicznych i kinetycznych.



Rysunek 21. Wykres czas-temperatura-przemiana dotyczący formowania masywnych szkieł metalicznych, klasycznych szkieł metalicznych oraz stopów o ograniczonej zdolności zeszklenia, na podstawie [46,197]

Metoda melt-spinning z powodzeniem została zastosowana do wytwarzania stopów o strukturze amorficznej, między innymi dla składów chemicznych: Al-Ni-Y [16,57], Al-Ni-Fe [52], Al-Y [38], Al-Y-Fe [62,198,199], Al-Y-Co, Al-Y-Cu, Al-La-Fe, Al-La-Co, Al-La-Ni, Al-La-Cu [199], Al-Sm [200], Al-Ca [201]. Małą zdolność do zeszklenia stopów aluminium potwierdzają badania opisane w artykule [61], ponieważ pomimo zastosowania technologii melt-spinning oraz szybkości obrotowej bębna 30 m/s struktura stopów Al-Y-Fe była amorficzno-nanokrystaliczna. W literaturze, scharakteryzowano MS jako metodę pozyskiwania stopów o strukturze nanokrystalicznej [202] oraz o złożonej strukturze faz międzymetalicznych [22]. Podobnie jak w przypadku stopów aluminium o strukturze amorficznej, szybkość krzepnięcia ze stanu ciekłego w wytwarzaniu CMAs ma istotne znaczenie. Formowanie złożonych faz międzymetalicznych, w tym kwazikryształów oraz ich aproksymantów, możliwe jest w wąskim zakresie szybkości chłodzenia [203,204]. W artykule [205] odniesiono się do badań, według których zastosowanie zbyt dużych szybkości krzepnięcia w wytwarzaniu stopów Al-Mn prowadzi do otrzymania struktury amorficznej oraz niewielkiego udziału fazy ikosaedrycznej. Jeżeli chłodzenie jest zbyt wolne, struktura składa się z krystalicznych faz Al-Mn. W publikacji [22], MS został opisany jako metoda, która pozwala na otrzymanie kwazikryształów o bardzo małych wymiarach (1 μm). Ziarna faz kwazikrystalicznych o większych wymiarach są metastabilne. Ponadto, autorzy publikacji [206] sformułowali wniosek, że metoda melt-spinning uniemożliwia formowanie jednofazowych stopów o strukturze kwazikrystalicznej. Istnieją publikacje, w których opisano odlewanie wysokociśnieniowe jako metodę wytwarzania stopów o złożonej strukturze faz międzymetalicznych. Między innymi Al-V-Fe [203], Al-Mn, Al-Mn-Fe [131,146], Al-Mn-Ce [146], Al-Pd-Mn [146], Al-Ni-Fe [75,76], Al-Cu-Fe [135].

Odlewanie wysokociśnieniowe (ang. *high-pressure die casting*, HPDC) jest powszechnie stosowaną technologią wytwarzania elementów konstrukcyjnych w szczególności ze stopów aluminium oraz magnezu [207]. Polega na wtłoczeniu ciekłego metalu przez ciśnienie $2\div 350 \text{ MN/m}^2$ ($20\div 3500 \text{ kG/cm}^2$) do metalowej formy odlewniczej [208]. Rysunek 22 przedstawia stanowisko do wytwarzania stopów w postaci płytek metodą odlewania wysokociśnieniowego do formy miedzianej w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego w Gliwicach. Składana forma posiada wnękę w kształcie odlewane go elementu, do której wprowadzany jest pod ciśnieniem ciekły metal. Proces HPDC przebiega według następujących etapów: zamknięcie formy

Katarzyna Młynarek-Żak

odlewniczej, dostarczenie przetopionego metalu w stanie ciekłym z tygla umieszczonego w cewce indukcyjnej do formy odlewniczej przez przesunięcie się tłoka lub pod ciśnieniem gazu, utrzymanie ciśnienia, otwarcie formy odlewniczej i uwolnienie wytworzonego elementu. Dodatkowo po dostarczeniu cieczy metalicznej do matrycy, mogą być aktywowane kanały chłodzące, w których przepływ wody zapewnia zwiększoną szybkość krzepnięcia [207]. Istotne jest, aby materiał wsadowy był przetapiany w atmosferze ochronnej np. argonu. Podczas krzepnięcia, gaz musi zostać odprowadzony, aby zapobiec porowatości odlewu [96].



Rysunek 22. Stanowisko wytwarzania stopów w postaci płytek metodą odlewania wysokociśnieniowego do formy miedzianej

HPDC jest kosztowną technologią, aczkolwiek opłacalną na dużą skalę produkcyjną ze względu na dobrą jakość powierzchni i dokładność wymiarową po procesie odlewania, które minimalizują prace przy obróbce wykańczającej. Znaczącą zaletą jest również możliwość stosowania form wielogniazdowych, co pozwala na wytworzenie wielu elementów podczas jednego cyklu odlewania. Ponadto, proces HPDC można przeprowadzać w wielorazowych formach odlewniczych. Odlewanie wysokociśnieniowe jest metodą, która umożliwia wytwarzanie elementów dla wielu systemów stopowych na bazie między innymi aluminium, cynku, magnezu, ołowiu. Stosowanie systemów chłodzących formę odlewniczą zapewnia kontrolę procesu krzepnięcia ciekłego metalu oraz umożliwia rozdrobnienie ziarn, bądź uzyskanie struktur charakterystycznych dla RS [207].

2.5. Podsumowanie przeglądu literatury

Kryzys klimatyczny stwarza konieczność zmiany kierunku rozwoju technologicznego w wielu sektorach przemysłowych. W ostatnich latach, rozpowszechniły się na rynku motoryzacyjnym samochody z silnikami elektrycznymi, dlatego naukowcy ponownie zwrócili uwagę na stopy lekkie, szczególnie na bazie aluminium [35]. Autorzy pracy [35] wskazali ograniczenia odlewniczych stopów na bazie Al-Si-Cu-Mg i podkreślili szczególne znaczenie nowo opracowanych składów chemicznych. W odniesieniu do aktualnej wiedzy na temat stopów aluminium oraz rosnącego zapotrzebowania na materiały lekkie, należy postawić pytania: *Jaki skład chemiczny powinny posiadać nowoczesne stopy aluminium? Jaką należy zastosować technologię wytwarzania tych stopów? Jaki rodzaj struktury wpłynie korzystnie na własności otrzymanych stopów?*

Z punktu widzenia wdrażania nowo opracowanych stopów aluminium w przemyśle, technologia odlewania wysokociśnieniowego jest najbardziej obiecująca. W raporcie dotyczącym zastosowania stopów aluminium w budowie samochodów elektrycznych, wymieniona została technologia HPDC ze względu na możliwość masowej produkcji wyrobów oraz niski koszt [35]. Technologia MS zapewnia większe szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego, aczkolwiek poważnym ograniczeniem jest zastosowanie materiałów w postaci cienkich taśm [193]. Analizując metody wytwarzania stopów aluminium, należy również zwrócić uwagę na technologie przyrostowe, które w ostatnich latach zostały zastosowane do wytwarzania stopów o wysokiej entropii (ang. *high entropy alloys*, HEAs) [209]. Podjęto próbę wytwarzania materiałów w technologii SLS z zastosowaniem kwazikrystalicznych cząstek na bazie aluminium. Ze względu na porowatość powstałego elementu, spiekany materiał został infiltrowany czystym aluminium w postaci cieczy metalicznej, a następnie poddany wygrzewaniu. Badania z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej nie wykazały obecności faz kwazikrystalicznych w powstałym materiale kompozytowym [210]. Na podstawie tych danych, można wnioskować, że technologie RS w dalszym ciągu stanowią najlepsze metody obok mechanicznej syntezy otrzymywania struktur nanokrystalicznych, kwazikrystalicznych i amorficznych. *Należy jednak w dalszym ciągu rozważać, czy technologie RS wytwarzania nowo opracowanych stopów zapewnią otrzymanie określonej struktury, własności oraz jaki będzie ich potencjał aplikacyjny?* W wielu publikacjach [46,63,67], autorzy krytycznie ocenili praktyczne zastosowanie stopów aluminium o strukturze amorficznej, ze względu na niski współczynnik GFA, który ogranicza wymiary elementów. Jednakże, wielu

Katarzyna Młynarek-Żak

naukowców cały czas podejmuje tematykę projektowania szkieł metalicznych na bazie aluminium zarówno pod kątem ich zastosowania, jak i nanokrystalizacji. Wynika to z bardzo dobrych właściwości mechanicznych stopów poddanych obróbce cieplnej po uzyskaniu struktury amorficznej [211]. Zidentyfikowanie stabilnej struktury kwazikrystalicznej w stopach Al-Cu-Fe, Al-Ni-Co oraz Al-Cu-Co przyczyniło się do znalezienia praktycznych zastosowań na materiały powłokowe [163]. Wdrożenie tych materiałów w inżynierii powierzchni jest również często wymieniane przez autorów zajmujących się tematyką złożonych stopów metali i opisywane jako korzystne rozwiązanie ze względu na odporność na ścieranie oraz właściwości antykorozyjne [39,116,119,120]. Z powodzeniem stosowane są materiały kompozytowe ze wzmocnieniem cząstek kwazikrystalicznych na narzędzia chirurgiczne [39]. Podsumowując aktualny stan wiedzy, należy zadać pytanie, *jakimi własnościami charakteryzują się stopy aluminium o strukturze wielofazowej? Czy obecność fazy amorficznej, nanokrystalicznej, czy złożonej strukturalnie pozwala na zastosowanie na elementy konstrukcyjne? Czy optymalizacja parametrów termodynamicznych w projektowaniu stopów o strukturze nanokrystalicznej, amorficznej, złożonej strukturalnie w stopach aluminium pozwoli na wdrożenie tych materiałów w przemyśle?*

Które dodatki stopowe wpływają korzystnie na własności antykorozyjne, mechaniczne, magnetyczne? Jakie powinny być udziały atomowe wybranych pierwiastków? Czy obecność faz złożonych strukturalnie ma wpływ na odporność korozyjną? Czy zastosowanie mniejszego udziału aluminium niż 80 at.% w stopach czteroskładnikowych zapewni otrzymanie struktury amorficznej? Przewidywanie składu chemicznego stopów amorficznych, nanokrystalicznych oraz złożonych strukturalnie w dalszym ciągu stanowi wyzwanie dla wielu badaczy ze względu na dużą ilość zmiennych mających wpływ na rodzaj uzyskanej struktury. Należą do nich między innymi: skład chemiczny (dodatki stopowe oraz ich ilość) oraz parametry procesu wytwarzania takie jak szybkość chłodzenia, grubość odlewu, temperatura odlewania. Na podstawie zebranych danych literaturowych należy zweryfikować, czy parametry związane z entropią niedopasowania i entropią konfiguracyjną mają wpływ na zdolność zeszklenia stopów Al-(Ni,Cu,Cr,Zr)-Fe oraz Al-Ni-Fe-Y? Czy formowanie się faz kwazikrystalicznych zależy od energii swobodnej Gibbsa tworzenia roztworu stałego wraz z entropią konfiguracyjną? Które parametry mogą mieć wpływ na formowanie SCAPs oraz stopów o strukturze amorficznej?

3. Część badawcza

3.1. Teza

Na podstawie analizy aktualnego stanu wiedzy na temat stopów aluminium o strukturze amorficznej, nanokrystalicznej oraz złożonych faz międzymetalicznych, sformułowano tezę badawczą: ***Zastosowanie analizy termodynamicznej w projektowaniu stopów typu Al-(Cu,Ni,Cr,Zr)-Fe oraz Al-Ni-Fe-Y umożliwia wytwarzanie materiałów o złożonej strukturze atomowej, w tym amorficznej, nanokrystalicznej i kwazikrystalicznej, co prowadzi do poprawy ich własności fizykochemicznych.***

3.2. Cele pracy

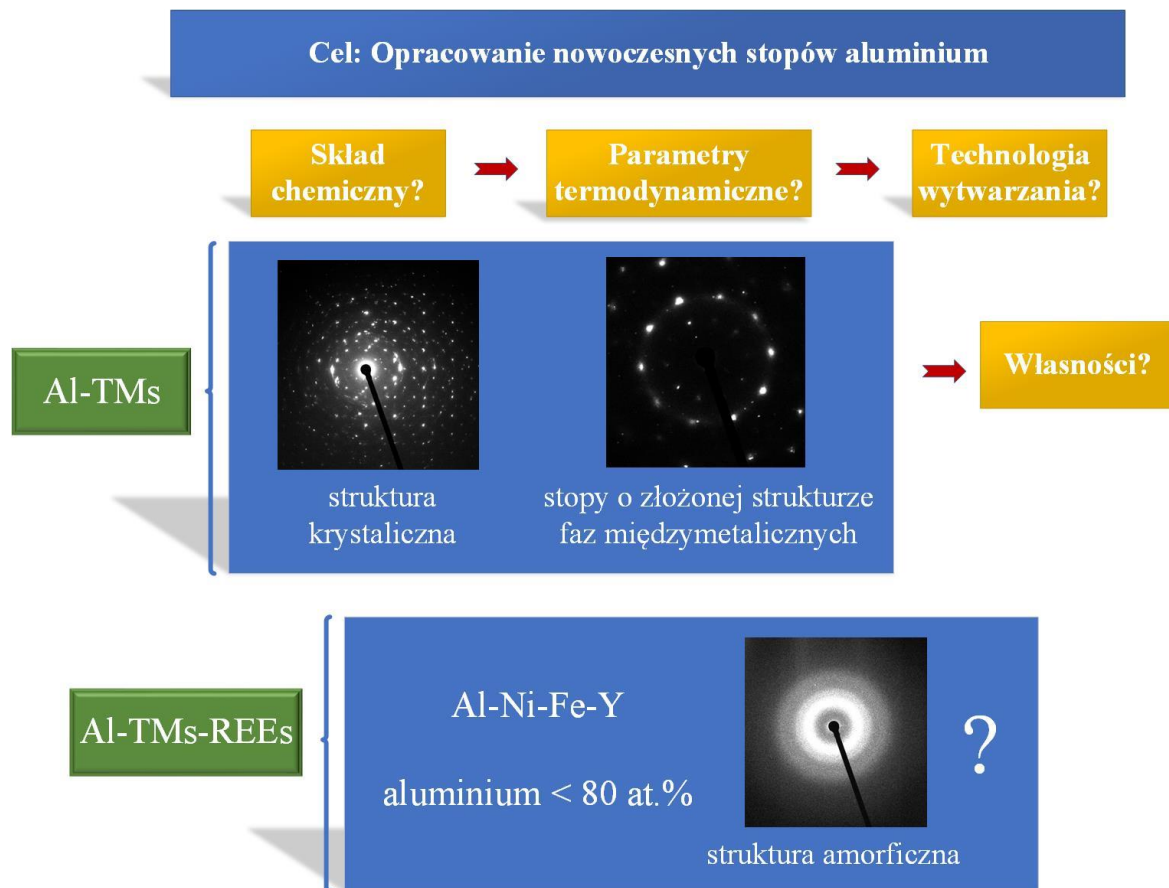
W oparciu o analizę danych literaturowych, postawiono założenia ideowe, według których realizacja prac badawczych przyczyni się do opracowania nowoczesnych stopów aluminium. Realizacja koncepcji nowo opracowanych składów chemicznych, ustalenia zasad ich projektowania oraz odpowiedniego doboru technologii wytwarzania może przyczynić się do poprawy własności stopów aluminium oraz poszukiwania ich potencjalnych zastosowań. Na rysunku 23 przedstawiono schemat założeń ideowych postawionych przed realizacją prac badawczych. Na podstawie sformułowanych tez, wyznaczono cele badawcze:

1. Weryfikacja obliczeń parametrów termodynamicznych związanych z minimalizacją entalpii i energii swobodnej Gibbsa oraz maksymalizacją entropii w projektowaniu stopów czteroskładnikowych Al-Ni-Fe-Y o strukturze amorficznej.
2. Wybór składów chemicznych stopów trójskładnikowych Al-(Cr,Cu,Zr,Ni)-Fe w celu zdefiniowania, które parametry termodynamiczne należy stosować jako kryterium optymalizacji w projektowaniu stopów o złożonej strukturze faz międzymetalicznych.
3. Określenie minimalnych i maksymalnych wartości parametrów wskazujących na formowanie struktury amorficznej, nanokrystalicznej i złożonych faz międzymetalicznych.
4. Wytworzenie stopów do badań z zastosowaniem technologii szybkiego krzepnięcia ze stanu ciekłego (odlewaną wysokociśnieniowego do formy miedzianej oraz metody

Katarzyna Młynarek-Żak

melt-spinning) w celu przeprowadzenia analizy wpływu szybkości chłodzenia na strukturę.

- Przeprowadzenie badań struktury i własności stopów Al-(Cr,Cu,Zr,Ni)-Fe w celu identyfikacji faz o złożonej strukturze faz międzymetalicznych oraz oceny ich wpływu na własności fizykochemiczne.
- Przeprowadzenie badań struktury stopów Al-Ni-Fe-Y o strukturze amorficznej i nanokrystalicznej w celu określenia wpływu składu chemicznego na zdolność do zeszklenia. Analiza parametrów elektrochemicznych do oceny odporności na korozję stopów o strukturze amorficznej i nanokrystalicznej.



Rysunek 23. Schemat założeń ideowych postawionych przed realizacją prac badawczych

3.3. Wybór składów chemicznych stopów do badań w oparciu o analizę termodynamiczną oraz ich otrzymywanie

W ramach prac badawczych wybrano trzy grupy stopów: $Al_{65}(Cu,Ni,Zr,Cr)_{20}Fe_{15}$, $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$ oraz Al-Ni-Fe-Y ($Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$, $Al_{79}Ni_{17}Fe_7Y_7$). Udziały poszczególnych pierwiastków wyrażono w procentach atomowych. W pierwszej grupie, udziały atomowe zostały dobrane na podstawie wyników badań dla stopu $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ opisanych w publikacji [135]. Dodatek miedzi został zastąpiony niklem, cyrkonem oraz chromem. W drugiej grupie, stopem bazowym na podstawie, którego zastosowano udziały atomowe był $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$. Wyniki badań dla tego stopu zostały opisane w artykułach [75,76]. Dodatek niklu został zastąpiony miedzią, cyrkonem oraz chromem. Wybór miedzi, niklu, cyrkonu oraz chromu w stopach $Al_{65}(Cu,Ni,Zr,Cr)_{20}Fe_{15}$, $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$ wynikał z ich pozytywnego wpływu na własności stopów aluminium. Ponadto, różnice promieni atomowych, temperatury topnienia, parametrów interakcji pierwiastków w roztworze warunkowały wartości entropii, entalpii i energii swobodnej Gibbsa, które zostały zweryfikowane w celu ustalenia parametrów optymalizacji w projektowaniu stopów o złożonej strukturze faz międzymetalicznych (w tym kwazikryształów oraz ich aproksymantów). Składy chemiczne trzeciej grupy stopów zostały dobrane na podstawie czteroskładnikowego stopu $Al_{85}Ni_5Fe_5Y_5$, opisanego w publikacji [179]. Wybór składów chemicznych stopów $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$, $Al_{79}Ni_{17}Fe_7Y_7$ został podparty obliczeniami termodynamicznymi, które polegały na uzyskaniu minimalnych wartości entropii oraz zastosowaniu udziału aluminium poniżej 80%. Według literatury [36,47] udział aluminium powinien mieścić się w zakresie 80÷92 at.%, TMs 1÷15 at.% oraz REEs 3÷20%. Dlatego, celem zmniejszenia udziału aluminium w trzeciej grupie stopów była weryfikacja tych założeń.

Zestawienie wybranych składów chemicznych do badań struktury i własności oraz metod ich wytwarzania przedstawiono w tabeli 9. Materiały w postaci stopów wstępnych (wlewków) zostały wytworzone dla wszystkich składów chemicznych. Dodatkowo, zastosowano dwie technologie szybkiego krzepnięcia ze stanu ciekłego: odlewanie wysokociśnieniowe do form miedzianych chłodzonych wodą oraz metodę melt-spinning. Dla stopów $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$ zastosowano technologię HPDC, w celu uzyskania złożonych strukturalnie faz międzymetalicznych. Formowanie SCAPs, w tym

Katarzyna Młynarek-Żak

kwazikryształów oraz ich aproksymantów, możliwe jest w wąskim zakresie szybkości chłodzenia [203,204]. Ponadto, w odniesieniu do danych literaturowych [22,205,206], nie zastosowano metody MS w wytwarzaniu stopów $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$, ze względu na możliwość niepowodzenia w formowaniu struktury złożonych faz międzymetalicznych. Dla stopów $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$, $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ zastosowano metodę melt-spinning w celu zapewnienia jak największej szybkości chłodzenia dla uzyskania struktury amorficznej.

Tabela 9. Zestawienie wybranych stopów do badań oraz metod ich wytwarzania

Skład chemiczny	Technologia szybkiego krzepnięcia ze stanu ciekłego	Postać
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ $Al_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$	odlewanie wysokociśnieniowe do form miedzianych (HPDC)	płytki
$Al_{71}Cu_{24}Fe_5$ $Al_{71}Zr_{24}Fe_5$ $Al_{71}Cr_{24}Fe_5$ $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$		
$Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$ $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$ $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$	melt-spinning (MS)	taśma

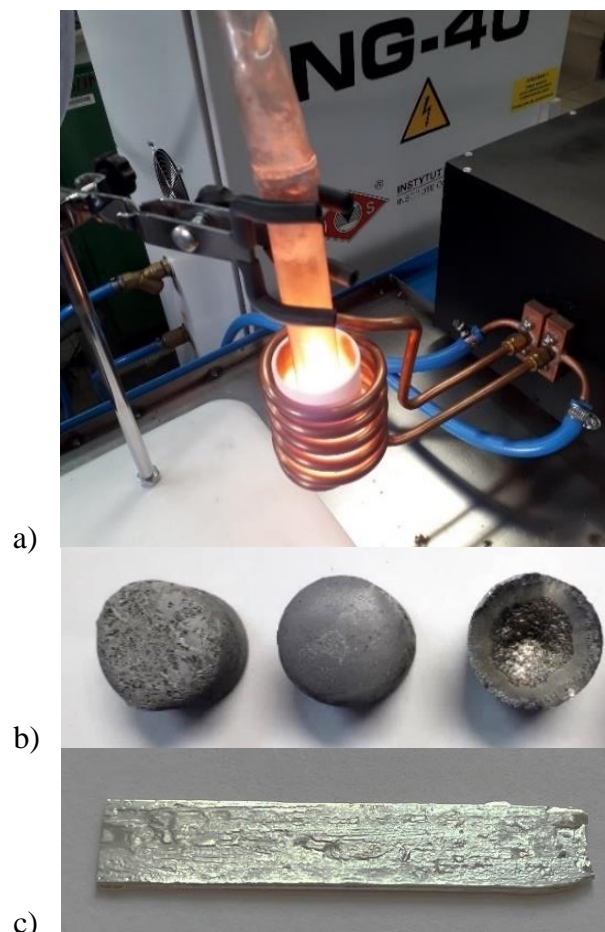
Stopy wstępne wytworzono metodą topienia indukcyjnego czystych metali (>99,9%) w tyglu ceramicznym (Al_2O_3) w atmosferze argonu (99,999%). Proces przetapiania naważek o łącznej masie 50 g z zastosowaniem generatora indukcyjnego NG-40 przedstawiono na rysunku 24a. Ciecz metaliczna zostaje poddana swobodnemu chłodzeniu w atmosferze ochronnej argonu. Średnica otrzymanych wlewków stopów wstępnych, których przykłady przedstawiono na rysunku 24b, wynosiła 30 mm.

Stopy $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$ w postaci płytek, wytworzono metodą HPDC przez ponowne przetopienie rozdrobnionych stopów wstępnych w tyglach kwarcowych w atmosferze argonu i doprowadzenie cieczy metalicznej pod ciśnieniem do formy miedzianej. Chłodzenie formy wodą zapewniło dodatkowo zwiększenie szybkości krzepnięcia odlewanych stopów. Proces odlewania wysokociśnieniowego do formy miedzianej

Katarzyna Młynarek-Żak

badanych stopów przedstawiono na rysunku 22. Próbkę w postaci płytki wytwarzanych metodą HPDC posiadały wymiary: $30 \times 10 \times 1$ mm. Przykład płytki wytworzonej metodą odlewania wysokociśnieniowego przedstawiono na rysunku 24c.

Taśmy ze stopów $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ oraz $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ o grubości około $30 \mu m$, przygotowano z zastosowaniem urządzenia Bühler Melt Spinner SC (Edmund Bühler GmbH, Hechingen) przedstawionego na rysunku 20. W celu uzyskania dużej szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego, zastosowano szybkość bębna miedzianego 30 m/s. Próbkę w postaci stopów wstępnych o masie 25 g zostały przetopione w tyglu kwarcowym umieszczonym w cewce indukcyjnej wewnątrz komory pieca. Ciecz metaliczna została wprowadzona na bęben miedziany po osiągnięciu temperatur odlewania: $1150^\circ C$ (seria nr 1), $1200^\circ C$ (seria nr 2) oraz $1400^\circ C$ (seria nr 3).



Rysunek 24. Proces wytwarzania stopów wstępnych za pomocą topienia indukcyjnego (generator NG-40) a), przykłady otrzymanych stopów po procesie odlewania i swobodnego chłodzenia b) oraz płytki po procesie odlewania wysokociśnieniowego c)

3.4. Metody badawcze

W celu scharakteryzowania struktury badanych stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ i $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ przeprowadzono badania z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej (ang. *X-ray diffraction*, XRD) i dyfrakcji neutronów (ang. *neutron diffraction*, ND) oraz mikroskopii świetlnej, skaningowej (ang. *scanning electron microscopy*, SEM) i transmisyjnej (ang. *transmission electron microscopy*, TEM) oraz spektroskopii Mössbauera. Mechanizmy krystalizacji zostały opisane na podstawie różnicowej kalorymetrii skaningowej (ang. *differential scanning calorimetry*, DSC). Ponadto, w celu weryfikacji wpływu złożonych faz międzymetalicznych, przeprowadzono badania wybranych własności magnetycznych oraz mechanicznych dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$. Badania elektrochemiczne odporności na korozję przeprowadzono dla wszystkich badanych stopów. Na rysunku 25 przedstawiono schemat przeprowadzonych prac badawczych.

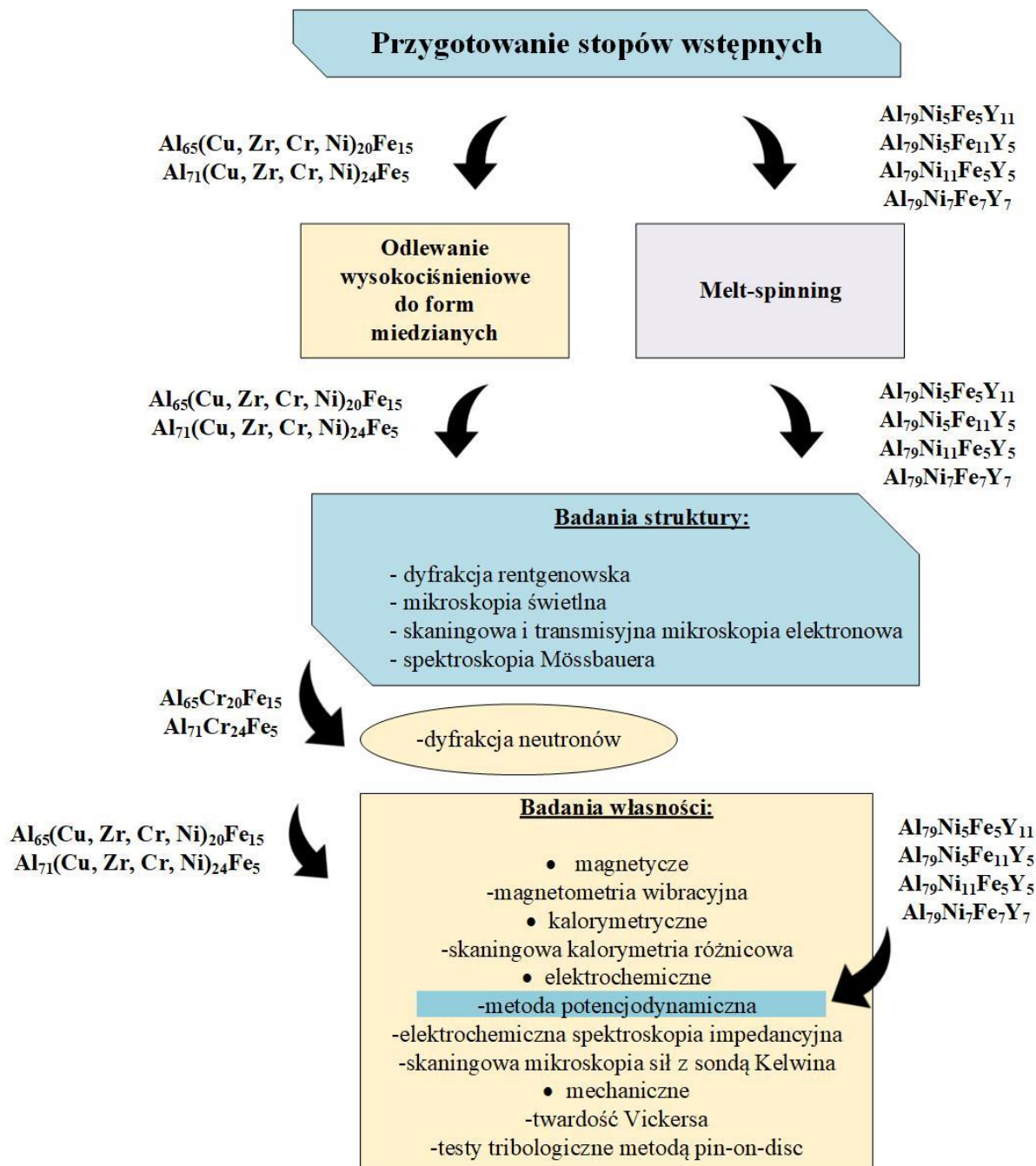
Identyfikacja faz została przeprowadzona za pomocą **rentgenowskiej analizy fazowej**. Dyfraktogramy XRD zarejestrowano z zastosowaniem dyfraktometru MiniFlex 600 wyposażonego w lampę miedzianą (Cu , $K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) jako źródło promieniowania rentgenowskiego. Analiza fazowa została przeprowadzona przez oprogramowanie Rigaku PDXL.

Badania z zastosowaniem **dyfrakcji neutronów** przeprowadzono dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewków z zastosowaniem proszkowego dyfraktometru MTEST w Budapeszteńskim Centrum Neutronów. Zastosowano źródło promieniowania neutronowego o długości fali $\lambda = 0,1446 \text{ nm}$ uzyskane przez monochromator $\text{Cu}(111)$. Zakres kątowy 2θ wynosił od 10 do 140° .

Obserwacje z zastosowaniem **mikroskopii świetlnej** przeprowadzono w celu scharakteryzowania wpływu składu chemicznego i szybkości chłodzenia na mikrostrukturę. Próbki stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ obserwowano za pomocą mikroskopu Zeiss Axio Observer. Ponadto, mikrostruktury wszystkich badanych stopów wstępnych scharakteryzowano na podstawie obserwacji z zastosowaniem **skaningowej mikroskopii elektronowej** (EVO MA10, Carl Zeiss) w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (ang. *backscattered electrons*, BSE) z analizą jakościową składu chemicznego

Katarzyna Młynarek-Żak

za pomocą spektrometrii energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego (ang. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS).



Rysunek 25. Schemat przeprowadzonych prac badawczych

Stopy $Al_{65}(Cu, Ni, Zr, Cr)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cu, Ni, Zr, Cr)_{24}Fe_5$ do badań z zastosowaniem **transmisyjnej mikroskopii elektronowej** zostały przygotowane do postaci lametek przez zastosowanie technologii zogniskowanej wiązki jonów (ang. *focused ion beam*, FIB). Taśmy

Katarzyna Młynarek-Żak

$\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ poddano ścienianiu za pomocą systemu polerowania jonowego (Gatan, model 691).

Obserwacje z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Ni},\text{Zr},\text{Cr})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu},\text{Ni},\text{Zr},\text{Cr})_{24}\text{Fe}_5$ przeprowadzono za pomocą mikroskopu JEOL JEM-2200FS. Mikrostruktury badanych stopów zarejestrowano w trybie klasycznym (TEM) oraz wysokorozdzielczym (ang. *high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM). Identyfikację rozmieszczenia faz w strukturze przeprowadzono ze wspomaganiami analizy składu chemicznego EDS. Ponadto, identyfikację fazową potwierdzono za pomocą dyfrakcji elektronów z wybranego obszaru próbki (ang. *selected area electron diffraction*, SAED) oraz szybkiej transformacji Fouriera FFT (ang. *fast Fourier transform*). Analizę fazową widm dyfrakcyjnych SAED oraz FFT przeprowadzono z zastosowaniem oprogramowania CrysTBox. Obserwacje dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ w postaci taśm wykonano za pomocą mikroskopu S/TEM TITAN 80–300.

W celu potwierdzenia analizy fazowej oraz scharakteryzowania lokalnego otoczenia atomów żelaza, przeprowadzono badania z zastosowaniem **spektroskopii Mössbauera**. Widma transmisyjne ^{57}Fe Mössbauera rejestrowano za pomocą spektrometru MS96 Mössbauera i liniowego układu źródła $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$, wielokanałowego analizatora z 1024 kanałami, absorbera i detektora. Analizę numeryczną widm mössbauerowskich przeprowadzono za pomocą programu WMOSS.

Własności magnetyczne wyznaczono na podstawie parametrów takich jak pole koercji (H_c) i magnetyzacji nasycenia (M_s) określonych na podstawie pętli histerezy zarejestrowanych za pomocą **magnetometrii wibracyjnej** (ang. *vibrating sample magnetometry*, VSM). Do przeprowadzenia pomiarów zastosowano magnetometr LakeShore 7307 w polach magnetycznych do 10 kOe w temperaturze pokojowej.

Mechanizmy krystalizacji opisano na podstawie krzywych **różnicowej kalorymetrii skaningowej** dla stopów wstępnych oraz taśm $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ i $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$. Pomiarów wykonano za pomocą urządzeń: SDT Q600 (TA Instruments), DSC 404 F1 (Netzsch) oraz DSC 910 (DuPont) w atmosferze argonu. Zastosowano trzy modele kalorymetrów ze względu na różne zakresy temperaturowe grzania i chłodzenia badanych stopów. Pomiarów dla wysokotopliwych stopów $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ i $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ przeprowadzono z zastosowaniem urządzenia DSC 404 F1 (Netzsch) do temperatury 1600°C z szybkością grzania i chłodzenia równą $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Dla wolno chłodzonych stopów $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$,

Katarzyna Młynarek-Żak

Al₇₁Cu₂₄Fe₅, Al₆₅Ni₂₀Fe₁₅, Al₇₁Ni₂₄Fe₅, Al₆₅Cr₂₀Fe₁₅, Al₇₁Zr₂₄Fe₅ oraz Al₇₉Ni₅Fe₅Y₁₁, Al₇₉Ni₅Fe₁₁Y₅, Al₇₉Ni₁₁Fe₅Y₅ i Al₇₉Ni₇Fe₇Y₇, badania przeprowadzono stosując SDT Q600 (TA Instruments) z szybkością grzania i chłodzenia 10°C min⁻¹. Krzywe grzania DSC dla taśm Al₇₉Ni₅Fe₅Y₁₁, Al₇₉Ni₅Fe₁₁Y₅, Al₇₉Ni₁₁Fe₅Y₅ oraz Al₇₉Ni₇Fe₇Y₇ zarejestrowano na urządzeniu 910 (DuPont) z szybkością 20°C min⁻¹ w celu opisanie mechanizmów krystalizacji i topnienia stopów przechłodzonych o strukturze amorficznej. Analizę efektów cieplnych przeprowadzono przy użyciu oprogramowania TA Instrument Universal Analysis i Netzsch Proteus.

W celu scharakteryzowania odporności korozyjnej przeprowadzono **badania elektrochemiczne** metodą potencjodynamiczną oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ang. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS). Elektrochemiczne pomiary potencjodynamiczne przeprowadzono w 3,5% roztworze NaCl w temperaturze 25°C. Stanowisko badawcze składało się z potencjostatu Autolab 302N, celki korozyjnej oraz układu trzech elektrod. Badana powierzchnia wszystkich próbek wynosiła 1 cm². Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (NEK), a jako przeciwelektrodę zastosowano pręt platynowy. Pomiary były rejestrowane oraz analizowane przez oprogramowanie NOVA. Odporność stopów na korozję oceniono, rejestrując zmiany potencjału obwodu otwartego (E_{OCP}) w funkcji czasu (3600 s) z szybkością skanowania 1 mVs⁻¹. Wartości potencjału korozyjnego (E_{corr}), gęstości prądu korozyjnego (j_{corr}) oraz oporu polaryzacyjnego (R_p) wyznaczono metodą Sterna-Geary'ego na podstawie równania [212]:

$$j_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303 (\beta_a + |\beta_c|) R_p} \cdot 1$$

[15]

gdzie:

β_a - współczynnik Tafela reakcji anodowej,

β_c - współczynnik Tafela reakcji katodowej.

Pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) przeprowadzono w tym samym środowisku, co testy potencjodynamiczne. Zastosowany zakres częstotliwości wynosił 10⁵-10⁻² Hz, a amplituda napięcia przemiennego 5 mV.

Badania elektrochemiczne są obarczone błędami pomiarowymi, które związane są z między innymi z preparatyką próbek, zanieczyszczeniami elektrolitu, odchyleniami sygnału oraz szumami, różnicami temperatury między celką, a otoczeniem, ciśnieniem, masą [213]. Dla

Katarzyna Młynarek-Żak

uzyskanych parametrów elektrochemicznych uwzględniono błąd na poziomie 5% na podstawie danych literaturowych [214].

Morfologię powierzchni stopów $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ w postaci wlewka oraz $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$ w formie płytki po badaniach elektrochemicznych obserwowano za pomocą mikroskopu stereoskopowego Zeiss SteREO Discovery V.12.

W celu określenia oddziaływania faz w strukturze dwufazowej stopu wstępnego $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$ na różnice potencjałów, przeprowadzono pomiary za pomocą **skaningowej mikroskopii sił z sondą Kelwina** (ang. *scanning Kelvin probe force microscopy*, SKPFM). Badania przeprowadzono na urządzeniu AFM AIST-NT SmartSPM 1000 z zastosowaniem sondy ElectriTap190-G s z powłoką Cr/Pt przy użyciu siły $48 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ oraz częstotliwości rezonansowej 190 kHz. Średnica ostrza sondy skanującej skanującego wynosiła 25 nm.

Badania własności mechanicznych przeprowadzono stosując pomiary **twardości** oraz **testy tribologiczne**. Ze względu na ograniczenia technologiczne oraz porowatość odlewów zaniechano badań wytrzymałościowych. Twardość Vickersa została wyznaczona dla stopów wstępnych i płytek wytwarzanych metodą HPDC za pomocą twardościomierza Future Tech FM-700 z obciążeniem 100 g przez 15 s. Testy tribologiczne przeprowadzono metodą pin-on-disc przy zastosowaniu stanowiska CSM Instruments. Pomiary wykonano na wlewkach cylindrycznych o promieniu 26 mm i wysokości 3 mm. Promień ścieżki wytarcia od punktu centralnego wynosił 8 mm. Jako przeciwpróbkę zastosowano kulkę ze stali łożyskowej 100C6 o średnicy 6 mm. Prędkość liniowa wynosiła 0,01 m/s, natomiast zadane obciążenie było równe 10 N. Obserwacje śladów zużycia wraz z pomiarami ich szerokości po testach tribologicznych przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Supra 35, Carl Zeiss) w trybie elektronów wtórnych.

3.5. Omówienie wyników badań stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Ni},\text{Zr},\text{Cr})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu},\text{Ni},\text{Zr},\text{Cr})_{24}\text{Fe}_5$ wraz z dyskusją

3.5.1. Dyfrakcja rentgenowska

Analizę struktury i składu fazowego badanych stopów przeprowadzono na podstawie wyników badań z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej. Dyfraktogramy dla $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Zr},\text{Cr},\text{Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci stopów wstępnych i płytek odlewanych wysokociśnieniowo do form miedzianych przedstawiono na rysunku 26, natomiast w tabeli 10 zastawiono zidentyfikowane fazy (kolor czcionki faz odpowiada oznaczeniom na rysunkach). Wyniki badań rentgenowskich dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Cu},\text{Zr},\text{Cr},\text{Ni})_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewków i płytek przedstawiono na rysunku 27 oraz w tabeli 11. Na podstawie dyfraktogramów oraz zidentyfikowanych faz można zaobserwować wpływ zastosowanej szybkości chłodzenia i składu chemicznego na strukturę badanych stopów. Fazy kwazikrystaliczne zidentyfikowano dla stopu wstępnego $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ (I-AlCuFe) oraz płytek odlewanych wysokociśnieniowo do form miedzianych $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ (I-AlCuFe), $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$, (I- $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$), $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ (D- $\text{Al}_{70,83}\text{Fe}_{9,83}\text{Ni}_{19,34}$). Ponadto, dla wszystkich stopów Al-Cr-Fe wykazano obecność fazy $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ o złożonej strukturze (SCAPs) [148,215]. Dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewka i płytki, zidentyfikowano fazę Al_2Zr , która według publikacji stanowi fazę Lavesa [216–218], klasyfikowaną jako SCAPs [40].

Stop $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, zarówno w postaci wlewka, jak i płytki, charakteryzował się strukturą wielofazową. W wolno chłodzonym stopie zidentyfikowano fazy krystaliczne: Al_2Cu , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Cu_3Al oraz ikosaedryczną fazę kwazikrystaliczną I-AlCuFe. Płytką odlewana wysokociśnieniowo do formy miedzianej, charakteryzowała się obecnością faz krystalicznych: Cu_3Al , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_2Fe , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ oraz fazą kwazikrystaliczną I-AlCuFe. Według źródeł literatury [134,219,220], stabilna faza ikosaedryczna występuje w wąskim zakresie składu chemicznego w układzie Al-Cu-Fe. Przy zastosowaniu małych szybkości chłodzenia, ikosaedryczna faza kwazikrystaliczna występuje wraz z innymi fazami tworząc strukturę wielofazową. Według źródeł literaturowych [121,221], uzyskanie jednofazowej struktury możliwe jest przy zastosowaniu metody melt-spinning. Jednakże, w innych artykułach dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ wytwarzanego metodą MS, zaobserwowano jedynie większy udział fazy ikosaedrycznej w strukturze wielofazowej [134,135]. Ikosaedryczna faza kwazikrystaliczna została również zidentyfikowana dla wolno chłodzonych stopów o tym

samym składzie chemicznym [134,135]. Zastosowanie dwóch szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego, umożliwiło zaobserwowanie różnic w składzie fazowym stopu $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$. W stopie wstępnym zidentyfikowano fazę Al_2Cu , podczas gdy w płytce zidentyfikowano fazę Al_2Fe [85].

Stop $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewka i płytki charakteryzował się strukturą wielofazową. Zidentyfikowano zmiany w składzie fazowym przy zastosowaniu różnych szybkości krzepnięcia ze stanu ciekłego. Dla stopu wstępnego zidentyfikowano fazy krystaliczne: α -Al, Al_2Cu , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ oraz $\text{Al}_{3,2}\text{Fe}$, natomiast płytka odlewana wysokociśnieniowo do formy miedzianej charakteryzowała się występowaniem faz krystalicznych α -Al, Al_2Cu oraz ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej I- $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$. Według publikacji [22], formowanie stabilnej fazy ikosaedrycznej w układzie Al-Cu-Fe możliwe jest dla udziałów atomowych wynoszących 62÷67% aluminium, 19÷28% miedzi, 10÷14% żelaza. W artykule [222] scharakteryzowano strukturę trzech wolno chłodzonych stopów: $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej, zidentyfikowano kwazikrystaliczną fazę ikosaedryczną dla stopów, gdzie udział atomowy aluminium wynosił mniej niż 70%. Podobnie jak dla badanego stopu wstępnego $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$, uzyskano również fazę międzymetaliczną Al_2Cu oraz $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ [222]. Zdaniem autorów publikacji [222], zbyt małe stężenie żelaza w stopie $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ uniemożliwiło formowanie kwazikryształów przy zastosowaniu swobodnego chłodzenia. Stan-Głowińska w artykule [223] opisała formowanie struktur kwazikrystalicznych oraz ich aproksymantów w systemie Al-Mn-TM (TM: Cr, Co, Ni, Cu oraz Fe). Opisane w publikacji [223] stopy, były wytwarzane za pomocą odlewania grawitacyjnego do formy miedzianej o klinowym kształcie odlewu (graniastosłup o podstawie trójkąta równoramiennej) oraz w postaci prętów o średnicy 1 mm. W artykule [223] stwierdzono na podstawie analizy mikrostruktur odlewów o najmniejszej grubości (do 1 mm), dla których szybkość krzepnięcia ze stanu ciekłego wynosiła około 10^3 K/s, że dodatek żelaza w stopach $\text{Al}_{94}\text{Mn}_4\text{Fe}_1\text{Cu}_1$ sprzyja zarodkowaniu fazy ikosaedrycznej.

Stop $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci stopu wstępnego i płytki charakteryzował się wielofazową strukturą krystaliczną. Skład fazowy zmieniał się wraz ze zwiększeniem szybkości chłodzenia: $(\text{Al}_6\text{FeZr}_3)_{2,4} + \text{Zr}(\text{Fe}_5\text{Al}_7) \rightarrow \text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_{33}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_7 + \text{Zr}(\text{Fe}_6\text{Al}_6)$. W przypadku stopu $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ o wielofazowej, krystalicznej strukturze nie nastąpiła zmiana składu fazowego przy zwiększonej szybkości chłodzenia. W publikacji [224] opisano trójskładnikowe układy Al-Zr-Fe, aczkolwiek brakuje danych na temat faz trójskładnikowych $(\text{Al}_6\text{FeZr}_3)_{2,4}$, $\text{Zr}(\text{Fe}_5\text{Al}_7)$,

Katarzyna Młynarek-Żak

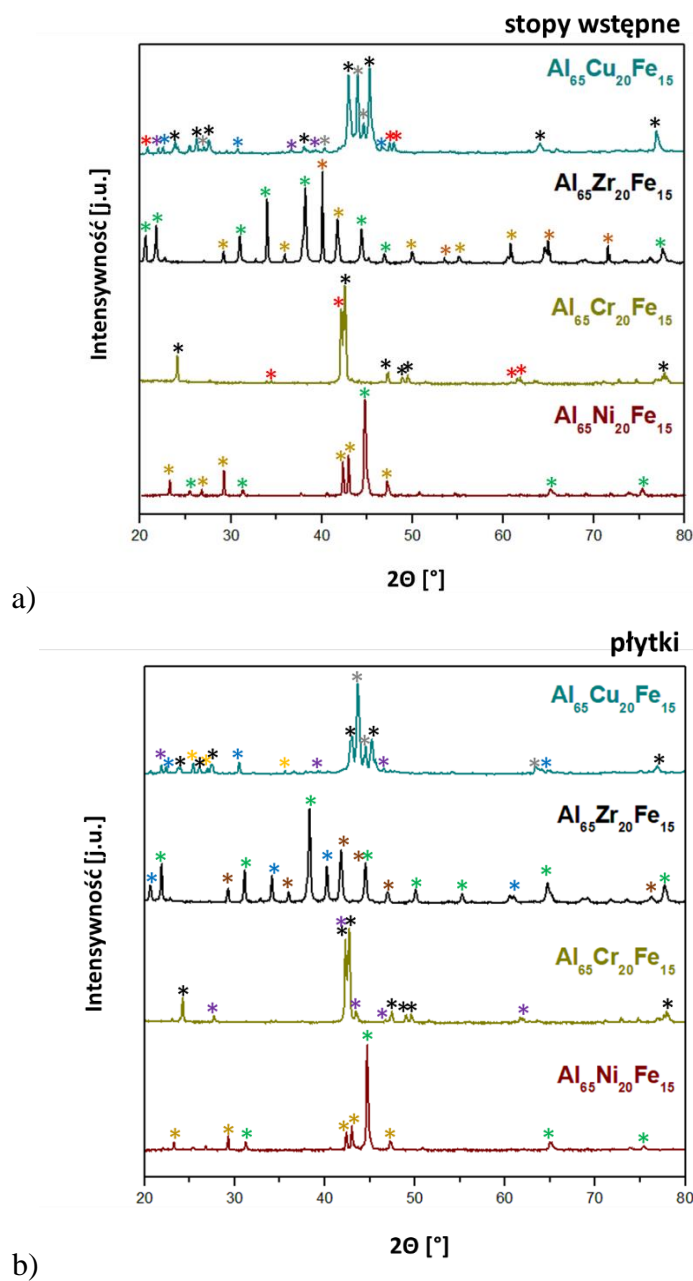
$\text{Al}_{33}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_7$ i $\text{Zr}(\text{Fe}_6\text{Al}_6)$. Jednakże, w artykule [224], potwierdzono obecność faz Al_3Zr i Al_2Zr w stopach o udziale atomowym cyrkonu 20 i 24%. Faza Al_2Zr o strukturze heksagonalnej typu C14 została opisana w literaturze [216–218] jako faza Lavesa. Według Dubois [40], fazy Lavesa klasyfikuje się jako fazy międzymetaliczne o złożonej strukturze (SCAPs).

Dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci wlewka i płytki zidentyfikowano dwufazową strukturę. Dla obu szybkości krzepnięcia ze stanu ciekłego wykazano obecność fazy $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAP), natomiast wraz ze zwiększeniem szybkości chłodzenia zamiast fazy $\text{Al}_{12,59}\text{Fe}_{6,41}$ potwierdzono fazę $\text{Al}_{5,6}\text{Fe}_2$. W przypadku stopu $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ o wielofazowej strukturze krystalicznej nie nastąpiła zmiana składu fazowego wraz ze zwiększeniem szybkości chłodzenia: $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAP), Cr, $\text{Al}_{8,26}\text{Cr}_{4,74}$, Al_2Cr , Fe_2CrAl , Al_8Cr_5 , $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$. Obecność fazy $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAP) została opisana w publikacjach [36] jako struktura γ -mosiądzu, która jest izostrukuralna do fazy Al_9Cr_4 uznawanej za aproksymant kwazikryształów dwudziestościennych i dziesięciobocznych. Istnieje również praca, w której polikrystaliczny stop $\text{Al}_{64,2}\text{Cr}_{27,2}\text{Fe}_{8,1}$ wytworzono metodą spiekania proszków międzymetalicznych, a następnie poddano obróbce cieplnej [120]. Ura-Bińczyk i in. [120] opublikowali dyfraktogramy rentgenowskie dla tego stopu z fazą Al_8Cr_5 , która jest izostrukuralna z $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAP). Na tej podstawie, autorzy artykułu [120] wykazali, że otrzymany stop może być klasyfikowany jako CMAs.

Wlewki i płytki wytworzone ze stopu $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ charakteryzowały się dwufazową, krystaliczną strukturą. Nie zidentyfikowano różnic w składzie fazowym próbek wytworzonych z zastosowaniem dwóch szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego. Natomiast stop $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci płytki charakteryzował się obecnością dekahedralnej fazy kwazikrystalicznej D- $\text{Al}_{70,83}\text{Fe}_{9,83}\text{Ni}_{19,34}$ [225]. Według publikacji [226], faza dekahedralna w układzie Al-Ni-Fe występuje w wąskim zakresie udziałów atomowych około 71% aluminium, 24% nikiel i 5% żelazo. W literaturze [22], opisano również, że dla stopów Al-Ni-TM (TM: kobalt, chrom, żelazo, rod, ruten), oprócz dekahedralnej fazy kwazikrystalicznej występują fazy trójskładnikowe, które są aproksymantami kwazikryształów. Dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w niniejszej pracy, nie wykazano obecności tych faz. Jednakże, w innej publikacji [188], również zidentyfikowano fazy Al_3Ni i Al_3Ni_2 dla stopu o tym samym składzie chemicznym. W artykule [188] opisano obecność kwazikrystalicznej fazy D- $\text{Al}_{70,83}\text{Fe}_{9,83}\text{Ni}_{19,34}$. Stop opisany w publikacji [188] również był odlewany do formy miedzianej chłodzonej wodą. Stop o zbliżonym składzie chemicznym, $\text{Al}_{71,6}\text{Ni}_{23}\text{Fe}_{5,4}$ wytwarzany z szybkością chłodzenia 50 K/min ze stanu ciekłego, opisała Sukhova i in. [77]. Autorzy zidentyfikowali za pomocą

Katarzyna Młynarek-Żak

rentgenowskiej analizy fazowej, dekalgonalną fazę kwazikrystaliczną oraz fazy krystaliczne: Al_3Ni_2 , Al_3Ni , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [77].

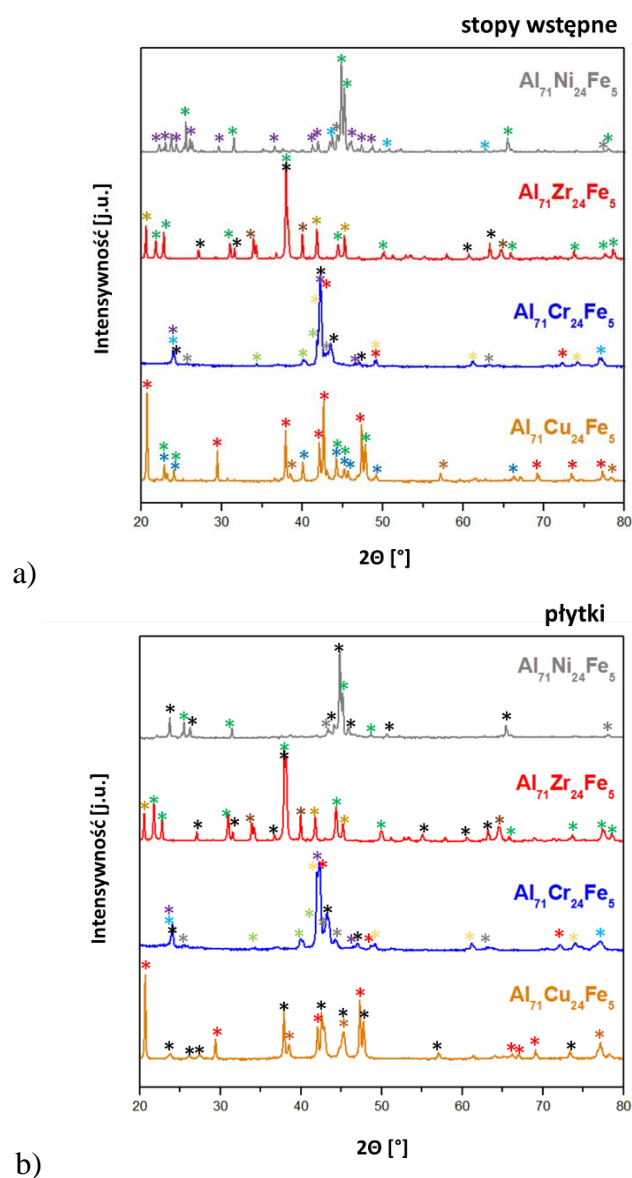


Rysunek 26. Dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci a) stopów wstępnych, b) płytek

Katarzyna Młynarek-Żak

Tabela 10. Zidentyfikowane fazy dla stopów $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ w postaci stopów wstępnych i płytek

Składy chemiczne	Zidentyfikowane fazy	
	Stopy wstępne	Płytki
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	I-AlCuFe + Al₂Cu + Al₇Cu₂Fe + Al₁₃Fe₄ + Cu₃Al	I-AlCuFe + Cu₃Al + Al₇Cu₂Fe + Al₂Fe + Al₁₃Fe₄
$Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$	Al₃Zr + (Al₆FeZr₃)_{2,4} + Zr(Fe₅Al₇)	Al₃Zr + Al₃₃Zr₂₀Fe₇ + Zr(Fe₆Al₆)
$Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$	Al₆₅Cr₂₇Fe₈ + Al_{12,59}Fe_{6,41}	Al₆₅Cr₂₇Fe₈ + Al_{5,6}Fe₂
$Al_{65}Ni_{20}Fe_{15}$	Al₃Ni₂ + Al_{9,9}Fe_{2,65}Ni_{1,45}	Al_{9,9}Fe_{2,65}Ni_{1,45} + Al₃Ni₂



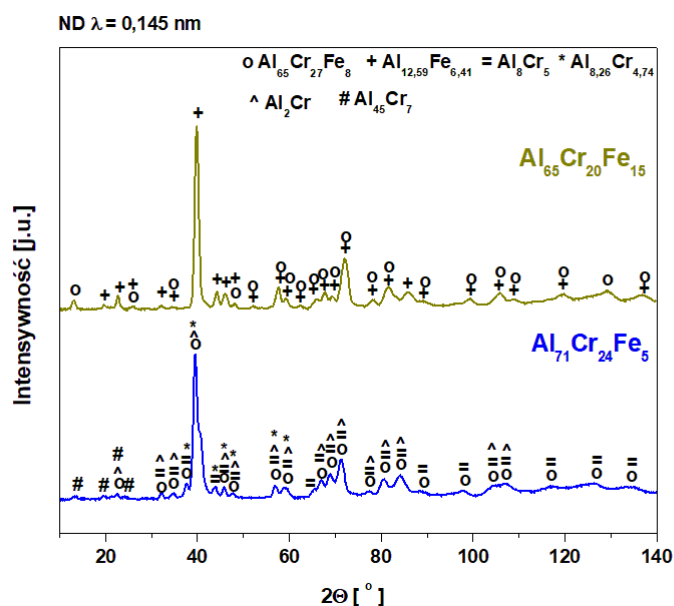
Rysunek 27. Dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej stopów $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$ w postaci a) stopów wstępnych, b) płytek

Tabela 11. Zidentyfikowane fazy dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Cu}, \text{Zr}, \text{Cr}, \text{Ni})_{24}\text{Fe}_5$ w postaci stopów wstępnych i płytek

Składy chemiczne	Zidentyfikowane fazy	
	Stopy wstępne	Płytki
$\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$	$\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{Al}_3\text{Ni} + \text{AlNi}_3 + \text{B2 Fe(Al,Ni)}$	D-$\text{Al}_{70,83}\text{Fe}_{9,83}\text{Ni}_{19,34}$ + $\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{B2 Fe(Al,Ni)}$
$\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$	$\text{Al}_3\text{Zr} + (\text{Al}_6\text{FeZr}_3)_{2,4} + \text{Al}_2\text{Zr} + \text{Zr(Fe}_5\text{Al}_7)$	$\text{Al}_3\text{Zr} + (\text{Al}_6\text{FeZr}_3)_{2,4} + \text{Al}_2\text{Zr} + \text{Zr(Fe}_5\text{Al}_7)$
$\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$	$\text{Cr} + \text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8 + \text{Al}_{8,26}\text{Cr}_{4,74} + \text{Al}_2\text{Cr} + \text{Fe}_2\text{CrAl} + \text{Al}_8\text{Cr}_5 + \text{Al}_{45}\text{Cr}_7$	$\text{Cr} + \text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8 + \text{Al}_{8,26}\text{Cr}_{4,74} + \text{Al}_2\text{Cr} + \text{Fe}_2\text{CrAl} + \text{Al}_8\text{Cr}_5 + \text{Al}_{45}\text{Cr}_7$
$\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$	$\text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe} + \alpha\text{-Al} + \text{Al}_{3,2}\text{Fe}$	$\text{Al}_2\text{Cu} + \alpha\text{-Al} + \text{I-}\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$

3.5.2. Dyfrakcja neutronowa

W celu zweryfikowania składu fazowego dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewków, przeprowadzono badania z zastosowaniem dyfrakcji promieniowania neutronowego. Dyfraktogramy wraz z oznaczeniami zidentyfikowanych faz przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28. Dyfraktogramy promieniowania neutronowego dla stopów wstępnych $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ i $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$

Na podstawie analizy fazowej dyfraktogramów XRD, stop $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ charakteryzował się strukturą dwufazową (stop wstępny: $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAPs) + $\text{Al}_{12,59}\text{Fe}_{6,41}$, płytką: $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAPs) + $\text{Al}_{5,6}\text{Fe}_2$), natomiast stop $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ - wielofazową (wlewki: Cr + $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAPs) + $\text{Al}_{8,26}\text{Cr}_{4,74}$ + Al_2Cr + Fe_2CrAl + Al_8Cr_5 + $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$, płytki: Cr + $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAPs) + $\text{Al}_{8,26}\text{Cr}_{4,74}$ + Al_2Cr + Fe_2CrAl + Al_8Cr_5 + $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$). Występowanie zidentyfikowanych przez analizę fazową dyfraktogramów rentgenowskich faz w strukturze stopów wstępnych została potwierdzona przez dyfrakcję neutronową. Jednakże, obecność faz Fe_2CrAl oraz Cr w strukturze $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ została wykluczona ze względu na małą liczbę dopasowanych refleksów dyfrakcyjnych [227].

3.5.3. Analiza mikrostruktury z zastosowaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej

Obrazy mikrostruktur zarejestrowane za pomocą mikroskopu świetlnego dla stopów wstępnych i płytek odlewanych wysokociśnieniowo do form miedzianych dla $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ przedstawiono na rysunku 29, natomiast dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ na rysunku 30. We wszystkich badanych próbkach różnice w mikrostrukturze charakteryzowały się rozdrobieniem ziarn. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono również dla stopów wstępnych z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Ponadto, zarejestrowano mapy rozkładu pierwiastków z zastosowaniem spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Obrazy mikrostruktur SEM wraz z mapami EDS dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ przedstawiono na rysunku 31, natomiast dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ na rysunku 32.

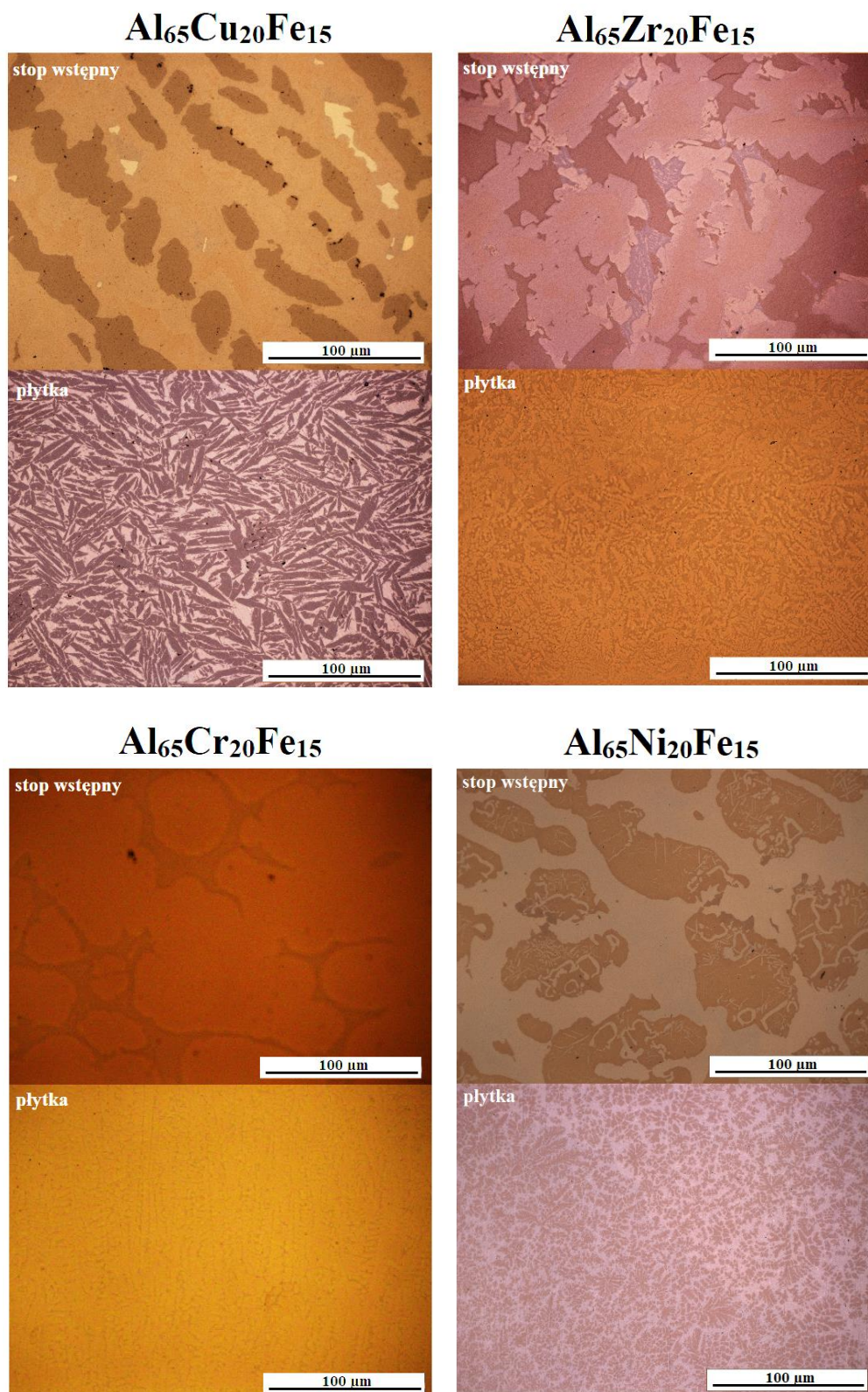
Mikrostruktura stopu $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ składała się z podłużnych faz o morfologii płytkowej, które były zorientowane w tym samym kierunku. Podobne mikrostruktury przedstawiono w artykułach dla stopów odlewniczych o tym samym składzie chemicznym [134,228]. W publikacji [229] scharakteryzowano mikrostruktury stopów $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{68}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{12}$, $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{13}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$ oraz $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{13,5}$. Podobnie jak w artykule [229], faza $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ występowała w postaci podłużnych, ciemnych wydzieli, a faza Al_2Cu odznaczała się jasnym odcieniem. Podobnie jak dla stopu wstępnego $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ omawianego w tej pracy, ikosaedryczna faza kwazikrystaliczna pełniła funkcję osnowy [229]. Zwiększenie szybkości krzepnięcia ze stanu ciekłego stopu $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, spowodowało fragmentację

mikrostruktury. Stop odlewany wysokociśnieniowo do formy miedzianej charakteryzował się występowaniem równomiernie rozmieszczonej fazy $Al_{13}Fe_4$ w postaci cienkich, nieorientowanych kierunkowo płytek w osnowie I-AlCuFe. Stop wstępny $Al_{71}Cu_{24}Fe_5$ posiadał wielofazową strukturę krystaliczną, co potwierdziły obserwacje mikroskopowe. Na podstawie map rozkładu pierwiastków na rysunku 32, stwierdzono, że wolno chłodzony stop $Al_{71}Cu_{24}Fe_5$ składał się z podłużnych, płytkowych wydzieleni faz Al_7Cu_2Fe i $Al_{3,2}Fe$ oraz mieszanin eutektycznych $Al_2Cu + \alpha-Al$ oraz $Al_7Cu_2Fe + \alpha-Al$. Stop $Al_{71}Cu_{24}Fe_5$ charakteryzował się strukturą dendrytyczną [85].

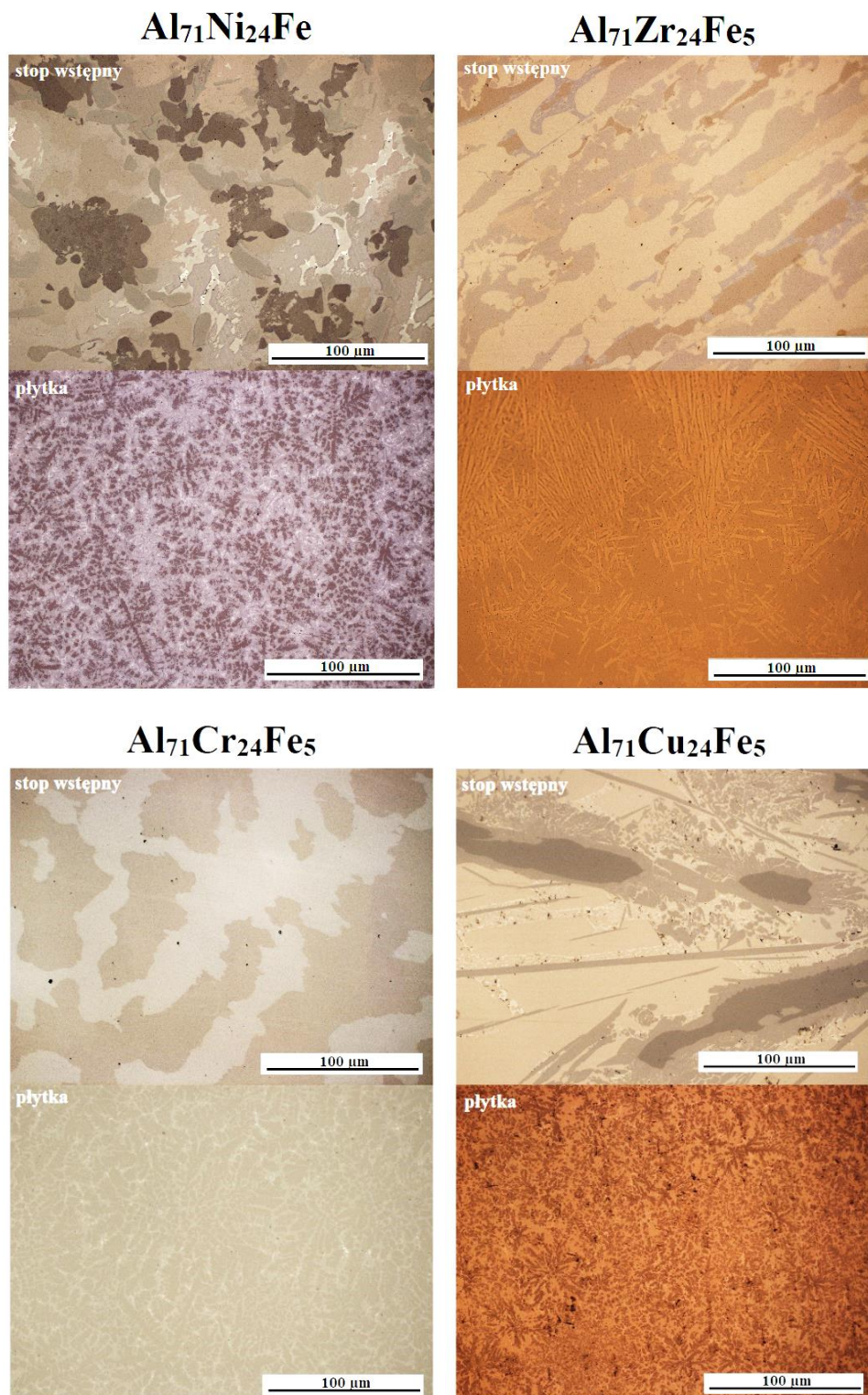
Stopy $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ i $Al_{71}Zr_{24}Fe_5$ w postaci wolno i szybko chłodzonej charakteryzowały się strukturą wielofazową. Stopy wstępne odznaczały się strukturą płytkową, a w przypadku $Al_{71}Zr_{24}Fe_5$ zaobserwowano orientację faz wzdłuż jednego kierunku. Ponadto, w mikrostrukturze stopu wstępnego $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ (rys. 31) występowała mieszanina eutektyczna faz bogatych w żelazo. W strukturze płytek zaobserwowano wydzielenia w postaci cienkich igieł. W literaturze brakuje danych dotyczących charakterystyki mikrostruktury stopów w układzie Al-Zr-Fe [85]. Przedstawione obrazy mikroskopowe dla stopów $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ i $Al_{71}Zr_{24}Fe_5$ można porównać do wyników badań strukturalnych stopów $Al_{80}Zr_{15}Ni_5Fe_5Y_5$ oraz $Al_{80}Zr_{4,7}Ni_{4,39}Fe_{4,27}Y_{6,64}$ opisanych w artykule [179]. Podobnie, jak w tej pracy, stopy Al-Zr-Ni-Fe-Y charakteryzowały się strukturą płytkową [179]. Zwiększenie szybkości krzepnięcia ze stanu ciekłego spowodowało uzyskanie struktury o równomiernie rozmieszczonych fazach w postaci cienkich igieł [179].

Stop $Al_{65}Ni_{20}Fe_{15}$, zarówno szybko, jak i wolno chłodzony, posiadał strukturę dwufazową. Na podstawie map rozkładu pierwiastków, ustalono, że osnowę stanowiła faza $Al_{9,9}Fe_{2,65}Ni_{1,45}$. W stopie wstępnym fazę Al_3Ni_2 zidentyfikowano w obszarze globularnych wydzieleni. Zaobserwowano również obecność mieszaniny eutektycznej faz wchodzących w skład stopu. Faza Al_3Ni_2 miała postać globularnych wydzieleni, natomiast faza $Al_{9,9}Fe_{2,65}Ni_{1,45}$ charakteryzowała się postacią płytkową. W literaturze [230], opisano występowanie struktury eutektycznej dla stopów w układzie Al-Ni-Fe. Wraz ze zwiększeniem szybkości krzepnięcia ze stanu ciekłego, faza Al_3Ni_2 występowała w formie dendrytów. Stop wstępny i płytka $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ charakteryzowały się strukturą wielofazową, co zostało potwierdzone przez obrazy mikrostruktury przedstawione na rysunku 30 i 32b. Sukhova i in. [77] opisali mikrostrukturę stopu $Al_{71,6}Ni_{23}Fe_{5,4}$. Pomimo zastosowania szybkości chłodzenia 50 K/min, wielkość ziarna była zbliżona do stopów wstępnych $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ analizowanych w tej pracy.

Katarzyna Młynarek-Żak

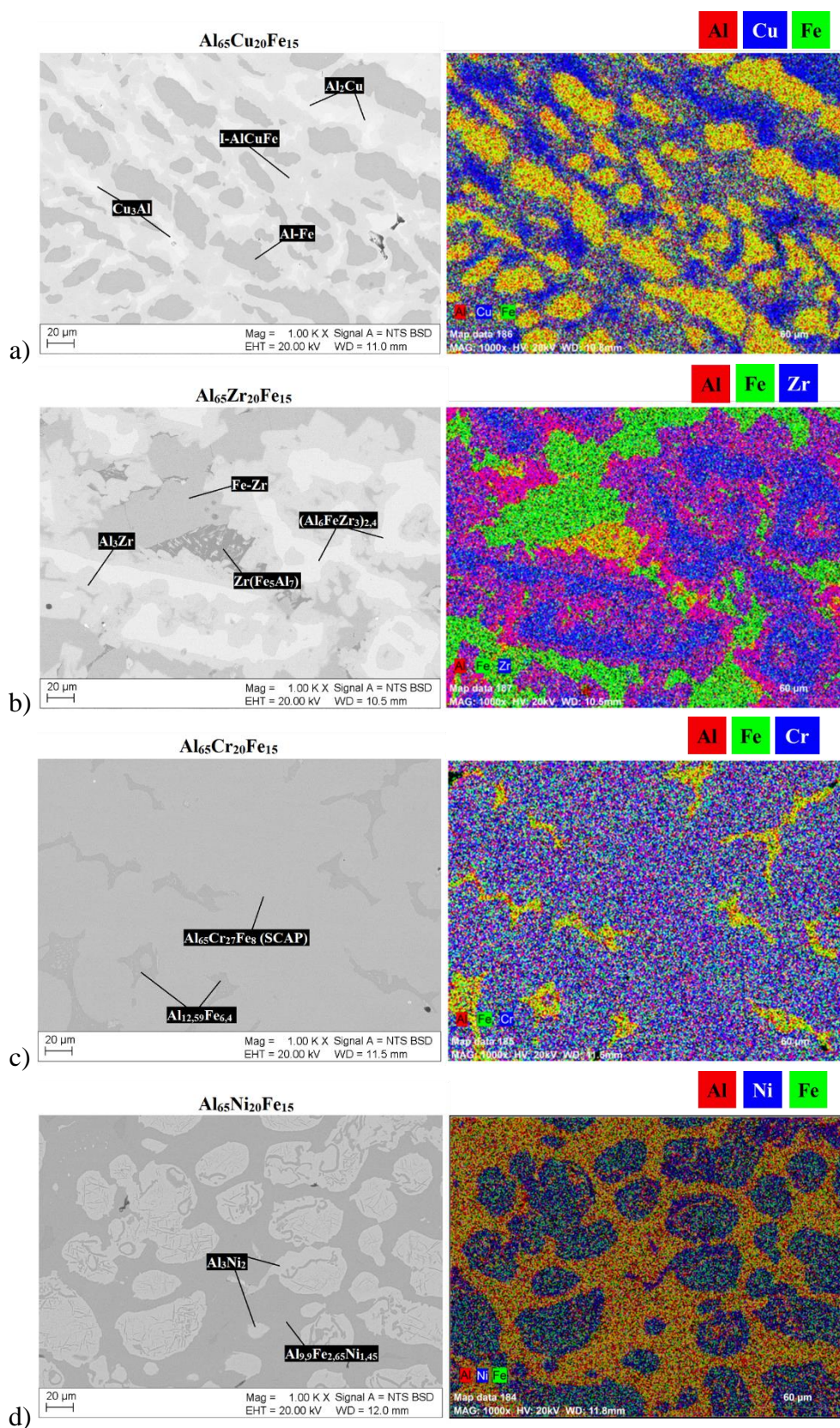


Rysunek 29. Mikrostruktury stopów wstępnych i płytek dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Ni,Cu,Cr,Zr})_{20}\text{Fe}_{15}$

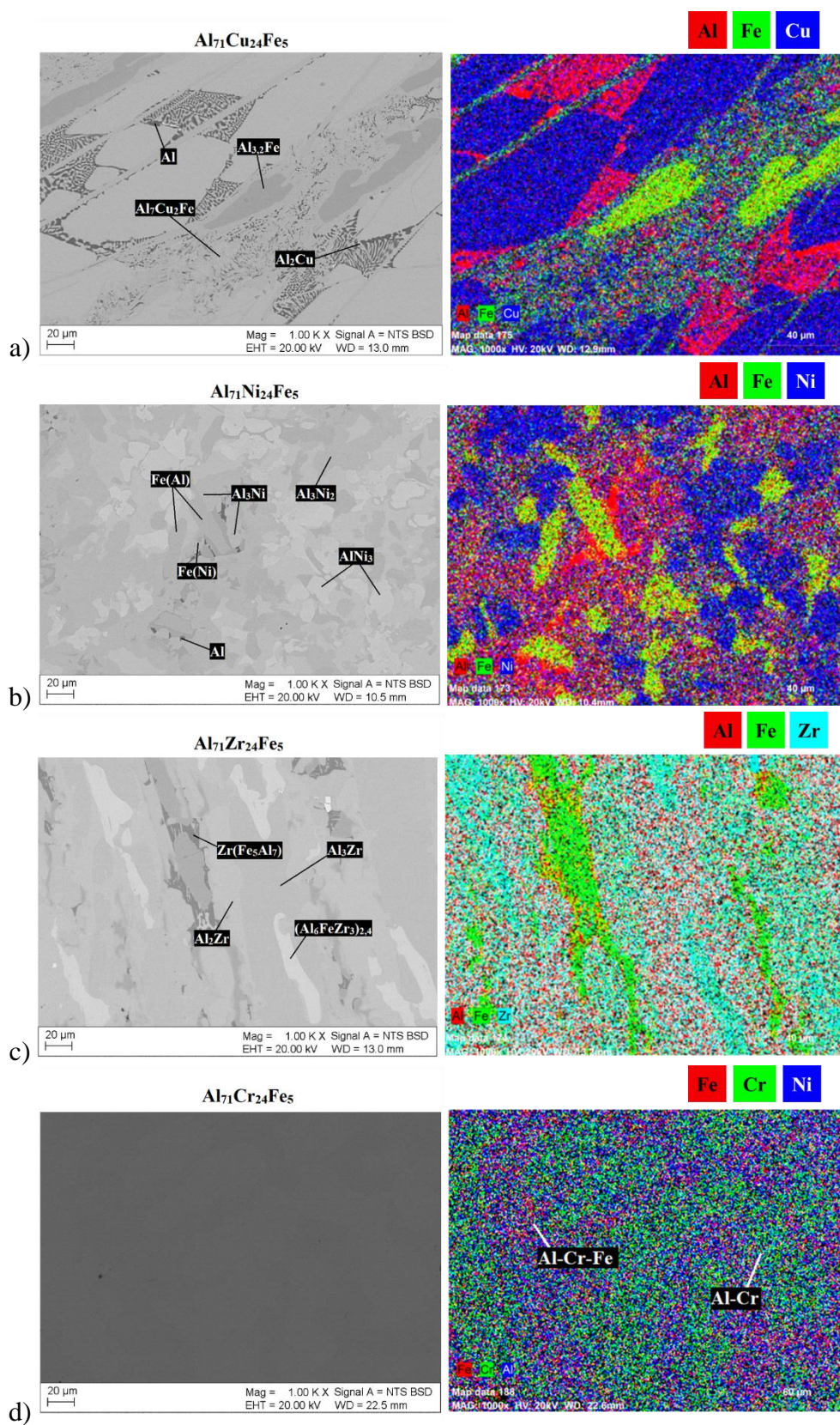


Rysunek 30. Mikrostruktury stopów wstępnych i płytek dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Ni,Cu,Cr,Zr})_{24}\text{Fe}_5$

Katarzyna Młynarek-Żak



Rysunek 31. Mikrostruktury stopów wstępnych $Al_5Cu_{20}Fe_{15}$ a), $Al_5Zr_{20}Fe_{15}$ b), $Al_5Cr_{20}Fe_{15}$ c), $Al_5Ni_{20}Fe_{15}$ d) w trybie BSE wraz z mapami rozkładu pierwiastków



Rysunek 32. Mikrostruktury stopów wstępnych $Al_{71}Cu_{24}Fe_5$ a), $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ b), $Al_{71}Zr_{24}Fe_5$ c), $Al_{71}Cr_{24}Fe_5$ d) w trybie BSE wraz z mapami rozkładu pierwiastków

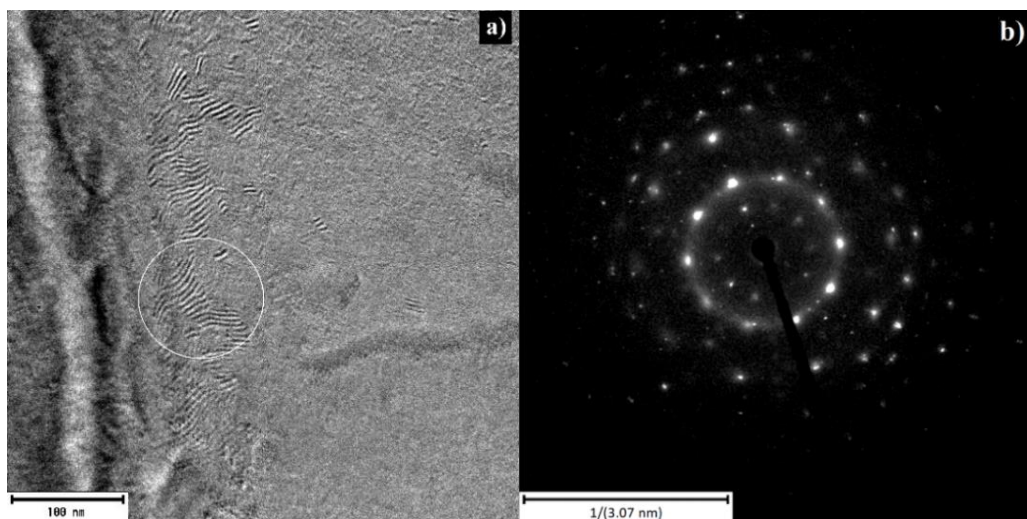
W artykule [227], scharakteryzowano mikrostruktury stopów $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}Cr_{24}Fe_{15}$ na podstawie obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego oraz map rozkładu pierwiastków EDS. Na podstawie obserwacji mikroskopowych, ustalono, że osnowę stopu wstępnego $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$ stanowiła faza $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ (SCAPs), natomiast faza $Al_{12,59}Fe_{6,41}$ występowała w postaci wydłużonych, rozgałęzionych wydzielen. Stop wstępny $Al_{71}Cr_{24}Fe_{15}$ charakteryzował się mikrostrukturą dendrytyczną. Na podstawie mapy rozkładu pierwiastków, możliwe było zidentyfikowanie fazy $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ (SCAPs), ponieważ stanowiła jedyną fazę trójskładnikową. Rozróżnienie poszczególnych faz Al-Cr było utrudnione ze względu na mały kontrast [85]. Na podstawie map EDS, stwierdzono, że fazy Al-Cr występowały w postaci podłużnych wydzielen w osnowie $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ (SCAPs).

3.5.4. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

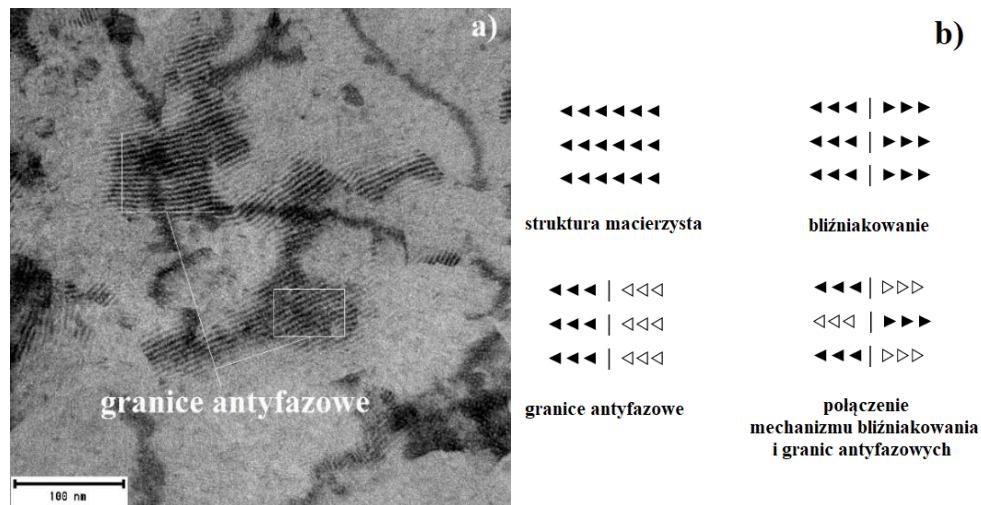
W celu scharakteryzowania struktury badanych materiałów oraz potwierdzenia obecności kwazikryształów w strukturze przeprowadzono badania z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego dla stopów w postaci płytek. Stop $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ charakteryzował się strukturą wielofazową. Występowanie ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej zostało potwierdzone przez dyfrakcję rentgenowską i neutronową [135]. Badania z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej również wykazały obecność kwazikrystalicznej fazy ikosaedrycznej [135]. Na rysunku 33 przedstawiono obraz wysokorozdzielczy oraz dyfrakcję elektronową z zaznaczonego obszaru (SAED). Na dyfrakcji SAED zaobserwowano uporządkowanie atomów tworzące 5-osiową symetrię charakterystyczną dla fazy ikosaedrycznej [135]. Ponadto, obserwacje szybkochłodzonego stopu $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ w trybie wysokorozdzielczym wykazały występowanie granic antyfazowych, charakterystycznych dla układu Al-Cu-Fe [231,232]. Na rysunku 34 zilustrowano obraz wysokorozdzielczy HRTEM dla stopu $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ w postaci płytki wraz z zaznaczonymi domenami antyfazowymi oraz schemat mechanizmów defektów powierzchniowych [233]. Według Dubois [40] w stopach metali zawierających fazy międzymetaliczne o złożonej strukturze, do których należą między innymi fazy kwazikrystaliczne, mogą występować różne rodzaje defektów struktury takie jak wakanse, dyslokacje oraz granice antyfazowe. W pracy [231], do wytworzenia stopu $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ zastosowano zwiększoną szybkość chłodzenia ze stanu ciekłego, ponieważ zdaniem autorów, metoda ta zapewnia uzyskanie defektów w postaci granic antyfazowych.

Katarzyna Młynarek-Żak

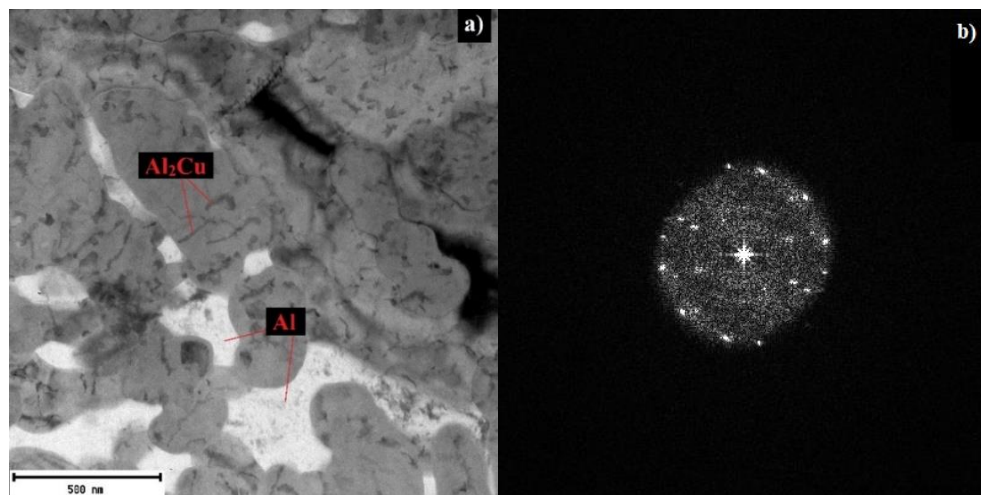
Stop $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ na podstawie badań z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej, charakteryzował się strukturą wielofazową oraz wykazano obecność ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej ($\text{I-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$). Na rysunku 35 przedstawiono obraz mikrostruktury TEM wraz z dyfrakcjami elektronowymi. Na podstawie literatury [234], rozróżniono fazę $\alpha\text{-Al}$ oraz Al_2Cu na obrazie wysokorozdzielczym. Nie znaleziono charakterystycznej pięcioosiowej dyfrakcji elektronowej dla fazy ikosaedrycznej. Na rysunku 35b przedstawiono dyfrakcję uzyskaną za pomocą transformaty Fouriera FFT z obszaru spoza występowania faz $\alpha\text{-Al}$ i Al_2Cu . Rozmieszczenie refleksów na przedstawionej dyfrakcji FFT nie jest charakterystyczne dla ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej. Brak refleksów dyfrakcyjnych dla fazy ikosaedrycznej mógł być związany z metastabilnością na skutek przechłodzenia podczas odlewania wysokociśnieniowego do formy miedzianej. Według publikacji [18], formowanie stabilnej fazy ikosaedrycznej w układzie Al-Cu-Fe jest możliwe tylko w wąskim zakresie udziałów atomowych: $\text{Al}_{62\pm 67}\text{Cu}_{19\pm 28}\text{Fe}_{10\pm 14}$. Jednakże, problemy zidentyfikowania dyfrakcji charakterystycznej dla kwazikryształów mogą być związane z ich orientacją w układzie krystalograficznym, jak i również oddziaływania zogniskowanej wiązki jonów podczas preparatyki FIB.



Rysunek 33. Obraz wysokorozdzielczy HRTEM z zaznaczonym obszarem a), dla którego zarejestrowano dyfrakcję elektronową dla fazy ikosaedrycznej I-AlCuFe w stopie $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci płytki z charakterystyczną konfiguracją atomów z 5-osiową symetrią b)



Rysunek 34. Granice antyfazowe w szybkochłodzonym stopie $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ a) obraz w trybie wysokorozdzielczym HRTEM, b) schemat defektów powierzchniowych w tym granic antyfazowych [233]

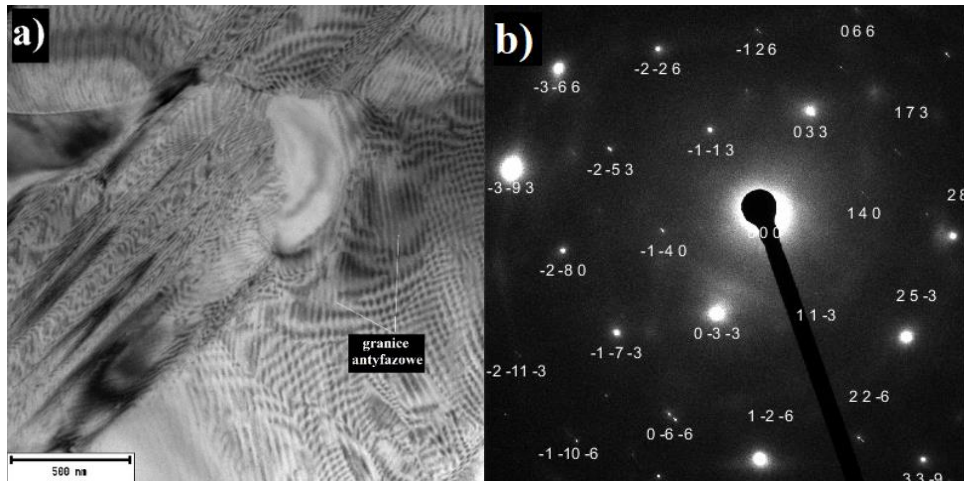


Rysunek 35. Obraz TEM dla stopu $Al_{71}Cu_{24}Fe_5$ w postaci płytki a) oraz dyfrakcja elektronowa FFT dla fazy $Al-Cu-Fe$ b)

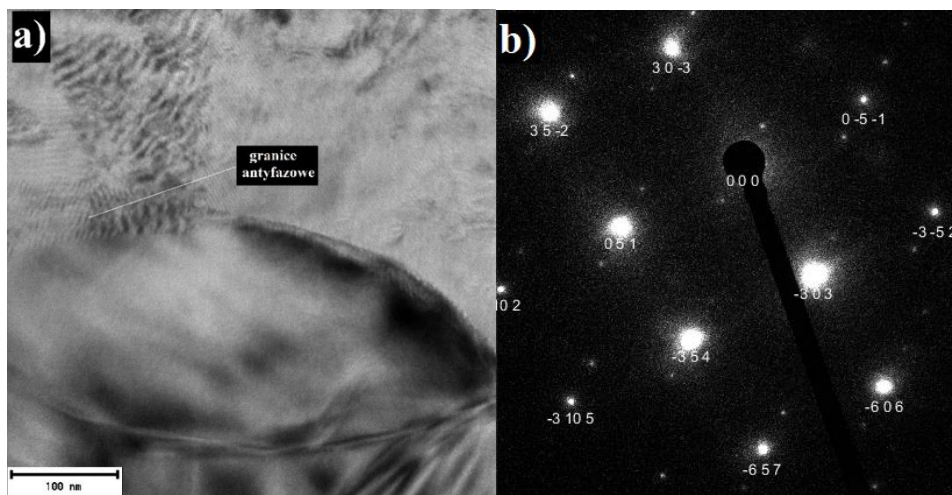
Na rysunku 36 przedstawiono obraz wysokorozdzielczy HRTEM wraz z dyfrakcją elektronową dla fazy $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ dla stopu $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$ w postaci płytki. Podobnie, jak w przypadku stopu $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, na obrazie wysokorozdzielczym, zaobserwowano występowanie granic antyfazowych, stanowiących defekty struktury. Rysunek 37 przedstawia obraz HRTEM oraz dyfrakcję elektronową dla fazy $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ dla stopu $Al_{71}Cr_{24}Fe_5$ w postaci płytki. Na obrazie wysokorozdzielczym, również zaznaczono granice antyfazowe. W literaturze [235] opisano strukturę γ -mosiądzu dla stopu $Al_{67,6}Cr_{23,3}Fe_{9,1}$ oraz $Al_{72,5}Cr_{19,5}Fe_8$ w postaci wlewków. Na podstawie badań z zastosowaniem transmisyjnej

Katarzyna Młynarek-Żak

mikroskopii elektronowej, autorzy również zidentyfikowali występowanie granic antyfazowych [235]. Według informacji zamieszczonych w artykule [235], granice antyfazowe w stopach Al-Cr-Fe występują z powodu niecentrosymetrycznej sieci krystalicznej fazy γ -mosiądzu.



Rysunek 36. Obraz wysokorozdzielczy HRTEM z zaznaczonymi granicami antyfazowymi dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci płytki a) oraz dyfrakcja elektronowa dla fazy $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ b)

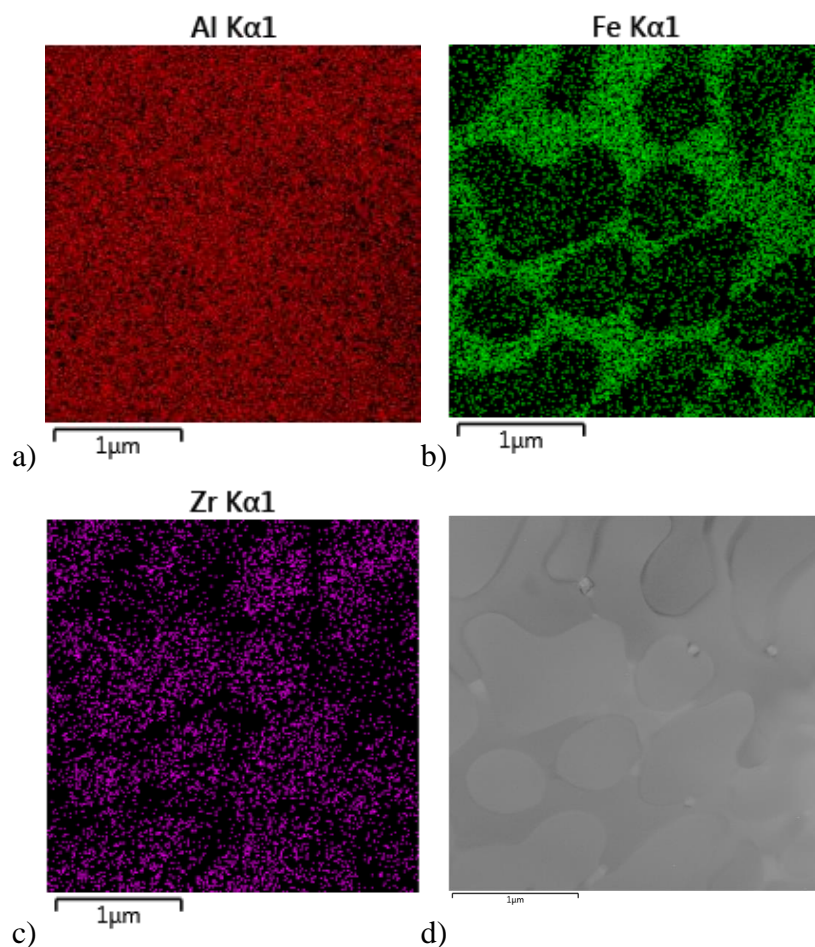


Rysunek 37. Obraz TEM dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci płytki a) oraz dyfrakcja elektronowa dla fazy $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ b)

Stop $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ na podstawie badań XRD oraz obserwacji z zastosowaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej, charakteryzowały się strukturą krystaliczną, wielofazową. W celu umożliwienia rozróżnienia faz Al-Zr oraz Al-Zr-Fe

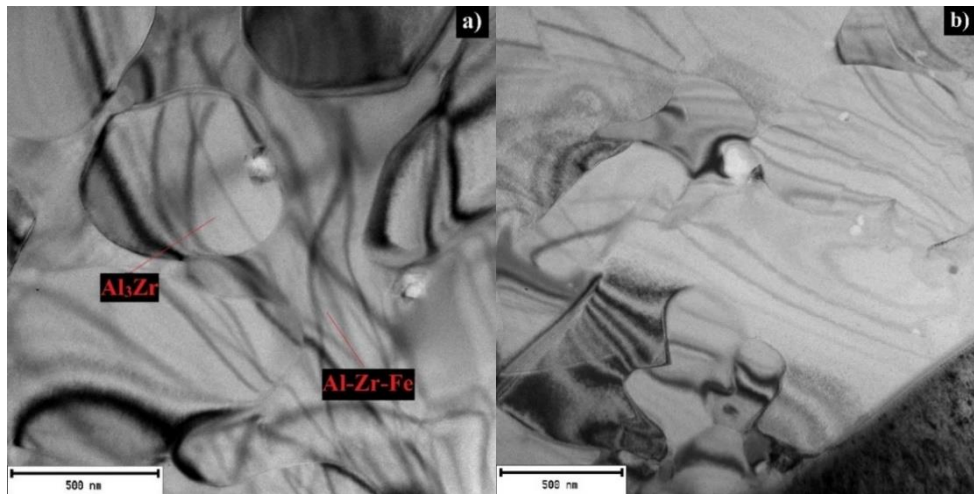
Katarzyna Młynarek-Żak

przeprowadzono analizę składu chemicznego EDS dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$, której wyniki przedstawiono na rysunku 38. Na podstawie map rozkładu pierwiastków, stwierdzono, że osnowę stanowiła faza zawierająca żelazo. Na rysunku 39 przedstawiono obrazy TEM dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci płytek. Na podstawie map EDS wskazano występowanie poszczególnych faz na obrazie wysokorozdzielczym (rys. 39a). W artykule [236] badano stopy Al-Zr-Fe, które charakteryzowały się podobną strukturą do stopów $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ i $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$. Aczkolwiek, według autorów [236], faza Al_3Zr występuje w postaci niewielkich płytek oraz sferycznych wydzieliń na granicach ziarn. W publikacji [237], faza Al_3Zr została scharakteryzowana na podstawie obrazów mikrostruktury TEM i HRTEM jako *niespójne osady*. Na rysunku 39a oznaczono fazę Al_3Zr w obszarze sferycznego wydzielenia, którą zidentyfikowano na podstawie analizy EDS oraz źródeł literaturowych [236,237].



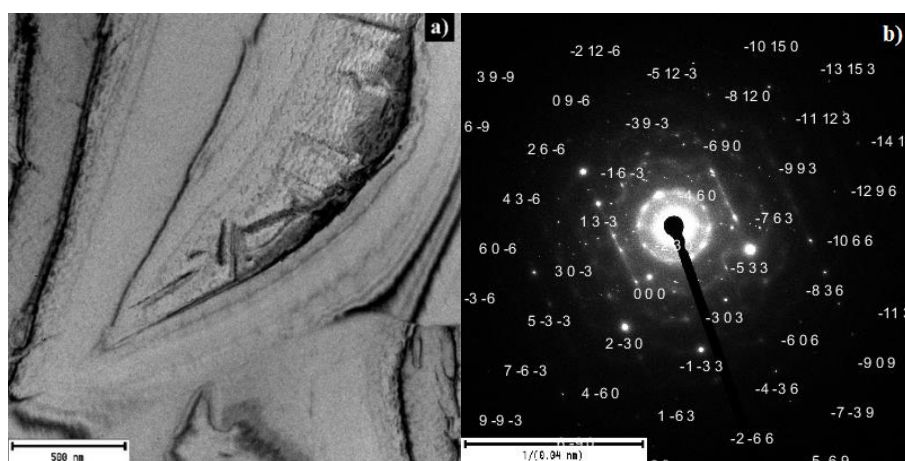
Rysunek 38. Mapy EDS rozkładu pierwiastków a)-c) z wybranego obszaru d) dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci płytki

Katarzyna Młynarek-Żak



Rysunek 39. Obraz TEM dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ a) oraz $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ b) w postaci płytek

Stop $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci płytki wytwarzanej metodą odlewania wysokociśnieniowego do formy miedzianej, charakteryzował się strukturą wielofazową. Obecność dekadonalnej fazy kwazikrystalicznej ($\text{D-Al}_{70,83}\text{Fe}_{9,83}\text{Ni}_{19,34}$) zidentyfikowano z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej. Obrazy mikrostruktury stopu $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w trybie wysokorozdzielczym HRTEM wraz z dyfrakcją elektronową charakterystyczną dla struktury kwazikrystalicznej przedstawiono w artykule [76]. Jednakże, w publikacji [75] wykazano również metastabilny charakter fazy $\text{D-Al}_{70,83}\text{Fe}_{9,83}\text{Ni}_{19,34}$ ze względu na brak efektów cieplnych na krzywych grzania i chłodzenia DSC. Na rysunku 40 przedstawiono obraz TEM dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz dyfrakcję elektronową dla fazy Al_3Ni_2 .



Rysunek 40. Obraz wysokorozdzielczy dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci płytki a) oraz dyfrakcja elektronowa dla fazy Al_3Ni_2 b)

3.5.5. Spektroskopia Mössbauera oraz magnetometria wibracyjna

Spektroskopia Mössbauera ^{57}Fe umożliwia badanie lokalnej struktury atomowej materiałów, defektów atomowych lub sieciowych, takich jak luki międzyatomowe lub dyslokacje, przy traktowaniu jądra żelaza jako sondę jego lokalnego otoczenia. Widma mössbauerowskie ^{57}Fe z dopasowanymi liniami obliczeniowymi dla badanych stopów wstępnych i płytek $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Cr},\text{Ni},\text{Zr})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu},\text{Cr},\text{Ni},\text{Zr})_{24}\text{Fe}_5$ przedstawiono odpowiednio na rysunkach 41 i 42. Wyznaczone parametry nadsubtelne widm mössbauerowskich zestawiono w tabelach 12 i 13 odpowiednio dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Cr},\text{Ni},\text{Zr})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu},\text{Cr},\text{Ni},\text{Zr})_{24}\text{Fe}_5$. Na podstawie pomiarów mössbauerowskich stwierdzono, że w badanych stopach nie wykryto uporządkowania magnetycznego [76,85,135].

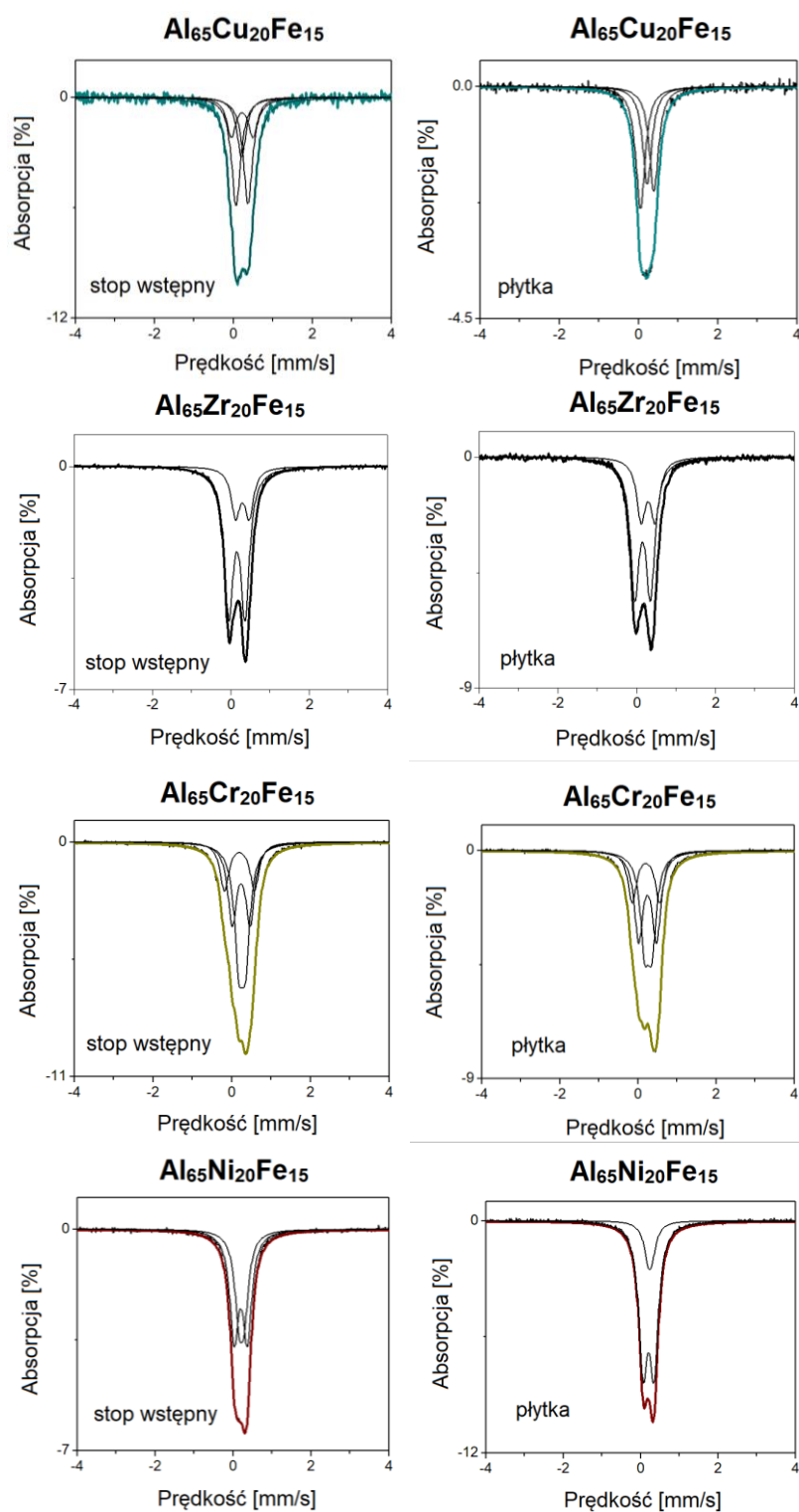
Widmo Mössbauera dla stopu wstępnego $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ zostało dopasowane za pomocą czterech singletów i dwóch dubletów kwadrupolowych. Wartości przesunięcia izomerycznego pierwszych trzech singletów są charakterystyczne dla fazy $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, natomiast czwarty ($I_s = 0,14$ mm/s) dla fazy $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ [238]. Dublet o przesunięciu izomerycznym wynoszącym 0,34 mm/s oraz rozszczepieniu kwadrupolowym równym 0,24 mm/s był związany z występowaniem żelaza w strukturze $\text{AlFe}(\text{Cu})$ [238]. Zgodnie z wynikami dyfrakcji XRD, dublet o największym udziale był charakterystyczny dla kwazikrystalicznej fazy I-AlCuFe [135]. Widmo mössbauerowskie stopu wstępnego $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ dopasowano za pomocą dwóch dubletów kwadrupolowych. Dublet o wartości przesunięcia izomerycznego I_s równy 0,18 mm/s oraz dublet kwadrupolowy o Q_s wynoszącym 0,13 mm/s, zawierały parametry nadsubtelne, które są bardzo zbliżone do opisanych w literaturze [239] dla fazy $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Uzyskane wielkości dla drugiego dubletu nie reprezentują fazy $\text{Al}_{3,2}\text{Fe}$, która została zidentyfikowana za pomocą badań z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej. Parametry nadsubtelne dla tego dubletu prawdopodobnie są związane z występowaniem fazy Al-Cu-Fe bogatej w aluminium [240]. Singlety o zbliżonych wartościach przesunięcia izomerycznego dla fazy $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ zidentyfikowano dla stopu w postaci płytki [241].

Na widmach mössbauerowskich uzyskanych dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci wlewka oraz płytki, można dopasować trzy dublety. Według badań struktury z zastosowaniem mikroskopii świetlnej i elektronowej, główną fazę, będącą również osnową, stanowiła faza $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$. Dublet o przesunięciu izomerycznym około 0,25 mm/s i rozszczepieniu kwadrupolowym około 0,45 mm/s związany był z atomami żelaza w fazie $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ [153,241]. Dublet o wartości

Katarzyna Młynarek-Żak

Q_s wynoszącej w przybliżeniu 0,7 mm/s, można traktować jako charakterystyczny dla struktury $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ (SCAPs) o małym stopniu uporządkowania [242]. Parametry nadsubtelne trzeciego dubletu odpowiadają atomom żelaza znajdującym się w fazie Al-Fe bogatej w aluminium. Na widmach mössbauerowskich uzyskanych dla stopu $Al_{71}Cr_{24}Fe_5$ w postaci stopów wstępnych i płytek również zarejestrowano trzy dublety. Podobnie, jak w przypadku stopu $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$, dublet o przesunięciu izomerycznym około 0,22 mm/s i rozszczepieniu kwadrupolowym około 0,43 mm/s był związany z atomami żelaza w $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ [153,241]. Dublet o dużej wartości Q_s można traktować jako charakterystyczny dla fazy o złożonej strukturze atomowej $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ [242]. Otrzymane parametry nadsubtelne trzeciego dubletu były związane z występowaniem atomów żelaza znajdującymi się w fazie Al-Cr-Fe bogatej w aluminium.

Parametry nadsubtelne dubletu o największym udziale dla stopu $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ były zbliżone do parametrów opisanych w literaturze [243] dla fazy Al_7Fe_5 . Mniejsze wartości przesunięcia izomerycznego wynikały z obecności atomów cyrkonu w bliskim sąsiedztwie żelaza. Dlatego, dublet ten może być związany z występowaniem fazy $Zr(Fe_5Al_7)$. Drugi dublet posiadał wartości przesunięcia izomerycznego, które są charakterystyczne dla atomów żelaza w strukturze bogatej w aluminium. Wyznaczone parametry nadsubtelne dla linii obliczeniowych widm mössbauerowskich dla stopów $Al_{71}Zr_{24}Fe_5$ w postaci wlewków i płytek, nie wskazują na występowanie faz ZrFe bogatych w cyrkon, ze względu na brak ujemnych wartości przesunięcia izomerycznego [244]. Podobnie, jak dla $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$, dublet o największej intensywności, charakteryzował się parametrami nadsubtełnymi zbliżonymi do obserwowanych w literaturze [243] dla fazy Al_7Fe_5 . Mniejsze wartości przesunięcia izomerycznego również były związane z obecnością fazy $Zr(Fe_5Al_7)$ w strukturze stopów $Al_{71}Zr_{24}Fe_5$. Drugi dublet posiadał wartości przesunięcia izomerycznego, które są charakterystyczne dla występowania atomów żelaza w strukturze bogatej w Al-Zr. Dublet ten charakteryzował się dużymi wartościami rozszczepienia kwadrupolowego, co jest prawdopodobnie wynikiem podstawienia atomów aluminium przez atomy cyrkonu o większym promieniu atomowym. Otrzymane parametry nadsubtelne dla stopów $Al_{71}Zr_{24}Fe_5$, podobnie jak w przypadku $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$, wskazują na brak bogatych w cyrkon faz typu Zr-Fe.

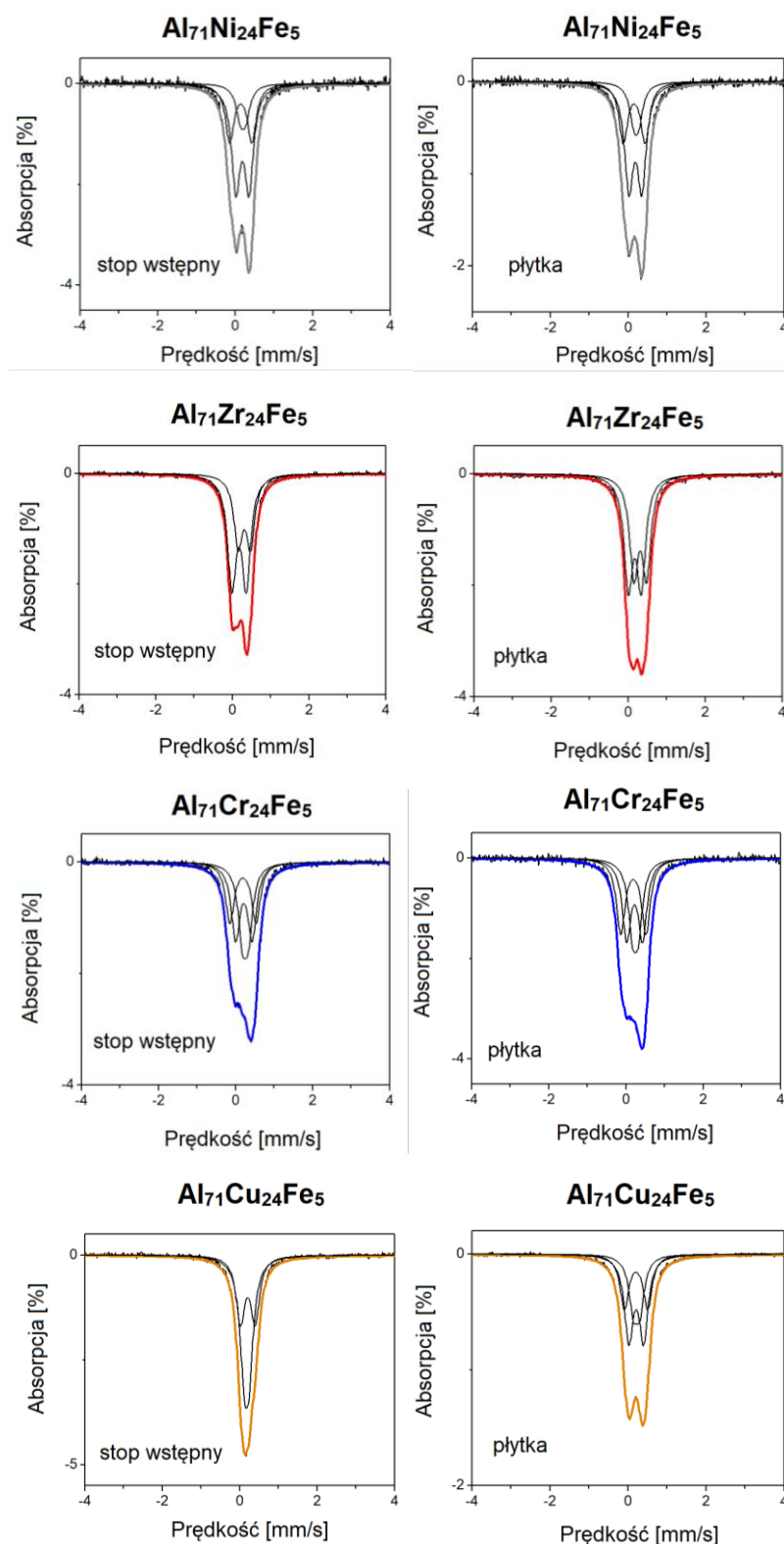


Rysunek 41. Widma Mössbauera z dopasowanymi składowymi obliczeniowymi dla stopów $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ w postaci stopów wstępnych i płytek

Katarzyna Młynarek-Żak

Tabela 12. Parametry nadsztywne widm mössbauerowskich wyznaczone dla stopów $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ w postaci stopów wstępnych i płytek: przesunięcie izomeryczne (I_s), rozszerzenie kwadrupolowe (Q_s), pełna szerokość w połowie maksimum (FWHM) i udział dubletu (A)

Składowa	I_s [mm/s]	Q_s [mm/s]	FWHM [mm/s]	A [%]	Faza	
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$- stop wstępny						
L1	0,05	-	0,27	24	Al ₁₃ Fe ₄	
L2	0,23	-		9		
L3	0,36	-		24		
L4	0,14	-		10		Al ₇ Cu ₂ Fe
D1	0,34	0,24		5		AlFe(Cu)
D2	0,21	0,53		29		AlCuFe (IQs)
$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$- płytka						
L1	0,05	-	0,28	37	Al ₁₃ Fe ₄	
L2	0,22	-		30		
L3	0,39	-		33		
$Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$- stop wstępny						
D1	0,24	0,45	0,27	34	Al ₆₅ Cr ₂₇ Fe ₈	
D2	0,20	0,76		22		
D3	0,26	0,17		44		Al-Fe
$Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$- płytka						
D1	0,25	0,46	0,27	38	Al ₆₅ Cr ₂₇ Fe ₈	
D2	0,20	0,70		24		
D3	0,26	0,19		38		Al-Fe
$Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$- stop wstępny						
D1	0,16	0,41	0,27	75	Zr(Fe ₅ Al ₇)	
D2	0,30	0,35		25	AlFeZr	
$Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$- płytka						
D1	0,15	0,40	0,28	70	Zr(Fe ₆ Al ₆)	
D2	0,22	0,17		30	AlFeZr	
D2	0,23	0,11		21		
$Al_{65}Ni_{20}Fe_{15}$- stop wstępny						
D1	0,20	0,28	0,27	82	Al _{9,9} Ni _{1,45} Fe _{2,65}	
D2	0,24	0,10		18	Al-Ni(Fe)	
$Al_{65}Ni_{20}Fe_{15}$- płytka						
D1	0,20	0,28	0,27	82	Al _{9,9} Ni _{1,45} Fe _{2,65}	
D2	0,24	0,10		18	Al-Ni(Fe)	



Rysunek 42. Widma Mössbauera z dopasowanymi składowymi obliczeniowymi dla stopów $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$ w postaci stopów wstępnych i płytek

Katarzyna Młynarek-Żak

Tabela 13. Parametry nadsubtelne widm mössbauerowskich wyznaczone dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ w postaci stopów wstępnych i płytek: przesunięcie izomeryczne (I_s), rozszczenie kwadrupolowe (Q_s), pełna szerokość w połowie maksimum (FWHM) i udział dubletu (A)

Składowa	I_s [mm/s]	Q_s [mm/s]	FWHM [mm/s]	A [%]	Faza
$\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$- stop wstępny					
D1	0,18	0,13	0,27	60	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
D2	0,21	0,38		40	Al-Cu-Fe
$\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$- płytka					
D1	0,22	0,17	0,27	26	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
D2	0,21	0,38		45	Al-Cu-Fe
D3	0,20	0,59		29	Al(Fe)
$\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$- stop wstępny					
D1	0,19	0,69	0,27	30	$\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$
D2	0,22	0,43		37	
D3	0,25	0,15		33	Al-Cr-Fe
$\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$- płytka					
D1	0,19	0,65	0,27	35	$\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_5$
D2	0,22	0,41		36	Al-Cr-Fe
D3	0,24	0,15		29	
$\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$- stop wstępny					
D1	0,17	0,37	0,27	62	$\text{Zr}(\text{Fe}_5\text{Al}_7)$
D2	0,31	0,32		38	Al-Zr(Fe)
$\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$- płytka					
D1	0,17	0,33	0,27	53	$\text{Zr}(\text{Fe}_5\text{Al}_7)$
D2	0,31	0,33		47	Al-Zr(Fe)
D2	0,29	0,44		30	
$\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$- stop wstępny					
D1	0,23	0,42	0,27	50	$\text{Al}_x\text{Fe}(\text{Ni})$
D2	0,09	0,47		35	Al_xFe
L1	0,21	-		15	B2 Fe(Al,Ni)
$\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$- płytka					
D1	0,23	0,36	0,27	55	$\text{Al}_x\text{Fe}(\text{Ni})$
D2	0,12	0,42		36	Al_xFe
L1	0,25	-		9	B2 Fe(Al,Ni)

Dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci wlewka oraz płytki, widma Mössbauera składały się z dwóch dubletów kwadrupolowych. Parametry nadsubtelne dubletu o największym udziale były zbliżone do wartości uzyskanych dla stopów Al-Ni-Fe [245]. Na podstawie wyników badań rentgenowskich, można powiązać tę składową z występowaniem trójskładnikowej fazy

Katarzyna Młynarek-Żak

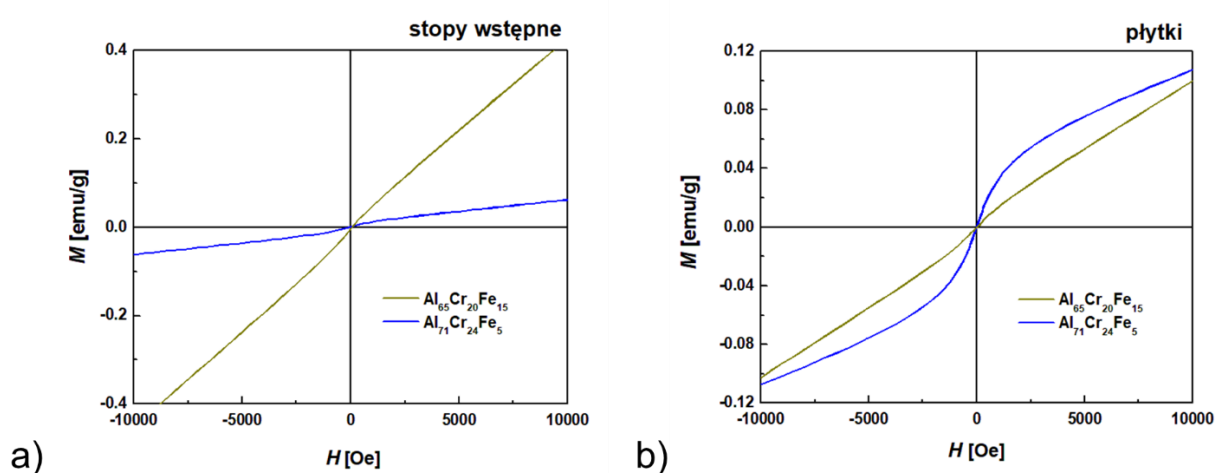
$\text{Al}_{9,9}\text{Ni}_{1,45}\text{Fe}_{2,65}$. Drugi dublet jest prawdopodobnie związany z fazą Al-Ni, ze względu na podstawianie się atomów niklu atomami żelaza. Parametry nadsubtelne trzeciego dubletu są zbliżone do opisanych w literaturze [243], dla atomów żelaza znajdujących się w aluminium [243] lub w strukturze przestrzennie centrowanej, bogatej w aluminium. Widma mössbauerowskie zarejestrowane dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci stopu wstępnego i płytki, charakteryzowały się występowaniem dwóch dubletów kwadrupolowych i jednym singletem. Parametry nadsubtelne (przesunięcie izomeru 0,23 mm/s i rozszczepienie kwadrupolowe $0,36 \div 0,42$ mm/s) są charakterystyczne dla fazy międzymetalicznej bogatej w aluminium [187,246]. Widmo Mössbauera stopu wstępnego również zawierało dublet o $I_s = 0,17$ mm/s i $Q_s = 0,35$ mm/s, który był związany z występowaniem fazy Al-Fe [246]. Trzeci składnik, singlet, odpowiadał atomom żelaza w strukturze B2 [189,247].

Badane stopy $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ nie wykazały uporządkowania magnetycznego, jednakże w celu określenia wpływu faz o złożonej strukturze oraz zwiększonej szybkości chłodzenia na własności magnetyczne, przeprowadzono badania z zastosowaniem magnetometrii wibracyjnej dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci stopów wstępnych i płytek. Zmiany namagnesowania w funkcji pola magnetycznego dla próbek w postaci stopów wstępnych i płytek przedstawiono na rysunku 43. Wartości namagnesowania nasycenia (M_s) i koercji (H_c) zestawiono w tabeli 14. Stwierdzono, że żadna z pętli histerezy nie wykazuje efektu nasycenia magnetycznego, co wskazuje na małe namagnesowanie badanych stopów. Można zaobserwować poprawę własności ferromagnetycznych w stopie $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci wlewka. Zwiększenie szybkości chłodzenia stopu $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ skutkowało uzyskaniem większych zakresów nasycenia namagnesowania, co nie nastąpiło w przypadku stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$. Koercja była kilkakrotnie większa dla płytek zarówno dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$, jak i $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$, co może być związane ze zmianą struktury pod wpływem zwiększenia szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego. W pracy [248], również zaobserwowano zmiany koercji dla stopów na bazie żelaza o strukturze nanokrystalicznej, wynikające z rozrostu ziarn po wyżarzaniu.

Według Dubois [249], stopy o złożonej strukturze faz międzymetalicznych, które charakteryzują się jak najmniejszą ilością defektów struktury, wykazują własności diamagnetyczne w szerokim zakresie temperatur (powyżej ~ 50 K). Między innymi, według publikacji [152], stopy Al-Cu-Fe o strukturze kwazikrystalicznej, w temperaturze $2 \div 300$ K ($-271 \div 27^\circ\text{C}$) są diamagnetykami. Autorzy artykułu [152] uważają, że własności

Katarzyna Młynarek-Żak

paramagnetyczne stopów Al-Cu-Fe wynikają z udziału faz krystalicznych lub defektów struktury. Stopy $\text{Al}_{86}\text{Cr}_8\text{Fe}_6$ [153], $\text{Al}_{61,3}\text{Cr}_{31,1}\text{Fe}_{7,6}$ [154], $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_5$ [155], podobnie jak badane stopy, również charakteryzowały się właściwościami paramagnetycznymi. Według Bihar i in. [154], w aproksymancie fazy kwazikrystalicznej $\gamma\text{-AlCrFe}$, atomy żelaza są nośnikami momentów magnetycznych. Własności paramagnetyczne opisano również w publikacjach [40,155] dla jednofazowego stopu $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_5$ o złożonej strukturze faz międzymetalicznych.



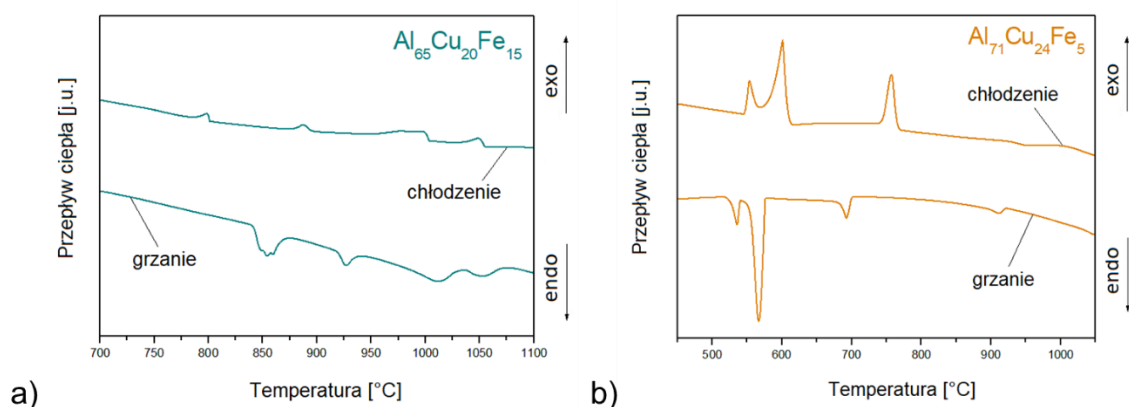
Rysunek 43. Namagnesowanie (M) w funkcji pola magnetycznego (H) w temperaturze pokojowej dla stopów $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ i $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewków a) i płytek b)

Tabela 14. Parametry magnetyczne $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ i $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ wyznaczone na podstawie analizy zmian namagnesowania w funkcji pola magnetycznego (M_s - namagnesowanie nasycenia, H_c - koercja)

Stop	Postać	M_s [emu/g]	H_c [Oe]
$\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$	Wlewek	0,43	3,93
	Płytką	0,09	27,69
$\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$	Wlewek	0,06	5,23
	Płytką	0,11	21,85

3.5.6. Skaningowa kalorymetria różnicowa

Krzywe DSC dla stopów Al-Cu-Fe przedstawiono na rysunku 44. Krzywe zarejestrowane podczas grzania i chłodzenia dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, charakteryzowały się występowaniem czterech efektów cieplnych w temperaturach 643°C, 863°C (840°C podczas chłodzenia), 982°C (1024°C podczas chłodzenia) i 1010°C (1024°C podczas chłodzenia) [10]. Zgodnie z tymi wynikami, w porównaniu z danymi literaturowymi [28,54–56], mechanizm krystalizacji faz z cieczy metalicznej przedstawia się następująco: Cu_3Al , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, I-AlCuFe, Al_2Cu . Krzywe grzania i chłodzenia DSC dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ charakteryzowały się występowaniem trzech charakterystycznych efektów cieplnych, obserwowanych w temperaturach 548°C (578°C podczas chłodzenia), 620°C (714°C podczas chłodzenia) i 789°C (919°C podczas chłodzenia).

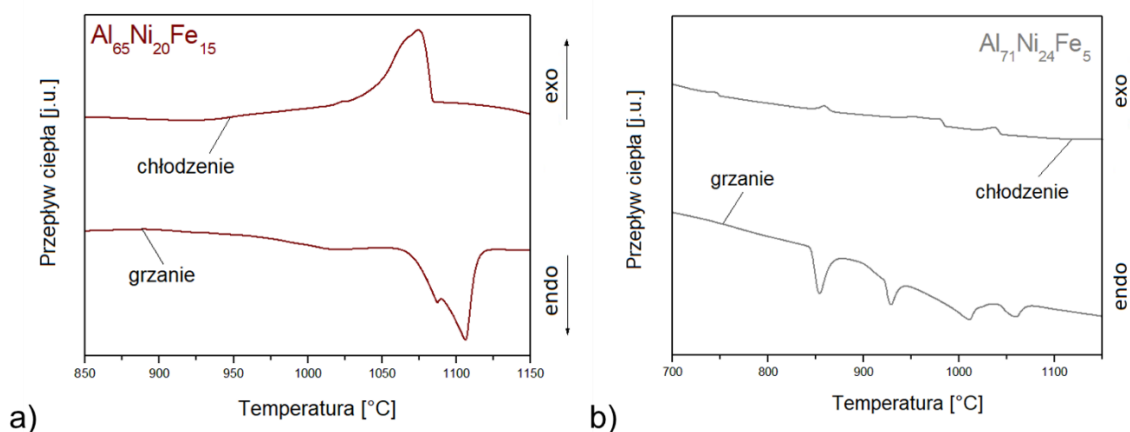


Rysunek 44. Krzywe DSC zarejestrowane podczas grzania i chłodzenia dla a) $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz b) $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci stopów wstępnych

Na rysunku 45 przedstawiono wyniki DSC dla stopów Al-Ni-Fe. W przypadku stopu $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ zarejestrowano krzywe DSC przedstawiające pojedynczy efekt cieplny dla grzania (961°C) oraz odpowiadającą mu przemianę podczas chłodzenia (1084°C). Szeroki zakres temperaturowy efektu cieplnego wskazuje na jednoczesne topnienie podczas grzania i krystalizację podczas chłodzenia fazy Al_3Ni_2 i $\text{Al}_{9,9}\text{Fe}_{2,65}\text{Ni}_{1,45}$. Według publikacji [42], faza Al_3Ni_2 rozpuszcza się w temperaturze $\sim 1060^\circ\text{C}$, co może wskazywać, że początek przemiany widoczny na krzywej grzania (961°C), jest związany z topnieniem fazy trójskładnikowej. Stop $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ charakteryzował się występowaniem czterech efektów cieplnych, zaobserwowanych w następujących temperaturach: 846°C (793°C podczas chłodzenia), 921°C

Katarzyna Młynarek-Żak

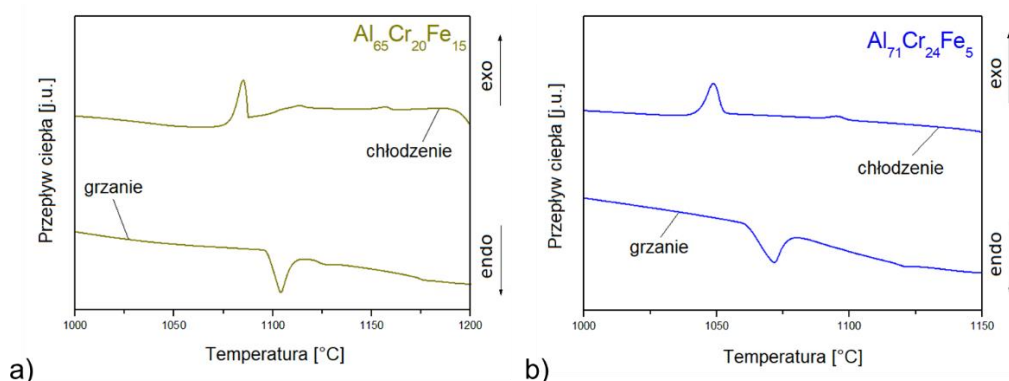
(898°C podczas chłodzenia), 974°C (998°C podczas chłodzenia) oraz 1043°C (1055°C podczas chłodzenia). Na podstawie danych literaturowych [42,57], mechanizm krystalizacji faz ze stanu ciekłego można opisać następująco: Al_3Ni_2 , Al_3Ni , B2 $Fe(Al,Ni)$ i $AlNi_3$. Zaobserwowana temperatura topnienia wysokotopliwej fazy międzymetalicznej B2 $Fe(Al,Ni)$ jest niższa, ze względu na mniejszy udział żelaza niż opisano w literaturze [58].



Rysunek 45. Krzywe DSC zarejestrowane podczas grzania i chłodzenia dla a) $Al_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ oraz b) $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ w postaci stopów wstępnych

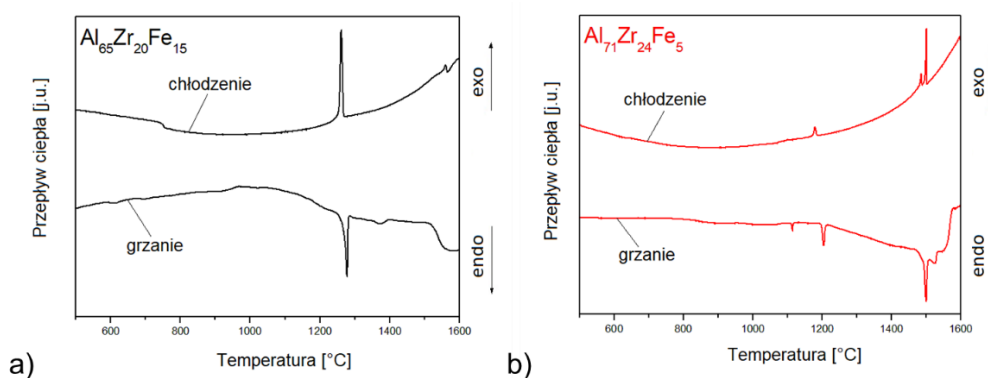
Wyniki DSC dla stopów Al-Cr-Fe zostały przedstawione na rysunku 46. Krzywe grzania i chłodzenia dla stopu $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$ charakteryzowały się występowaniem efektu cieplnego o dużej entalpii, o początku przemiany w temperaturze 1097°C (1087°C podczas chłodzenia) oraz dwóch o bardzo małych entalpiach: w 1122°C (1118°C podczas chłodzenia) i 1173°C (1161°C podczas chłodzenia). W przypadku stopu $Al_{71}Cr_{24}Fe_5$ występowały dwa efekty cieplne: pierwszy o początku przemiany w temperaturze 1062°C (1053°C podczas chłodzenia) oraz o bardzo małych entalpiach w temperaturze 1116°C (1096°C podczas chłodzenia). Zgodnie z artykułem [59], dla stopu $Al_{65}Cr_{30}Fe_5$ o zbliżonych udziałach atomowych, temperatura solidus wynosi 1200°C. Ze względu na brak danych w literaturze, nie można jednoznacznie określić temperatury przemiany dla fazy $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ (SCAPs). Jednak ze względu na duży udział objętościowy fazy $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ (SCAPs) w obu badanych stopach, możliwe jest, że największe efekty cieplne są związane z jej przemianą.

Katarzyna Młynarek-Żak



Rysunek 46. Krzywe DSC zarejestrowane podczas grzania i chłodzenia dla a) $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz b) $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci stopów wstępnych

Krzywe DSC grzania i chłodzenia dla stopów Al-Zr-Fe przedstawiono na rysunku 47. W przypadku stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$, zaobserwowano jeden efekt egzotermiczny w temperaturze 939°C na krzywej grzania oraz dwa efekty endotermiczne: 1271°C (1256°C podczas chłodzenia), drugi przy 1358°C (1555°C podczas chłodzenia). W przypadku stopu $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ efekty cieplne podczas grzania zaobserwowano w temperaturach: 1112°C, 1199°C, 1494°C i 1515°C, a podczas chłodzenia w 1498°C, 1483°C i 1175°C. Według publikacji [62], temperatury solidus faz Al_3Zr i Al_2Zr wynoszą odpowiednio: 1500°C i 1590°C. Ze względu na brak danych na temat krystalizacji trójskładnikowych faz Al-Zr-Fe nie można precyzyjnie określić temperatur ich przemian. Jednakże, podczas chłodzenia stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$, temperatura 1555°C była związana z krystalizacją wysokotopliwej fazy Al_2Zr , natomiast dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ efekt cieplny w temperaturze około 1500°C był charakterystyczny dla fazy Al_3Zr .



Rysunek 47. Krzywe DSC zarejestrowane podczas grzania i chłodzenia dla a) $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz b) $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci stopów wstępnych

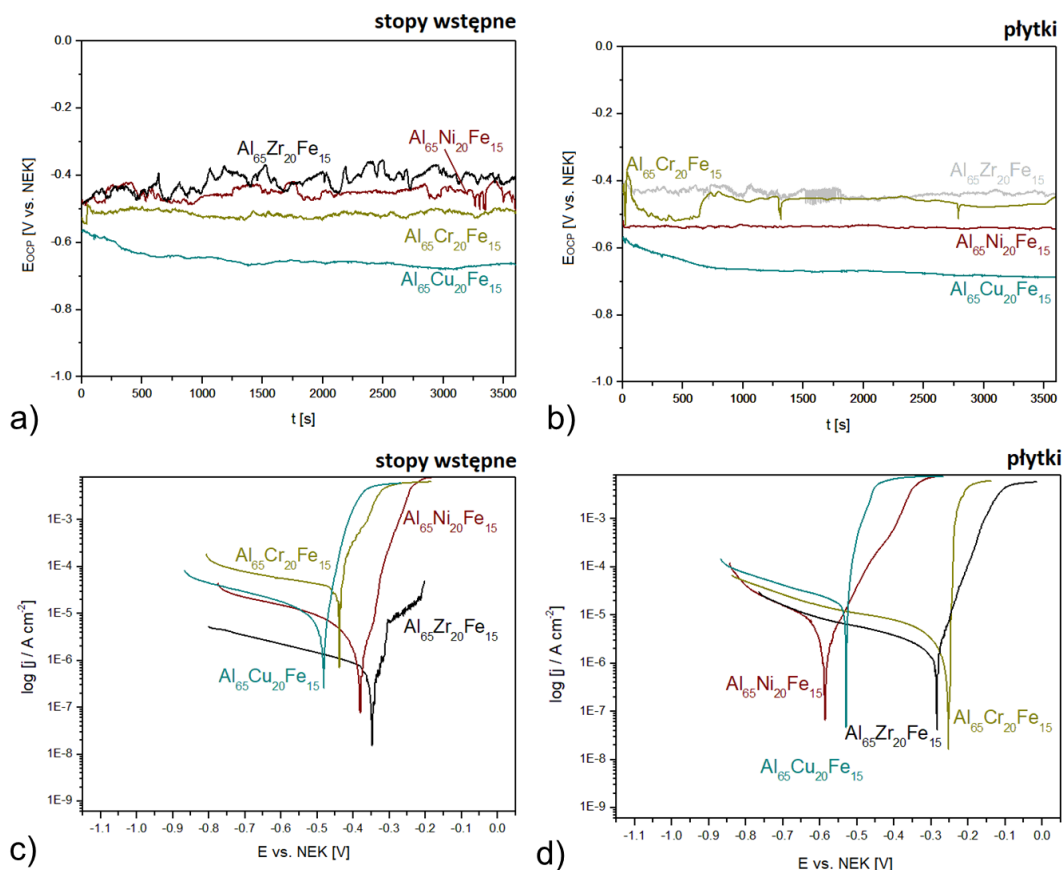
3.5.7. Badania elektrochemiczne odporności na korozję

Ocenę odporności korozyjnej stopów Al-(Cu,Zr,Cr,Ni)-Fe w postaci wlewków i płytek przeprowadzono za pomocą badań elektrochemicznych metodą potencjodynamiczną oraz za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pomiary wykonano w środowisku 3,5% wodnego roztworu chlorku sodu w temperaturze 25°C. Wyniki zmian potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu wraz z krzywymi polaryzacyjnymi przedstawiono na rysunku 48 dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz na rysunku 49 dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$. Wartości potencjału obwodu otwartego (E_{OCP}), potencjału korozyjnego (E_{corr}), oporu polaryzacyjnego (R_p) i gęstości prądu korozyjnego (j_{corr}) przedstawiono w tabeli 15 dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz tabeli 16 dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$. Według literatury [250–252], głównymi parametrami elektrochemicznymi służącymi do oceny szybkości korozji jest potencjał korozyjny oraz gęstość prądu korozyjnego. Dodatkowo, opór polaryzacyjny również stanowi parametr służący do określania szybkości korozji i jest odwrotnie proporcjonalny do wartości gęstości prądu korozyjnego [253]. Według artykułów [250,251], im potencjał korozyjny jest bardziej przesunięty w stronę wartości dodatnich, tym większa jest odporność stopu na korozję. W przypadku oceny szybkości korozji, j_{corr} powinien charakteryzować się jak najmniejszą wartością, natomiast R_p jak największą.

Dla większości badanych stopów w postaci płytek, zaobserwowano przesunięcie E_{OCP} w stronę wartości ujemnych. Jedynie w przypadku stopu $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$, wartości potencjału obwodu otwartego były większe dla płytki. Najbardziej przesunięty w stronę wartości dodatnich potencjał E_{OCP} uzyskano dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewka (-0,350 V). Pozytywny wpływ zwiększenia szybkości chłodzenia na przesunięcie E_{corr} w stronę wartości dodatnich, zaobserwowano dla stopów $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ i $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$. Potencjał najbardziej przesunięty w kierunku dodatnim uzyskano dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci płytki (-0,257 V). Zwiększenie szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego okazało się korzystne w poprawie wartości oporu polaryzacyjnego dla stopów: $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ i $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$. Najwyższą wartość R_p (73,6 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$) odnotowano dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci płytki. W przypadku gęstości prądu korozyjnego zaobserwowano pozytywny wpływ szybkiego chłodzenia dla stopów $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ i $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$, na podstawie niższych wartości zaobserwowanych dla płytek w porównaniu ze stopami wstępnymi. Najmniejszą gęstość prądu korozyjnego uzyskano dla

Katarzyna Młynarek-Żak

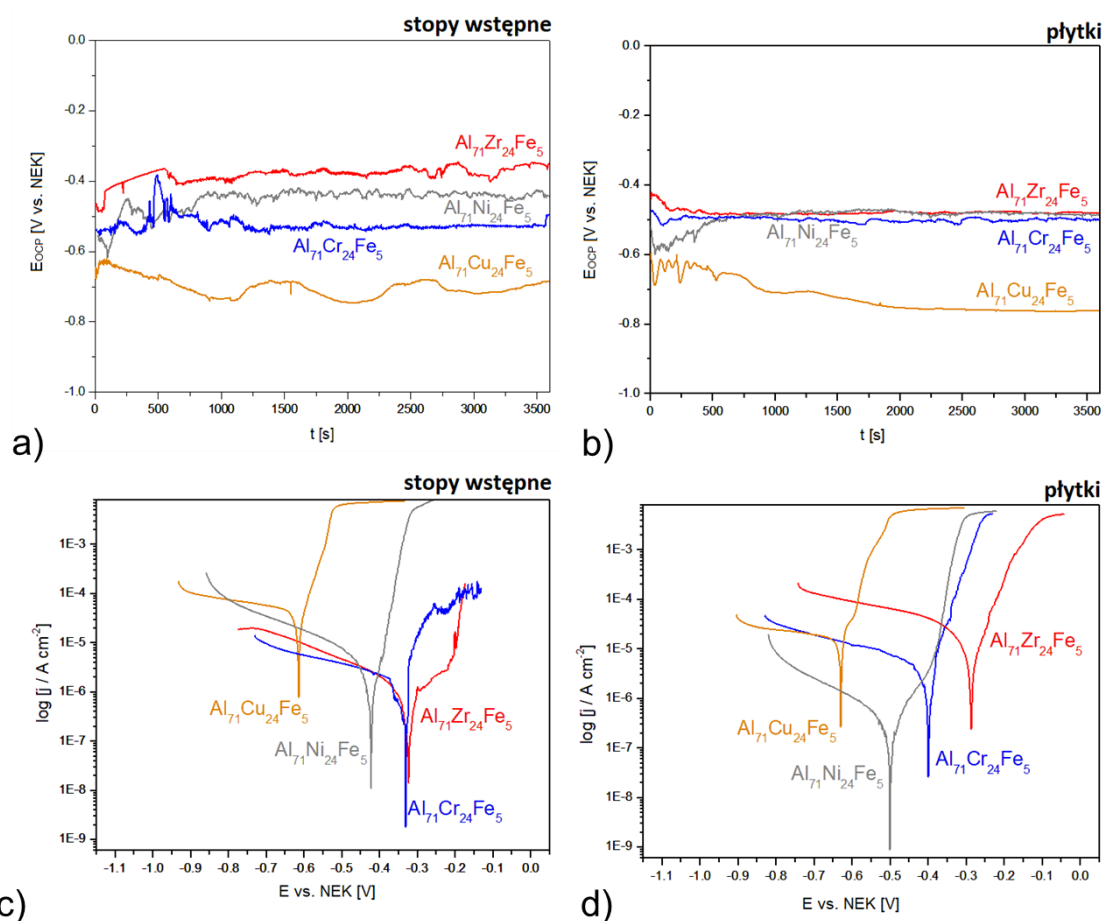
stopu $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci płytki zawierającej dekahonalną fazę kwazikrystaliczną ($0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).



Rysunek 48. Zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu a), b) oraz krzywe polaryzacyjne c), d) dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Zr},\text{Cr},\text{Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci stopów wstępnych i płytek badanych w środowisku 3,5% wodnego roztworu NaCl w 25 °C

Tabela 15. Wyniki badań elektrochemicznych w środowisku 3,5% wodnego roztworu NaCl dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Zr},\text{Cr},\text{Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$

Stop	Postać	E_{OCP} [V]	E_{corr} [V]	R_p [kΩcm ²]	j_{corr} [μA/cm ²]
Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅	Stop wstępny	-0,665 ±0,03	-0,482 ±0,02	2,23 ±0,1	3,59 ±0,2
	Płytki	-0,688 ±0,03	-0,529 ±0,03	0,42 ±0,02	14,3 ±0,7
Al₆₅Ni₂₀Fe₁₅	Stop wstępny	-0,504 ±0,03	-0,378 ±0,02	3,67 ±0,2	4,95 ±0,2
	Płytki	-0,544 ±0,03	-0,582 ±0,03	5,5 ±0,3	4,5 ±0,2
Al₆₅Cr₂₀Fe₁₅	Stop wstępny	-0,508 ±0,03	-0,489 ±0,02	0,68 ±0,03	38,65 ±1,9
	Płytki	-0,522 ±0,03	-0,257 ±0,01	3,28 ±0,2	1,05 ±0,05
Al₆₅Zr₂₀Fe₁₅	Stop wstępny	-0,407 ±0,02	-0,333 ±0,02	42,43 ±2,1	0,69 ±0,03
	Płytki	-0,438 ±0,02	-0,285 ±0,01	11,57 ±0,6	1,36 ±0,07



Rysunek 49. Zmiany potencjału obwodu otwartego w czasie a), b) i krzywe polaryzacyjne c), d) dla stopów Al₇₁(Ni,Zr,Cr,Cu)₂₄Fe₅ w postaci stopów wstępnych i płytek badanych w środowisku 3,5% wodnego roztworu NaCl w 25 °C

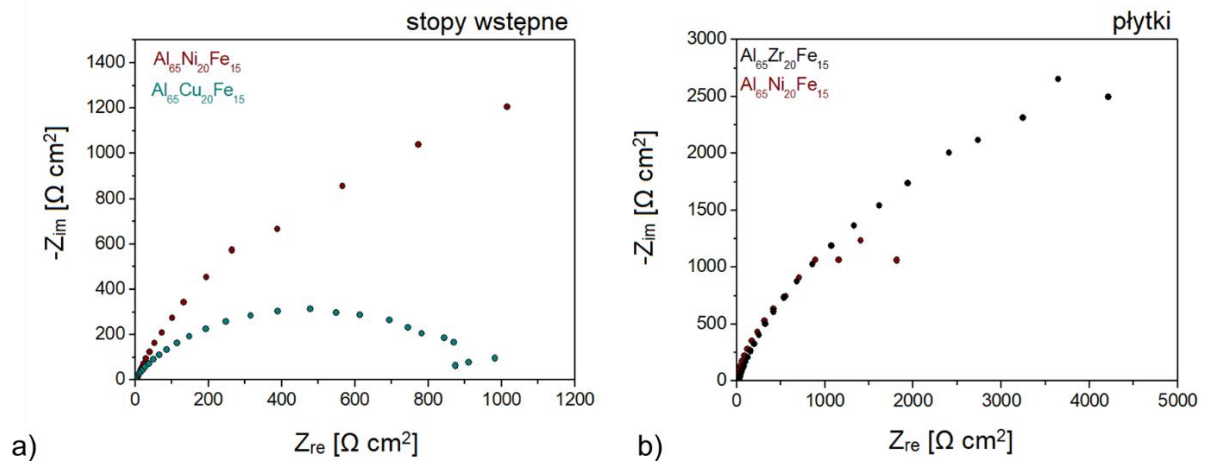
Tabela 16. Wyniki badań elektrochemicznych w środowisku 3,5% wodnego roztworu NaCl dla stopów Al₇₁(Ni,Zr,Cr,Cu)₂₄Fe₅

Stop	Postać	E _{OCP} [V]	E _{corr} [V]	R _p [kΩcm ²]	j _{corr} [μA/cm ²]
Al ₇₁ Ni ₂₄ Fe ₅	Stop wstępny	-0,434 ±0,02	-0,42 ±0,02	10,1 ±0,5	1 ±0,05
	Płytką	-0,486 ±0,02	-0,5 ±0,03	73,6 ±3,7	0,2 ±0,01
Al ₇₁ Cu ₂₄ Fe ₅	Stop wstępny	-0,684 ±0,03	-0,602 ±0,03	0,42 ±0,02	42,69 ±2,1
	Płytką	-0,632 ±0,03	-0,632 ±0,03	1,71 ±0,09	14,78 ±0,7
Al ₇₁ Cr ₂₄ Fe ₅	Stop wstępny	-0,496 ±0,02	-0,346 ±0,02	12,03 ±0,6	1,56 ±0,08
	Płytką	-0,48 ±0,02	-0,397 ±0,02	7,5 ±0,4	0,89 ±0,04
Al ₇₁ Zr ₂₄ Fe ₅	Stop wstępny	-0,35 ±0,02	-0,308 ±0,02	47 ±2,4	1,14 ±0,06
	Płytką	-0,446 ±0,02	-0,285 ±0,01	2,75 ±0,14	4,46 ±0,2

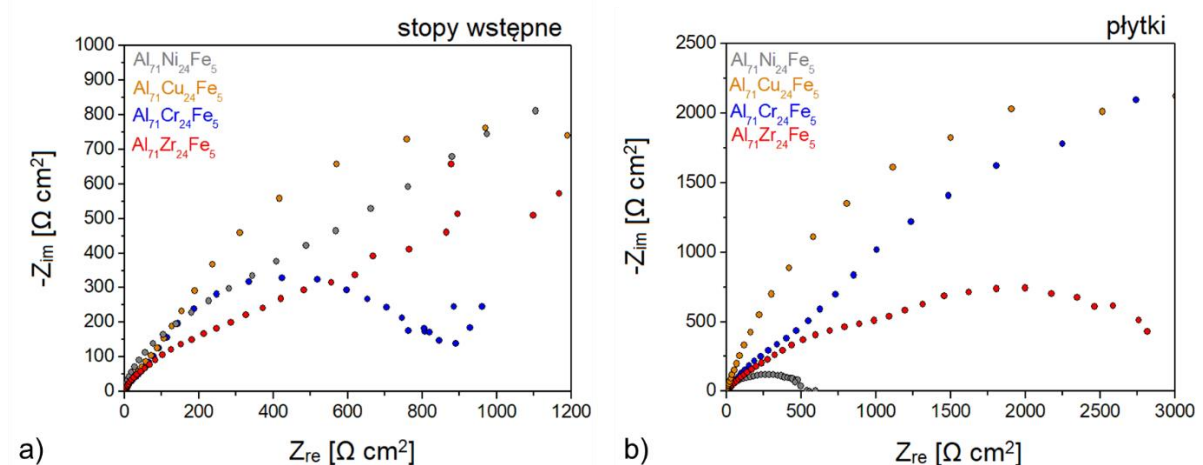
Przeprowadzono również pomiary z zastosowaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Charakterystyki Nyquista przedstawiono na rysunku 50 i 51, modułu Bodego na rysunku 52 i 53 oraz modułu fazowego Bodego na rysunku 54 i 55. Ze względu na dużą rozbieżność w skali, krzywe Nyquista i modułu Bodego dla stopów charakteryzujących się największą odpornością na korozję przedstawiono na rysunku 56. Na podstawie pomiarów EIS, można stwierdzić, że stop $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_5$ w postaci wlewka charakteryzował się największą średnicą pętli zarejestrowaną na wykresie Nyquista (rys. 56). Z wykresów modułu Bodego wynika, że impedancja stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_5$ w postaci wlewka mieści się w zakresie $14 \cdot 10^4 \Omega \text{cm}^2$, przy małych częstotliwościach. Największe kąty fazowe na wykresie fazowym Bodego wykazał stop $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewka (około 90°), jednakże stop wstępny $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_5$ charakteryzował się szerszym zakresem kątów o dużych wartościach. Na podstawie zebranych wyników badań potencjodynamicznych oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, można wnioskować, że skład chemiczny stanowi główny czynnik decydujący o odporności korozyjnej. W pracach [161,254] dotyczących stopów kwazikrystalicznych podkreślano także rolę składu chemicznego jako głównego czynnika mającego wpływ na odporność korozyjną. Jednakże, w przypadku badań potencjodynamicznych, stop $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ zawierający fazę Lavesa Al_2Zr o złożonej strukturze charakteryzował się wartościami E_{OCP} , E_{corr} bardziej skierowanymi w stronę wartości dodatnich oraz większym oporem polaryzacyjnym w porównaniu ze stopem wstępnym $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$. Większy opór polaryzacyjny oraz mniejszą gęstość prądu korozyjnego wyznaczono dla płytek stopów $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ zawierających fazy kwazikrystaliczne w porównaniu ze stopami wstępnymi o strukturze krystalicznej. Autorzy artykułu [255], wskazują, że głównym czynnikiem wpływającym na poprawę odporności korozyjnej stopów Mg-Zn-Y jest obecność kwazikryształów i faz międzymetalicznych. Wartości E_{corr} stopów w formie płytek z fazą $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAPs) były korzystniejsze w porównaniu z wartościami pojedynczej fazy $\text{Al}_{64,2}\text{Cr}_{27,2}\text{Fe}_{8,1}$ przedstawionymi w literaturze [120]. Należy jednak podkreślić, że w przypadku badań opisanych w artykule [120] środowiskami korozyjnymi były roztwory 1 M H_2SO_4 oraz 1 M NaOH . Ponadto, w literaturze dostępne są również wyniki EIS [116] dla stopu $\text{Al}_{64,2}\text{Cr}_{27,2}\text{Fe}_{8,1}$ w elektrolitach: 0,11 M H_3BO_3 + 0,027 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,1 M Na_2SO_4 oraz 0,1 M Na_2SO_4 . W przypadku wyników przedstawionych w artykule [116] uzyskano wyższe wartości kąta fazowego (85°), aczkolwiek pomiary przeprowadzono na stopach jednofazowych. Korzystne parametry korozyjne uzyskane dla stopów Al-Zr-Fe wskazują, że stopy te mogłyby znaleźć zastosowanie między innymi

Katarzyna Młynarek-Żak

w budowie reaktorów jądrowych, gdzie wymagane są zarówno własności antykorozyjne, jak również odporność na działanie wysokich temperatur [256]. Potencjał aplikacyjny stopów Al-Zr w energetyce jądrowej oraz na elementy konstrukcyjne działające w wysokich temperaturach, opisano również w artykule [257] ze względu na występowanie wysokotopliwych faz międzymetalicznych.

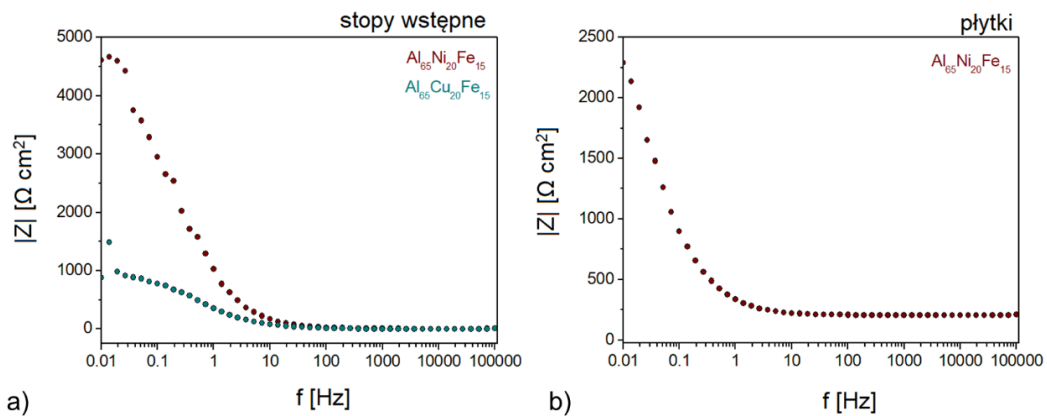


Rysunek 50. Charakterystyki Nyquista dla stopu $Al_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ i $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ w postaci stopów wstępnych a), stopu $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ i $Al_{65}Ni_{20}Fe_{15}$ w postaci płytek b)

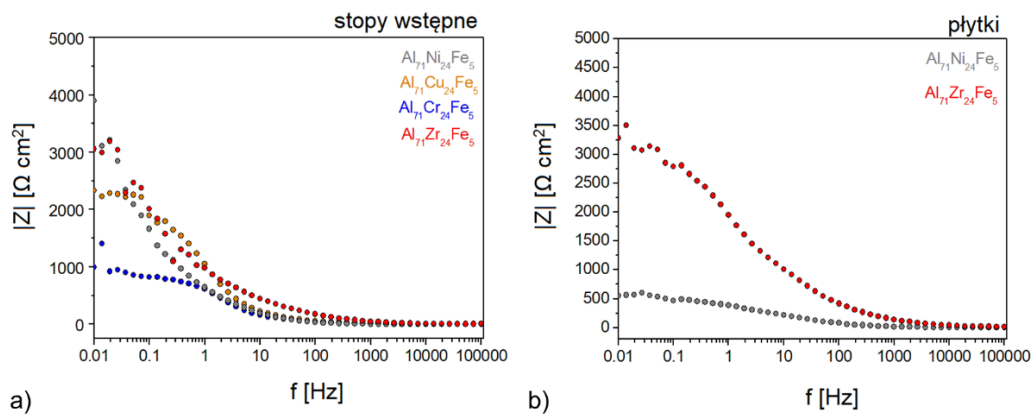


Rysunek 51. Charakterystyki Nyquista dla stopów $Al_{71}(Ni,Cu,Cr,Zr)_{24}Fe_5$ w postaci stopów wstępnych a) oraz płytek b)

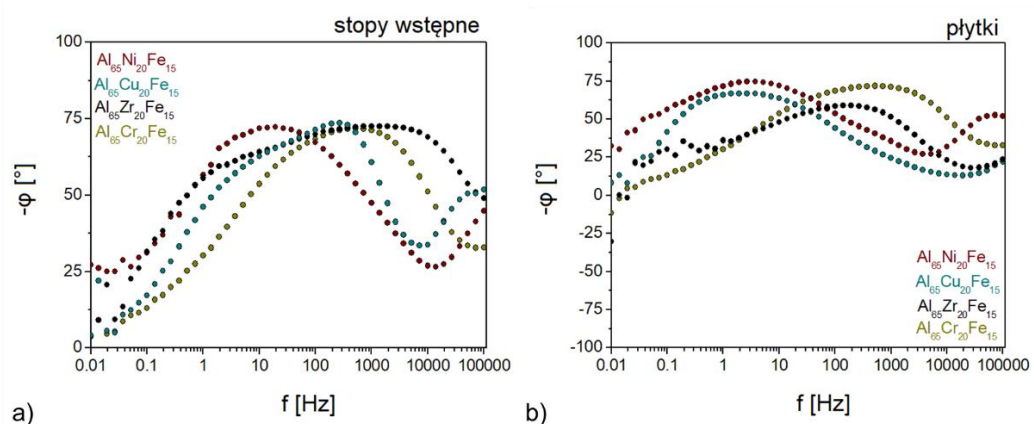
Katarzyna Młynarek-Żak



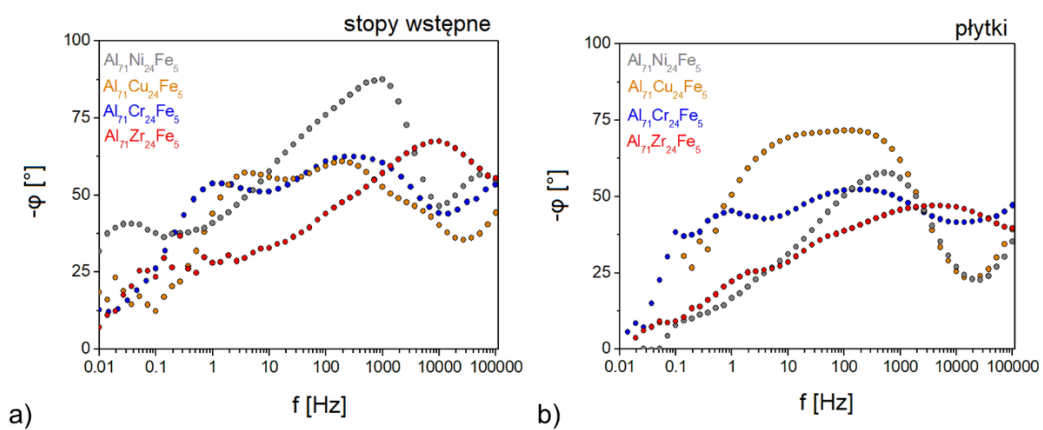
Rysunek 52. Charakterystyki modułu Bodego dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ i $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci stopów wstępnych a), stopu $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci płytki b)



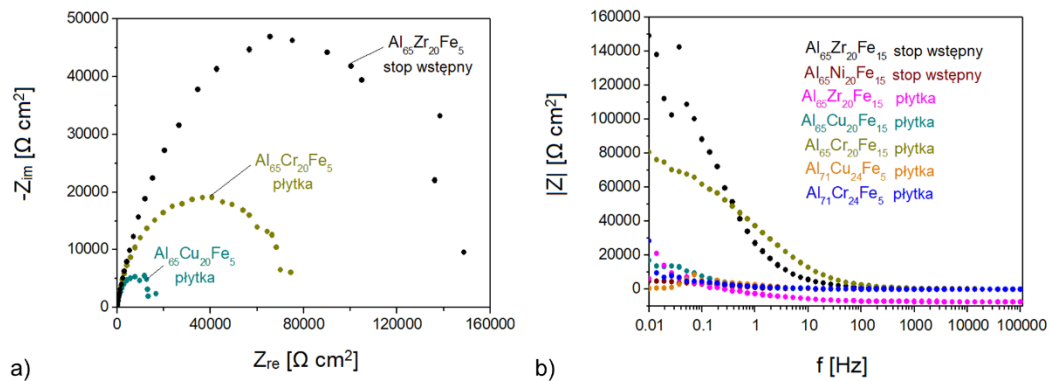
Rysunek 53. Charakterystyki modułu Bodego dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Ni,Cu,Cr,Zr})_{24}\text{Fe}_5$ w postaci stopów wstępnych a), stopu $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ i $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci płytek b)



Rysunek 54. Charakterystyki fazowe Bodego dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci stopów wstępnych a) i płytek b)



Rysunek 55. Charakterystyki fazowe Bodego dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Ni,Zr,Cr,Cu})_{24}\text{Fe}_5$ w postaci stopów wstępnych a) i płytek b)

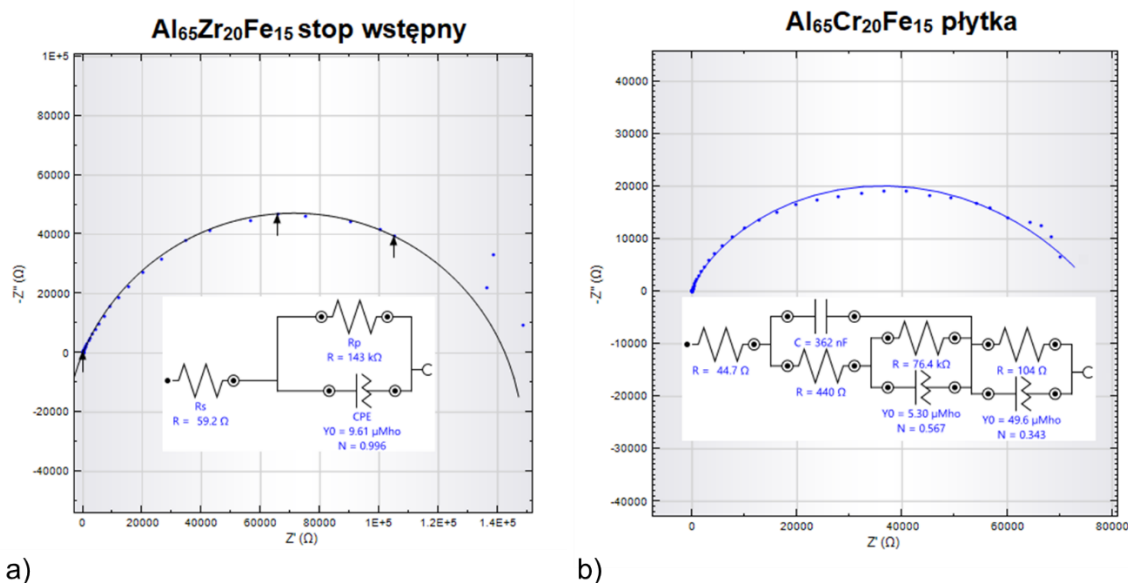


Rysunek 56. Charakterystyki Nyquista a) oraz modułu Bodego b) dla stopów o podwyższonej odporności na korozję

Na rysunku 57 przedstawiono charakterystyki Nyquista dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci wlewka oraz $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w formie płytki wraz z obwodami zastępczymi. Dla stopu wstępnego z dodatkiem cyrkonu możliwe było dopasowanie obwodu elektrycznego złożonego z oporników R_s (opór elektrolitu) ($59,2 \pm 2,96 \Omega$), R_p (opór polaryzacyjny) ($143 \pm 7,15 \text{ k}\Omega$) oraz elementu stałofazowego (ang. *constant phase element*, CPE) ($9,61 \pm 0,48 \mu\text{Mho}$). W artykule [116], dla stopów $\text{Al}_{64,2}\text{Cr}_{27,2}\text{Fe}_{8,1}$ oraz $\text{Al}_{66,9}\text{Cu}_{11,6}\text{Fe}_{11,6}\text{Cr}_{10,6}$, podobnie jak dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w formie wlewka, dopasowano obwód zastępczy składający się z R_s , R_p oraz CPE. Natomiast, obwód zastępczy dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci płytki był bardziej złożony ze względu na szeroki zakres impedancji. Dla płytki z dodatkiem chromu dopasowano układ zastępczy składający się z: R_s ($44,7 \pm 2,2 \Omega$), R_{f1} ($440 \pm 22 \Omega$), C ($362 \pm 18,1 \text{ nF}$), R_{f2} ($76,4 \pm 3,82 \Omega$), CPE_1 ($5,3 \pm 0,3 \mu\text{Mho}$), R_p ($104 \pm 5,2 \Omega$) oraz CPE_2 (μMho), gdzie C oznacza

Katarzyna Młynarek-Żak

pojemność, a R_f opór warstwy. Na podstawie wyników badań produktów korozji z zastosowaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) dla stopów $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}Cr_{24}Fe_5$, udowodniono, że na powierzchni tworzy się warstwa pasywna składająca się z tlenków Al_2O_3 oraz Cr_2O_3 [227]. Opór elektryczny roztworu był znacznie mniejszy niż opór warstwy. Parametr R_f zależy przede wszystkim od stopnia przenikania roztworu przez grubość powłoki. Na tej podstawie, można wnioskować, że warstwa pasywna powstała na powierzchni stopu $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$ była szczelna. W przypadku stopu $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ opór polaryzacyjny był znacznie większy od oporu elektrolitu, co również wskazuje na dobrą odporność korozyjną. Podobna interpretacja została opisana w publikacjach [253,258], w których autorzy uzasadniają, że większe wartości oporów wskazują na własności antykorozyjne.

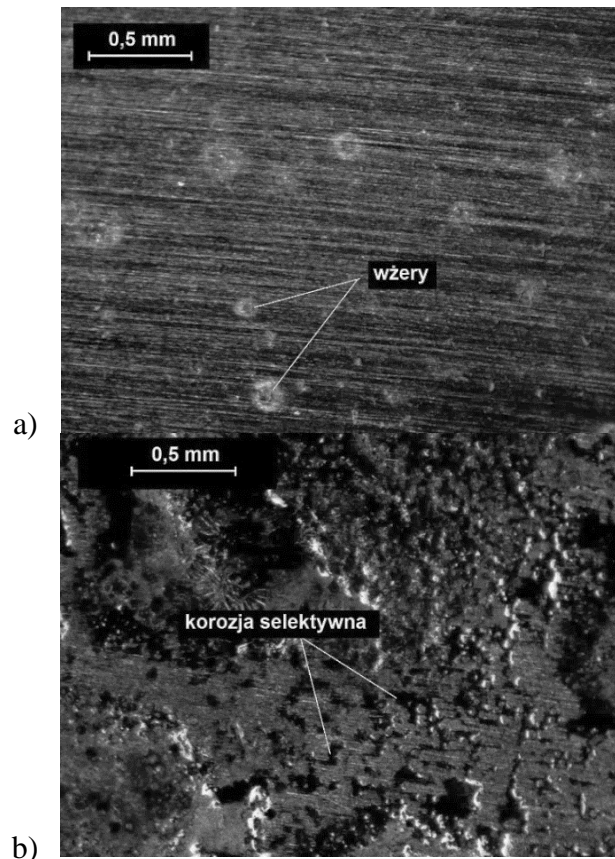


Rysunek 57. Obwody zastępcze dla stopu $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ w postaci wlewka oraz stopu $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$ w postaci płytki

Dodatkowo, w celu weryfikacji mechanizmów korozji dla stopu $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ w postaci wlewka oraz stopu $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$ w formie płytki, przeprowadzono obserwacje morfologii powierzchni próbek po badaniach elektrochemicznych z zastosowaniem mikroskopu stereoskopowego, których wyniki przedstawiono na rysunku 58. Na podstawie obrazów mikroskopowych, stwierdzono, że w przypadku stopu wstępnego $Al_{65}Zr_{20}Fe_{15}$ występowała korozja wżerowa, ze względu na występowanie lokalnych, punktowych śladów na powierzchni

Katarzyna Młynarek-Żak

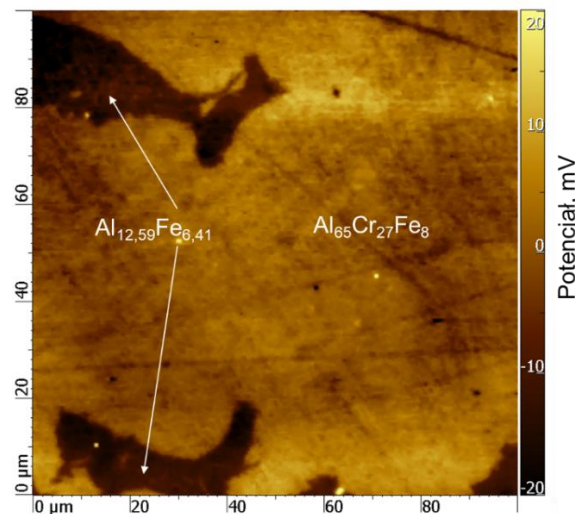
stopu. Podobne wżery korozyjne zostały przedstawione i opisane w artykule dotyczącym odporności na korozję siluminów odlewanych grawitacyjne [259]. Mechanizm korozji w stopie $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci płytki miał charakter selektywny, ponieważ na powierzchni stopu można zaobserwować uszkodzenia o nieregularnych kształtach. Mechanizm korozji selektywnej został również opisany dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w artykule [76].



Rysunek 58. Morfologia powierzchni próbek po badaniach korozyjnych: a) $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ stop wstępny, b) $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ płytka

Na rysunku 59 przedstawiono mapę potencjałów zarejestrowaną za pomocą mikroskopii SKPFM. Jasne obszary wskazują na występowanie większych wartości potencjałów w obszarze występowania fazy $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$, natomiast ciemne obszary są charakterystyczne dla fazy krystalicznej $\text{Al}_{12,59}\text{Fe}_{6,41}$ o potencjale skierowanym w kierunku anodowym. Różnice potencjałów skutkują powstaniem mikroogniw galwanicznych w środowiskach korozyjnych. Jednakże, na podstawie zarejestrowanej mapy, stwierdzono, że występowały nieznaczne różnice potencjałów między fazą krystaliczną, a fazą międzymetaliczną o złożonej strukturze. Maksymalna rozbieżność pomiędzy wartościami potencjałów wynosiła 40 mV.

Podobne podejście badawcze, zostało opisane w artykule [260], w którym przedstawiono wyniki różnic potencjałów za pomocą metody SKPFM dla stopu 7075 zawierającego fazę międzymetaliczną $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Na podstawie przedstawionych map, autor wskazał, że faza międzymetaliczna $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ charakteryzuje się większym potencjałem w porównaniu z osnową tworząc silne sprzężenie galwaniczne [260]. Ponadto, autor [260] porównał różnice potencjałów pomiędzy występowaniem fazy $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, a związkami międzymetalicznymi $(\text{Al,Cu})_6(\text{Fe,Cu,Mn})$. Według artykułu [260], wyższe wartości potencjału wynikają z większego udziału miedzi (w fazie $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$), o bardziej dodatnim potencjale elektrochemicznym w porównaniu do żelaza. Potencjał skierowany w stronę wartości dodatnich dla fazy $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAPs) prawdopodobnie może wynikać ze złożonej strukturalnie budowy atomowej. Według autorów artykułów [261,262], potencjały elektrochemiczne faz międzymetalicznych zależą od ich orientacji krystalograficznej, a więc od struktury.



Rysunek 59. Mapa różnicy potencjałów SKPFM dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci wlewka

3.5.8. Pomiary twardości

Własności mechaniczne stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ zostały scharakteryzowane na podstawie pomiarów mikrotwardości metodą Vickersa. W celu określenia wpływu szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego, badania przeprowadzono dla stopów wstępnych oraz płytek. Średnie wartości twardości Vickersa wyznaczone na podstawie 10 pomiarów dla poszczególnych składów chemicznych wraz z odchyleniem standardowym

przedstawiono na rysunku 60 dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz na rysunku 61 dla $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów, można zaobserwować, że dla większości składów chemicznych średnie wartości twardości były większe przy zastosowaniu zwiększonej szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego w porównaniu do stopów wstępnych. W przypadku stopów z dodatkiem miedzi tj. $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$, próbki w postaci płytek odlewanych wysokociśnieniowo charakteryzowały się mniejszą średnią twardością oraz małym odchyleniem standardowym. Spośród badanych stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$, największą średnią twardością charakteryzowały się stopy z dodatkiem chromu oraz niklu: $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ stop wstępny 917 ± 30 HV, płytka 943 ± 20 HV, $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ stop wstępny 875 ± 31 HV, płytka 953 ± 47 HV, $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ stop wstępny 728 ± 34 HV, płytka 801 ± 43 HV, $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ stop wstępny 828 ± 74 HV, płytka 896 ± 47 HV, natomiast najmniejszą z cyrkonem oraz miedzią: $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ stop wstępny 596 ± 92 HV, płytka 811 ± 123 HV, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ stop wstępny 845 ± 64 HV, płytka 714 ± 16 HV, $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ stop wstępny 492 ± 47 HV, płytka 539 ± 116 HV, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ stop wstępny 554 ± 115 HV, płytka 536 ± 21 HV.

Stopy z dodatkiem niklu charakteryzowały się dużą twardością w porównaniu do wszystkich badanych stopów. Zarówno stop $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$, jak i $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ pod wpływem zwiększonej szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego, wykazywały większe wartości średniej twardości. W literaturze [263], zostały przedstawione wyniki twardości Vickersa stopów Al-2,5Fe-5,5Ni , Al-2,5Fe-7,5Ni oraz Al-2,5Fe-9,5Ni . Wartości średniej twardości maksymalnie wynosiły 65 HV dla stopów odlewniczych [263]. W artykule [263], przetapianie laserowe zostało opisane jako operacja technologiczna, która może przyczyniać się do trzykrotnego zwiększenia twardości stopów Al-Fe-Ni. W publikacji [139] scharakteryzowano wpływ struktury na twardość stopów Al-Ni-Fe wytwarzanych ze zwiększoną szybkością chłodzenia ze stanu ciekłego. Według autorów [139], zwiększenie twardości w stopach Al-Ni-Fe można przypisywać obecności faz międzymetalicznych, takich jak Al_9NiFe , Al_3Ni oraz fazy dekalgonalnej, ze względu na ich dużą twardość. Równocześnie, autorzy twierdzą [139], że w stopach zawierających kwazikryształy dekalgonalne, zachodzi odmienny mechanizm utwardzania, który nie wynika z ich złożonej struktury.

W przypadku stopów z dodatkiem chromu, można stwierdzić, że stop $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ o strukturze dwufazowej charakteryzował się większą średnią twardością w porównaniu ze stopem wielofazowym $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$. W przypadku obu stopów zaobserwowano wyraźny

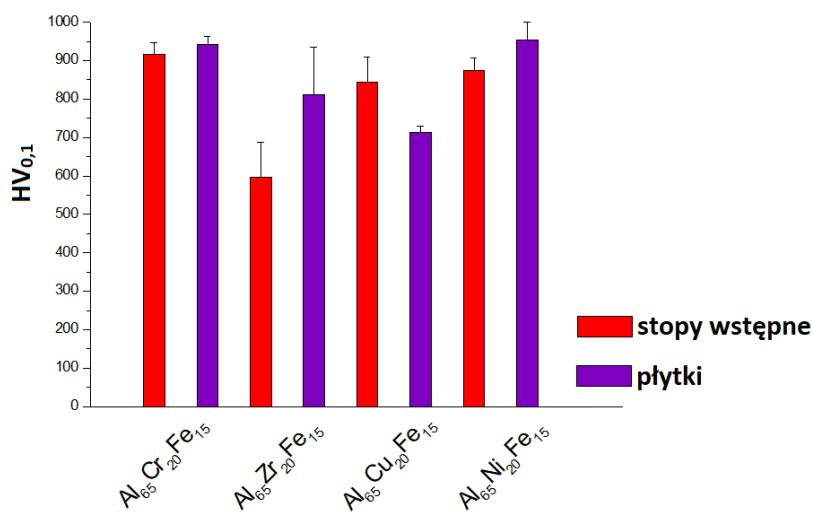
efekt zastosowania zwiększonej szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego [227]. W publikacjach [41,163], przedstawiono wartości twardości Vickersa dla różnych stopów o złożonej strukturze (CMAs). Według artykułów, stop o złożonej strukturze γ -Al-Cr-Fe charakteryzuje się twardością powyżej 700 HV. W innej publikacji [40], przedstawiono średnią twardość Vickersa dla γ -Al_{67,6}Cr_{23,3}Fe_{9,1} (CMAs), która wynosi 840 (\pm 50) HV.

Stopy wstępne z dodatkiem cyrkonu charakteryzowały się najmniejszymi wartościami średniej twardości oraz największymi wartościami odchyżeń standardowych w porównaniu z badanymi stopami. Jednakże, stop Al₆₅Zr₂₀Fe₁₅ w postaci płytki charakteryzował się średnią twardością (bez uwzględnienia odchyżeń standardowych) o prawie 40% większą w porównaniu ze stopem wstępnym. Zwiększenie twardości prawdopodobnie wynika z otrzymanej struktury w postaci równomiernie i gęsto rozmieszczonych faz w postaci płytek w strukturze stopu Al₆₅Zr₂₀Fe₁₅, który wytworzony był ze zwiększoną szybkością chłodzenia. Stop Al₇₁Zr₂₄Fe₅ w postaci płytki charakteryzował się występowaniem faz w postaci cienkich igieł, nierównomiernie rozmieszczonych w osnowie, co mogło się przyczynić do nieznacznego zwiększenia twardości. Na podstawie wyników opublikowanych w pracy [264], twardość Vickersa wzrasta wraz ze zwiększeniem udziału cyrkonu i osiąga wartość 200 HV dla Al_{96,5}Zr_{2,8}Fe_{0,7}, 245 HV dla Al_{95,3}Zr₄Fe_{0,7} i 300 HV dla Al_{92,6}Zr_{6,7}Fe_{0,7}. Ponadto, autorzy [264] wykazali, że stopy Al-Zr-Fe, dzięki dodatkowi żelaza, charakteryzują się większą twardością w porównaniu ze stopami Al-Zr. Według wyników przedstawionych w artykule [186], stopy Al-Zr-Fe w postaci taśm wytwarzanych metodą melt-spinning, charakteryzują się twardością Vickersa (HV_{0,025}) o wartościach 430 HV (Al₈₈Fe₅Zr₇ i Al₉₁Zr₂Fe₇ o strukturze amorficznej z nanokrystalicznymi wydzieleniami fazy α -Al oraz Al₈₆Zr₆Fe₈, Al₈₆Zr₅Fe₉ i Al₈₆Zr₄Fe₁₀ o strukturze amorficznej) i 440 HV (Al₉₂Zr₁Fe₇ strukturze amorficznej z nanokrystalicznymi wydzieleniami fazy α -Al).

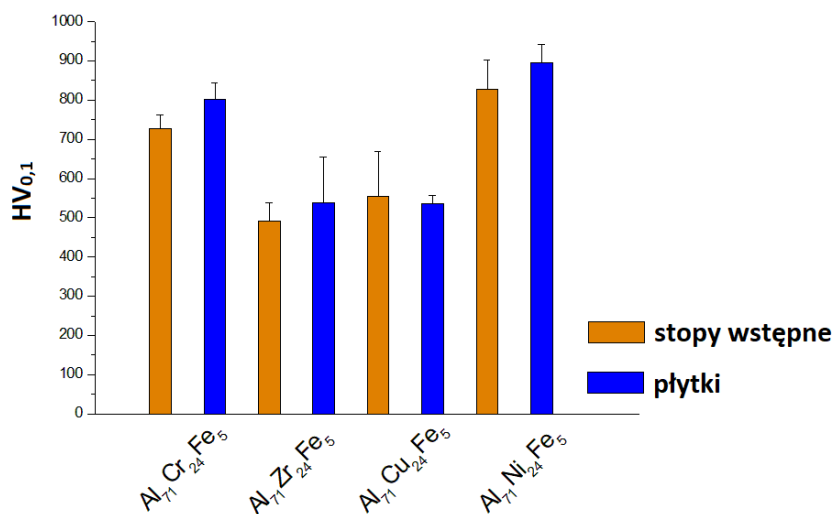
Stop Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅, zarówno w postaci stopu wstępnego, jak i płytki, charakteryzował się większą średnią twardością w porównaniu ze stopem Al₇₁Cu₂₄Fe₅. W przypadku stopu Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅, ikosaedryczna faza kwazikrystaliczna występowała dla obu zastosowanych szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego. W stopie Al₇₁Cu₂₄Fe₅, faza I-Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ została zidentyfikowana dla szybkochłodzonej płytki. Jednakże, dla obu zastosowanych szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego zidentyfikowano również fazę α -Al, której obecność wpłynęła na stosunkowo małą twardość w porównaniu ze stopem Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅. W artykule [133], również zaobserwowano mniejsze wartości twardości, dla stopów Al-Cu-Fe o większym

Katarzyna Młynarek-Żak

udziale aluminium w porównaniu do stopu $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$. W publikacji [265], zmierzono twardość dla poszczególnych faz. Na podstawie wyników pomiarów, autorzy [265] odnotowali największe wartości twardości dla fazy $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (758 HV), jednakże po przeprowadzeniu obróbki cieplnej, twardość ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej wynosiła 844 HV. W stopie $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, opisywanym w niniejszej pracy, zidentyfikowano dla obu szybkości chłodzenia fazę $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ oraz I-AlCuFe, co skutkowało uzyskaniem znacznie większych wartości w porównaniu do stopu $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$.



Rysunek 60. Średnie wartości twardości Vickersa dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci stopów wstępnych i płytek odlewanych wysokociśnieniowo



Rysunek 61. Średnie wartości twardości Vickersa dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ w postaci stopów wstępnych i płytek odlewanych wysokociśnieniowo

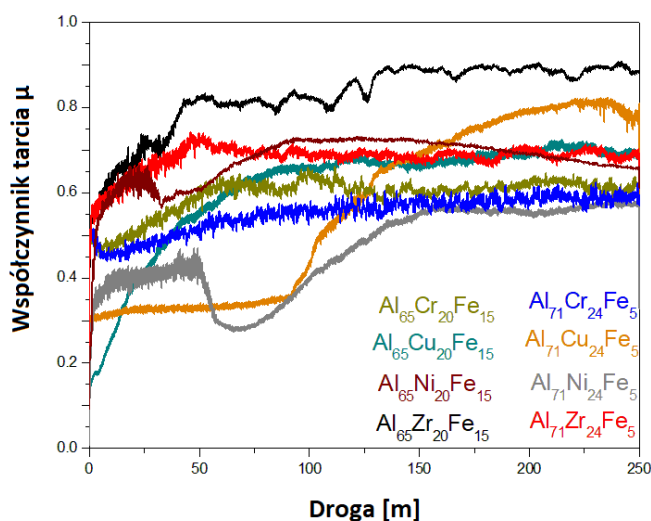
3.5.9. Badania tribologiczne metodą pin-on-disc

Badania tribologiczne metodą pin-on-disc przeprowadzono w celu scharakteryzowania odporności na ścieranie stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewków. Naukowcy badają własności powierzchniowe stopów metali o złożonej strukturze faz międzymetalicznych ze względu na ich unikalną strukturę. Kwazikryształy charakteryzują się małym współczynnikiem tarcia oraz dużą odpornością na zużycie [40]. Przeprowadzono badania wstępne z zastosowaniem parametrów opisanych w artykule [266]. Ze względu na małą prędkość liniową 0,05 m/s, drogę 8 m oraz obciążenie ($F_N = 2 \text{ N}$) nie zaobserwowano wyraźnych oznak zużycia [266]. Badania tribologiczne opisane w niniejszej pracy zostały przeprowadzone zgodnie z parametrami opisanymi w artykule [164]. Rysunek 62 przedstawia krzywe zależności współczynnika tarcia w funkcji drogi (250 metrów) pokonanej przez przeciwpróbkę podczas testów dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$. Na podstawie wykresów, zaobserwowano, że współczynnik tarcia dla stopów $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$, $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$, $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ na początku drogi charakteryzował się mniejszymi wartościami. Ponadto, zaobserwowano charakterystyczne zmniejszenie się wartości współczynnika tarcia, na przykład po osiągnięciu 50 metrów dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$. Następnie, wartość współczynnika tarcia stopniowo zwiększała się do uzyskania stabilizacji. W przypadku stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ i $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$, wartości współczynnika tarcia od początku zwiększały się, a po pokonaniu przez przeciwpróbkę drogi około 50 metrów następowała stabilizacja. Stop $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ charakteryzował się innym przebiegiem krzywej, ponieważ w początkowym odcinku charakteryzował się małymi wartościami μ , które zwiększały się do uzyskania drogi 75 metrów. Po tym dystansie następowała stabilizacja.

W tabeli 17 przedstawiono zestawienie średnich wartości współczynnika tarcia wyznaczonych na podstawie badań tribologicznych metodą pin-on-disc wraz ze średnimi szerokościami śladu wytarcia zmierzonymi podczas obserwacji SEM. Na podstawie uzyskanych wartości, można ocenić, że najmniejszymi średnimi wartościami współczynnika tarcia charakteryzowały się stopy $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ ($0,47 \pm 0,11$), $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ ($0,55 \pm 0,06$), $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ ($0,56 \pm 0,21$) oraz $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ ($0,59 \pm 0,06$). Stop $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ wykazał średni współczynnik tarcia 0,61, jednakże odnotowano dużą wartość odchylenia standardowego ($0,17$). Natomiast dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_{15}$ wyznaczono średnią wartość współczynnika tarcia $0,68 \pm 0,07$. Największą średnią wartością współczynnika tarcia charakteryzował się stop

Katarzyna Młynarek-Żak

$\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ ($0,83 \pm 0,1$). Na podstawie pomiarów śladów wytarcia, odnotowano największe średnie szerokości dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ ($1,5 \pm 0,12$ mm), $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ ($1,24 \pm 0,1$ mm) oraz $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ ($1,24 \pm 0,05$ mm). Najmniejszą średnią szerokością śladu wytarcia charakteryzował się stop $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ ($0,58 \pm 0,12$ mm). Według przeprowadzonych pomiarów, najmniejszym odchyleniem standardowym, sugerującym najbardziej równomierne ścieranie, było charakterystyczne dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$, podczas gdy największe wartości odnotowano dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$.



Rysunek 62. Krzywe zależności wartości współczynnika tarcia względem drogi pokonanej przez przeciwpróbkę podczas badań tribologicznych metodą pin-on-disc dla $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewków

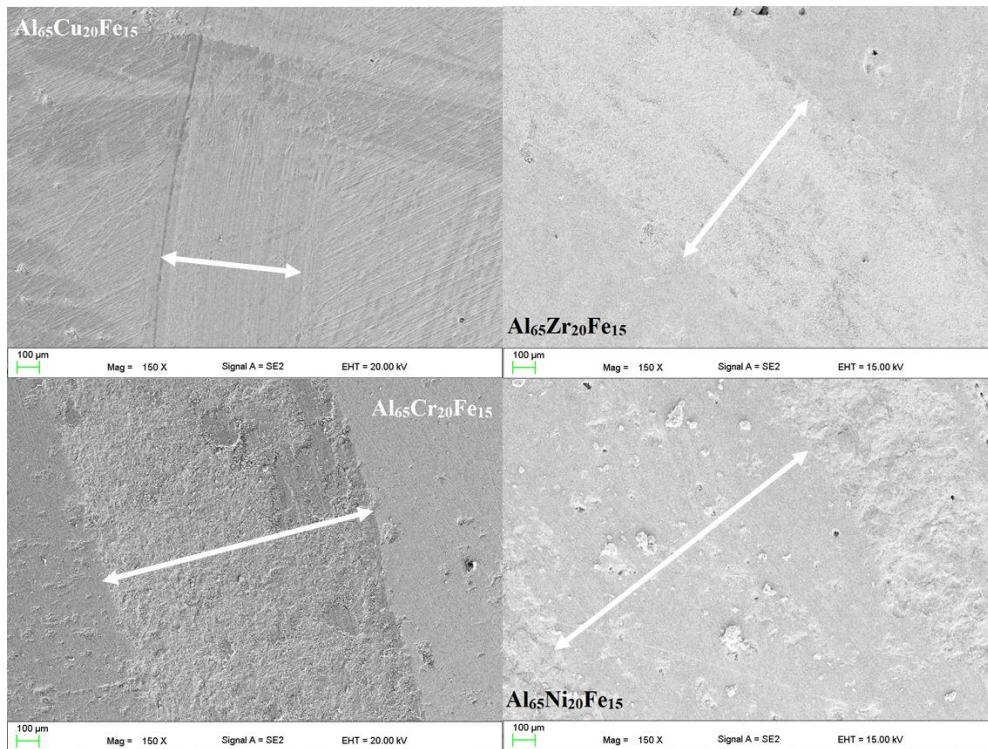
Tabela 17. Zestawienie średnich wartości współczynnika tarcia wyznaczonych na podstawie badań tribologicznych metodą pin-on-disc wraz ze średnimi szerokościami śladu wytarcia zmierzonymi podczas obserwacji SEM dla $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewków

Skład chemiczny	Średni współczynnik tarcia	Średnia szerokość śladu wytarcia [mm]
$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$	$0,61 \pm 0,17$	$0,82 (\pm 0,1)$
$\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$	$0,83 \pm 0,1$	$0,84 (\pm 0,12)$
$\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$	$0,59 \pm 0,06$	$1,24 (\pm 0,05)$
$\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$	$0,67 \pm 0,08$	$0,58 (\pm 0,12)$
$\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$	$0,47 \pm 0,11$	$0,65 (\pm 0,15)$
$\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$	$0,68 \pm 0,07$	$1,5 (\pm 0,12)$
$\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$	$0,55 \pm 0,06$	$1,24 (\pm 0,1)$
$\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$	$0,56 \pm 0,21$	$0,76 (\pm 0,08)$

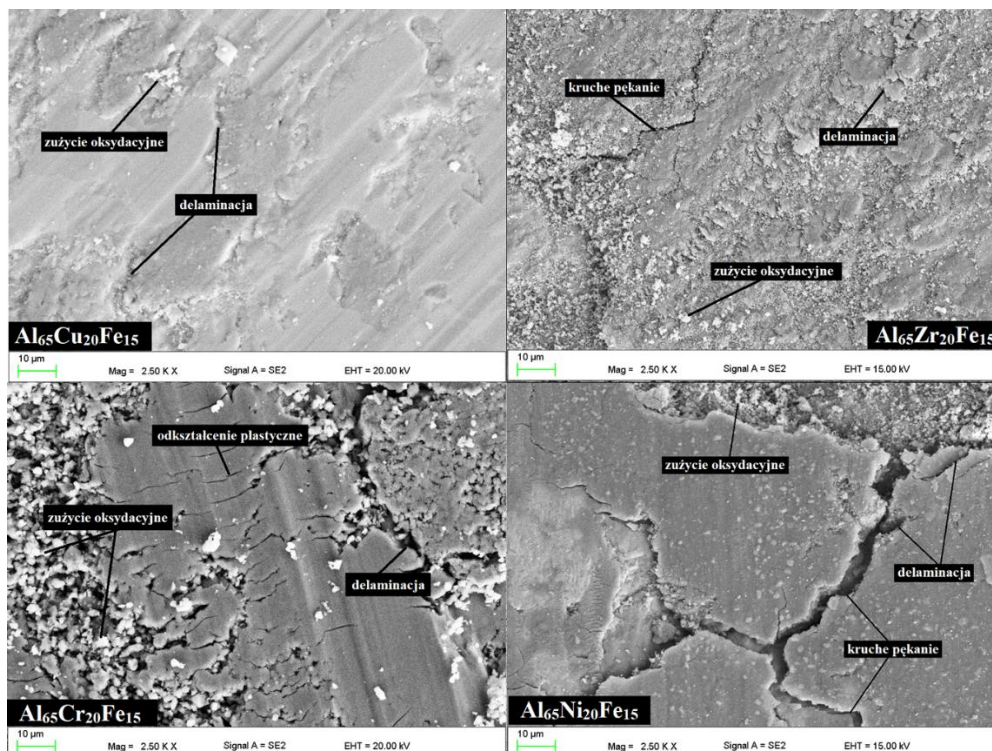
Wyniki badań pin-on-disc dla stopów Al-Cu-Fe-Cr i Al-Cu-Fe zostały opisane w artykule [267]. Można porównać, że dla składu chemicznego z dodatkiem chromu współczynnik tarcia był zbliżony do wyników dla stopów $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ [267]. Dubois i in. w publikacjach [40,41] porównali wyniki badań tribologicznych stopów o złożonej strukturze faz międzymetalicznych o różnych składach chemicznych. W artykule [41], stopy o złożonej strukturze na bazie Al-Cr-Fe charakteryzowały się wartościami współczynnika tarcia w zakresie $0,5 \div 0,6$. Jednakże, badania pin-on-disc opisane w publikacjach [40,41] zostały przeprowadzone w próżni. Autorzy [40,41] stwierdzili, że wartości współczynnika tarcia dla stopów badanych w próżni są mniejsze niż w atmosferze powietrza. Wynika to z faktu, że podczas pomiaru na skutek tarcia zwiększa się temperatura pomiędzy badaną próbką, a przeciwpróbką. Przy wyższych temperaturach na powierzchni badanej próbki tworzy się tlenkowa warstwa ochronna [268]. Można zatem przyjąć, że odporność na zużycie stopów $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ jest zbliżona do stopów jednofazowych [40,41]. Wyniki badań tribologicznych dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ zostały również omówione w publikacji [227]. Ponadto, należy zwrócić uwagę, że stop $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ charakteryzował się mniejszą średnią wartością współczynnika tarcia w porównaniu ze stopem $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$. Prawdopodobnie obecność fazy Lavesa Al_2Zr w stopie $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ miała pozytywny wpływ na poprawę własności tribologicznych. W literaturze, odnotowano wpływ faz Lavesa na zmniejszenie wartości współczynnika tarcia między innymi w badaniu odporności na zużycie powłok na bazie Mo-Si-B-Hf [269] oraz Zr-W [270].

Na rysunku 63 przedstawiono obrazy morfologii powierzchni śladów zużycia po badaniach wraz z zaznaczonymi szerokościami śladów wytarcia, natomiast na rysunku 64 zestawiono obrazy uzyskane przy większym powiększeniu w celu scharakteryzowania mechanizmów zużycia dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$. Na rysunku 65 oraz 66 przedstawiono analogiczne obserwacje przeprowadzone dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$. W przypadku badanych stopów, zaobserwowano mechanizm zużycia oksydacyjnego w postaci jasnych cząstek, który jest spowodowany utlenianiem się materiału pod wpływem podwyższonej temperatury podczas badania pin-on-disc. Na obrazach morfologii widoczna była również delaminacja. Kruche pękanie zostało zidentyfikowane dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$, natomiast dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ zaobserwowano odkształcenie plastyczne.

Katarzyna Młynarek-Żak

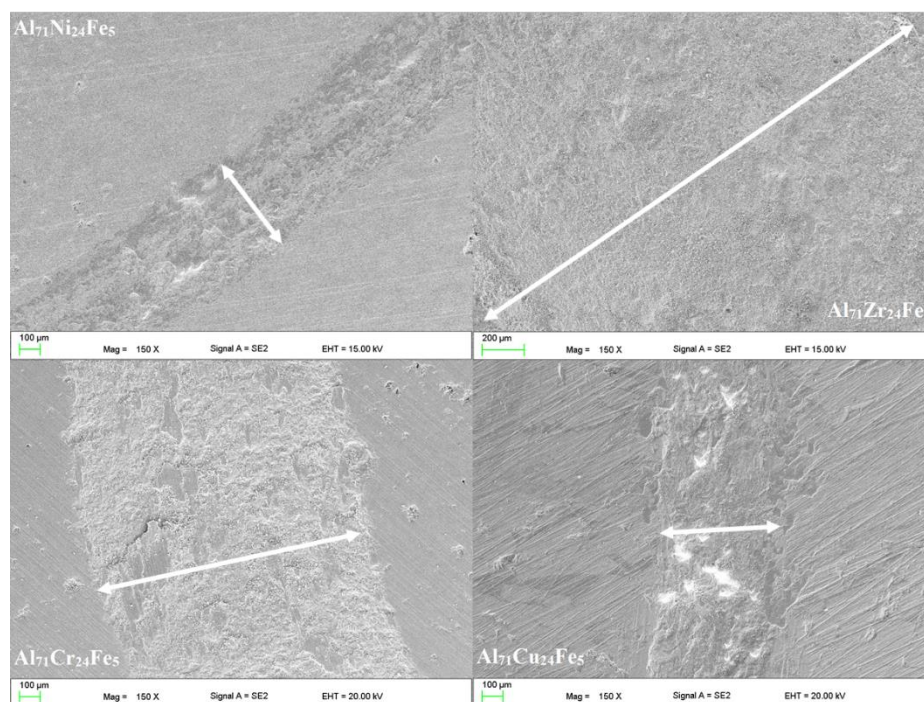


Rysunek 63. Morfologia powierzchni śladów zużycia po badaniach tribologicznych metodą pin-on-disc dla stopów wstępnych $\text{Al}_{65}(\text{Cr}, \text{Zr}, \text{Cu}, \text{Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$

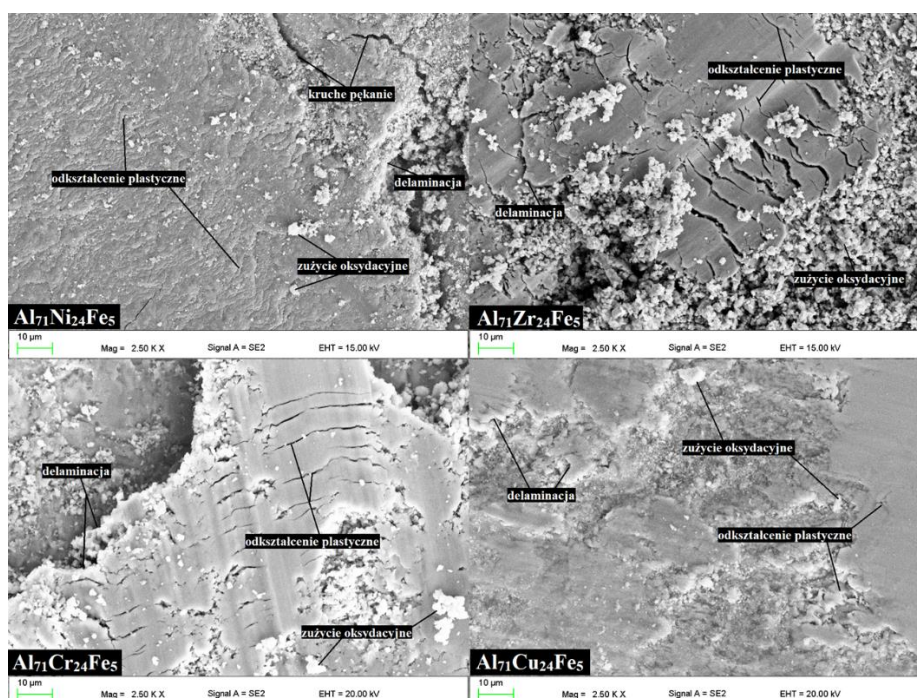


Rysunek 64. Morfologia powierzchni śladów zużycia po badaniach tribologicznych metodą pin-on-disc dla stopów wstępnych $\text{Al}_{65}(\text{Cr}, \text{Zr}, \text{Cu}, \text{Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$

Katarzyna Młynarek-Żak



Rysunek 65. Morfologia powierzchni śladów zużycia po badaniach tribologicznych metodą pin-on-disc dla stopów wstępnych Al₇₁(Cr,Zr,Cu,Ni)₂₄Fe₅



Rysunek 66. Morfologia powierzchni śladów zużycia po badaniach tribologicznych metodą pin-on-disc dla stopów wstępnych Al₇₁(Cr,Zr,Cu,Ni)₂₄Fe₅

Katarzyna Młynarek-Żak

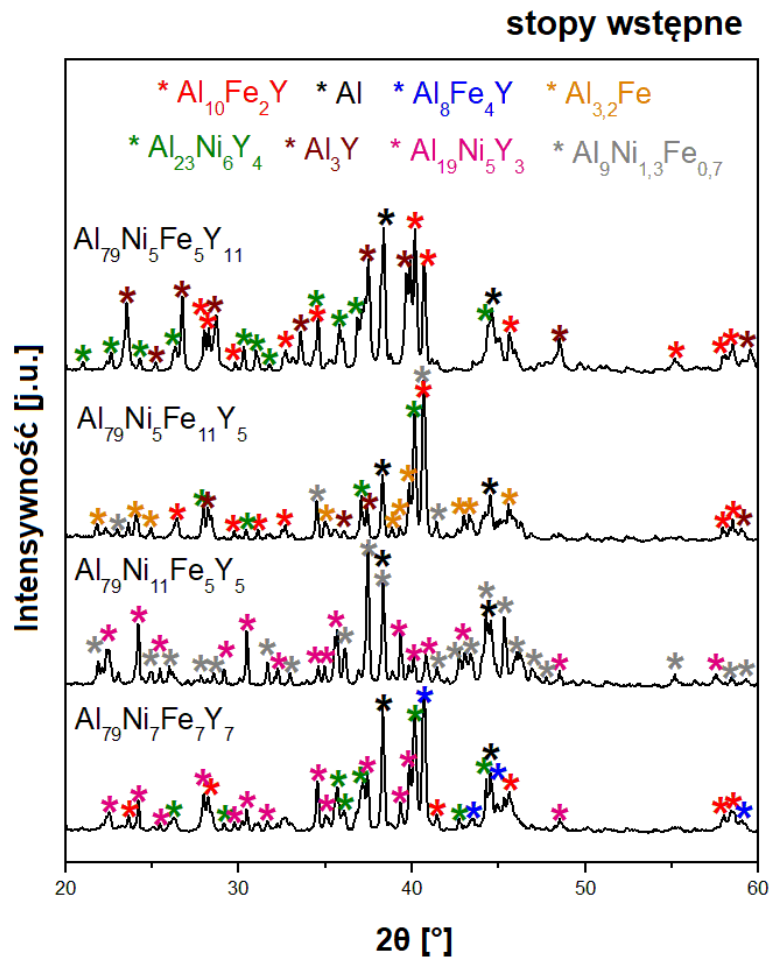
Identyfikacja mechanizmów zużycia została przeprowadzona na podstawie wyników opisanych w pracy [271]. W artykule [272] opisano wyniki badań tribologicznych dla stopów Al-Pd-Mn i Al-Ni-Co o strukturze kwazikrystalicznej. Autorzy [272] również scharakteryzowali mechanizmy zużycia po testach pin-on-disc metodami mikroskopowymi. Morfologia powierzchni stopów Al-Pd-Mn i Al-Ni-Co po badaniach tribologicznych również odznaczała się występowaniem pęknięć charakterystycznych dla odkształcenia plastycznego. Mechanizm ten nazywany jest przez autorów artykułu [272] *pęknięciami pierścieniowymi*, które są obserwowane dla materiałów kruchych w obszarach, gdzie występują maksymalne naprężenia rozciągające. W artykule [272] również zaobserwowano proces delaminacji. W publikacjach [41,163] opisano zużycie oksydacyjne jako skutek stosowania atmosfery powietrza. Zdaniem autorów [41,163], powstałe na powierzchni tlenki mają znaczący wpływ na odporność na zużycie tribologiczne, dlatego przeprowadzono badania porównawcze w próżni. Na podstawie badań tribologicznych przeprowadzonych dla stopów $Al_{65}(Cr,Zr,Cu,Ni)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cr,Zr,Cu,Ni)_{24}Fe_5$ można wnioskować, że najlepszą odpornością na ścieranie charakteryzował się stop $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ ze względu na najmniejszy średni współczynnik tarcia $0,47 \pm 0,11$. Ponadto, ślad wytarcia po badaniu pin-on-disc charakteryzował się małą średnią szerokością oraz niewielkim odchyleniem standardowym wskazującym na równomierne zużycie.

3.6. Omówienie wyników badań stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ wraz z dyskusją

3.6.1. Dyfrakcja rentgenowska

W celu identyfikacji struktury stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ w postaci wlewków, przeprowadzono badania z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej. Na rysunku 67 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej wraz z oznaczonymi fazami. Wszystkie badane stopy charakteryzowały się wielofazową strukturą krystaliczną. Dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ zidentyfikowano fazy: $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Y}$, Al_3Y , $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$ oraz $\alpha\text{-Al}$. Stop $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ również charakteryzował się obecnością faz $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Y}$, Al_3Y oraz $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$, dodatkowo wykazano występowanie fazy $\text{Al}_9\text{Ni}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}$ oraz $\text{Al}_{3,2}\text{Fe}$. Dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w strukturze zidentyfikowano trzy fazy: $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$, $\text{Al}_9\text{Ni}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}$ oraz $\alpha\text{-Al}$. Stop $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ charakteryzował się występowaniem faz: $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Y}$, $\alpha\text{-Al}$, $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$, $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$, $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Y}$.

Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej dla stopu $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_5$ przedstawiono w artykule [72]. Podobnie, jak dla badanych stopów wykazano obecność $\alpha\text{-Al}$. Ponadto, zidentyfikowano fazę $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$ oraz $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Y}$, które występowały dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$. W publikacji [73], autorzy udowodnili, że podczas wyżarzania stopu $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$ o strukturze amorficznej, jako pierwsza krystalizuje faza $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$, a następnie $\alpha\text{-Al}$ ze względu na lokalne zubożenie cieczy metalicznej w nikiel oraz itr. Jednakże, według wyników badań opisanych w artykule [273], sekwencja krystalizacji faz w stopie o podobnym składzie chemicznym $\text{Al}_{87}\text{Ni}_9\text{Y}_4$ jest następująca: $\alpha\text{-Al}$, Al_3Ni , $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$. Dla badanych wlewków zidentyfikowano fazę $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$ dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$, natomiast obecność fazy $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ wykazano dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$. Podobnie, jak w publikacji [73], również nie zidentyfikowano fazy Al_3Y oraz Al_3Ni , które według układu równowagi fazowej Al-Ni-Y powinny występować. W przypadku badanych wlewków, obecność fazy Al_3Y zidentyfikowano dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$. Dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ nie wykazano występowania faz Al-Fe, co prawdopodobnie wynika z zubożenia stopu w żelazo po krystalizacji fazy $\text{Al}_9\text{Ni}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}$ oraz $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Y}$.



Rysunek 67. Dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej stopów a) Al₇₉Ni₅Fe₅Y₁₁, b) Al₇₉Ni₅Fe₁₁Y₅, c) Al₇₉Ni₁₁Fe₅Y₅, d) Al₇₉Ni₇Fe₇Y₇ w postaci wlewków wraz z oznaczonymi fazami

Rysunek 68 przedstawia zestawienie dyfraktogramów dla stopu Al₇₉Ni₅Fe₅Y₁₁ wytwarzanego w temperaturze odlewania: 1150°C, 1200°C i 1400°C. Stop Al₇₉Ni₅Fe₅Y₁₁ odlewany z temperatury 1400°C charakteryzował się strukturą amorficzną, ze względu na występowanie charakterystycznego dla materiałów amorficznych „halo” dyfrakcyjnego (rozmytego widma dyfrakcyjnego). Dla stopu odlewane w temperaturze 1200°C widoczne były refleksy o małych intensywnościach wskazujące na krystalizację faz Al₃Fe₄Y, Al-Ni-Fe oraz α-Al. Przy obniżeniu temperatury odlewania o 50°C, na dyfraktogramie występowały wyraźne refleksy dyfrakcyjne świadczące o występowaniu struktury krystalicznej.

Rysunek 69 przedstawia zestawienie dyfraktogramów dla stopu Al₇₉Ni₅Fe₁₁Y₅ w postaci taśm odlewanych w temperaturze: 1150°C, 1200°C i 1400°C. Dyfraktogramy dla wszystkich badanych taśm stopu Al₇₉Ni₅Fe₁₁Y₅ charakteryzowały się poszerzonymi liniami dyfrakcyjnymi

Katarzyna Młynarek-Żak

wskazującymi rozdrobnienie ziarn w strukturze. Na podstawie analizy fazowej zidentyfikowano obecność faz $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Y}$, Al-Ni-Y oraz $\alpha\text{-Al}$.

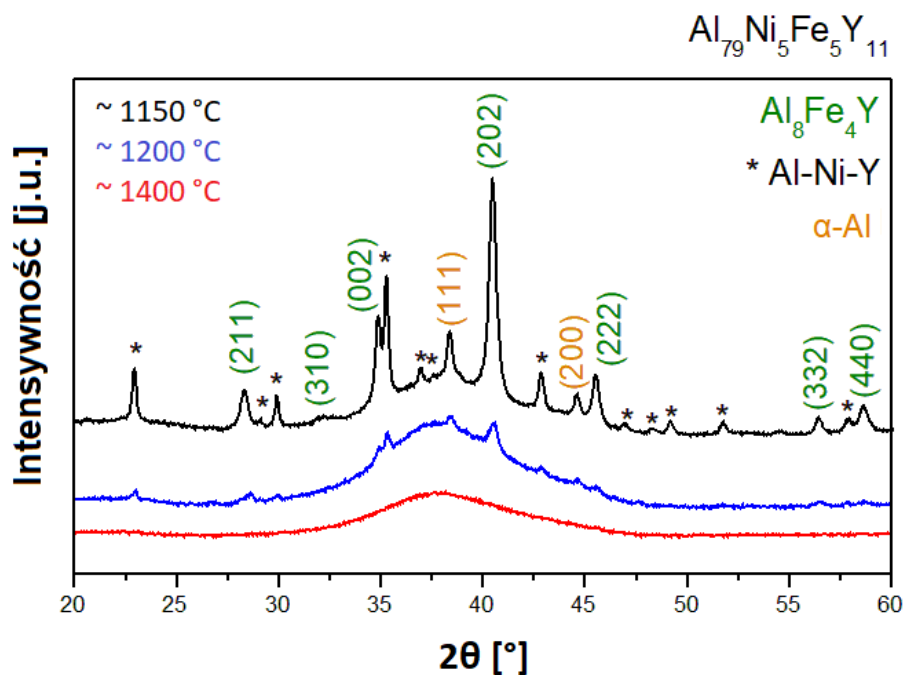
Na rysunku 70 przedstawiono dyfraktogramy dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w postaci taśm odlewanych w temperaturze 1150°C , 1200°C i 1400°C . Dla taśmy wytwarzanej z temperatury 1200°C zarejestrowano rozmyte widmo dyfrakcyjne. Ponadto, dyfraktogram charakteryzował się podwójnym „halo” wskazującym na występowanie dwóch rodzajów nieuporządkowania amorficznego, charakterystycznym dla struktury szklistej. Na dyfraktogramie stopu odlewane go z temperatury 1400°C widoczne były pojedyncze refleksy o małych intensywnościach wskazujące na występowanie nanokryształów fazy $\alpha\text{-Al}$. Na podstawie dyfraktogramu dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ z serii 1150°C można określić, że taśma charakteryzowała się strukturą krystaliczną złożoną z faz Al_8Fe_4 , Al-Ni-Y oraz $\alpha\text{-Al}$ o poszerzonych liniach dyfrakcyjnych wskazujących na rozdrobnienie struktury.

Na rysunku 71 przedstawiono dyfraktogramy dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$. Temperatury odlewania taśm były tożsame do stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$. Dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ uzyskano strukturę krystaliczną niezależnie od zastosowanej temperatury odlewania. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej zidentyfikowano fazy $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Y}$, Al-Ni-Fe oraz $\alpha\text{-Al}$, podobnie jak dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, które nie wykazały struktury amorficznej. Poszerzone linie dyfrakcyjne wskazują na występowanie drobnoziarnistej struktury uzyskanej pod wpływem dużej szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego.

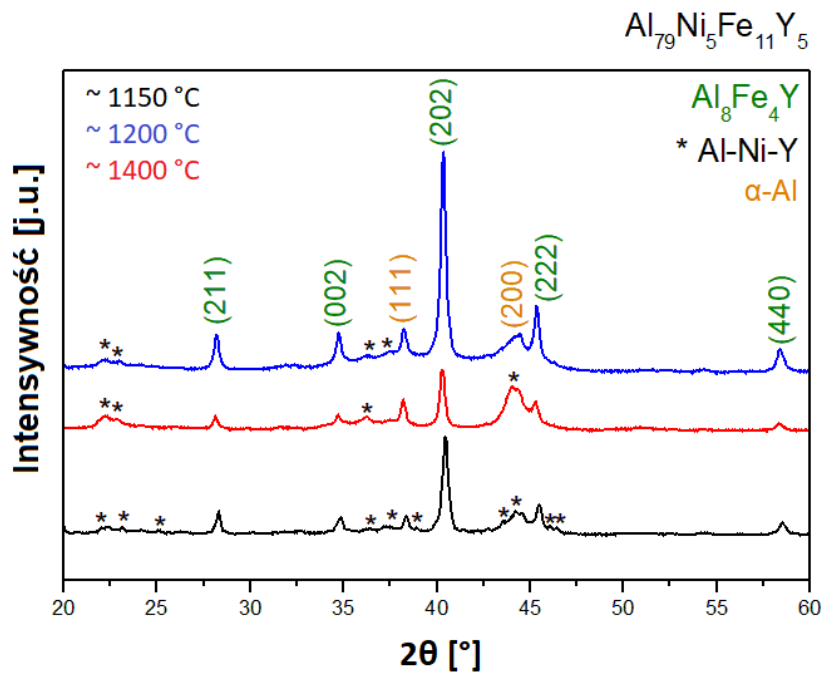
Według autorów publikacji [73], faza $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$ ogranicza zdolność do zeszklenia stopów Al-Ni-Y , ponieważ została zidentyfikowana jako faza pierwotna podczas krystalizacji amorficznego stopu $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$. Jednakże, w przypadku stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ w postaci wlewka zidentyfikowano fazę $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$. Dla taśmy o tym składzie chemicznym otrzymano strukturę amorficzną przy zastosowaniu temperatury odlewania 1400°C . Według literatury [36,47], stopy Al-TMs-REEs o nieuporządkowanej strukturze atomowej powinny zawierać od 80 do 92 at.% aluminium. Dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, pomimo obniżonego udziału głównego pierwiastka stopowego, uzyskano strukturę amorficzną, jednakże zaobserwowano istotny wpływ temperatury odlewania. W artykule [274], podkreślono istotne znaczenie parametrów procesu odlewania na formowanie struktury amorficznej w stopach masywnych BMG na bazie magnezu i wapnia. Według autorów publikacji [274], wymiana ciepła między formą, a odlewany m stopem ma znaczący wpływ na zdolność zeszklenia wzdłuż przekroju

Katarzyna Młynarek-Żak

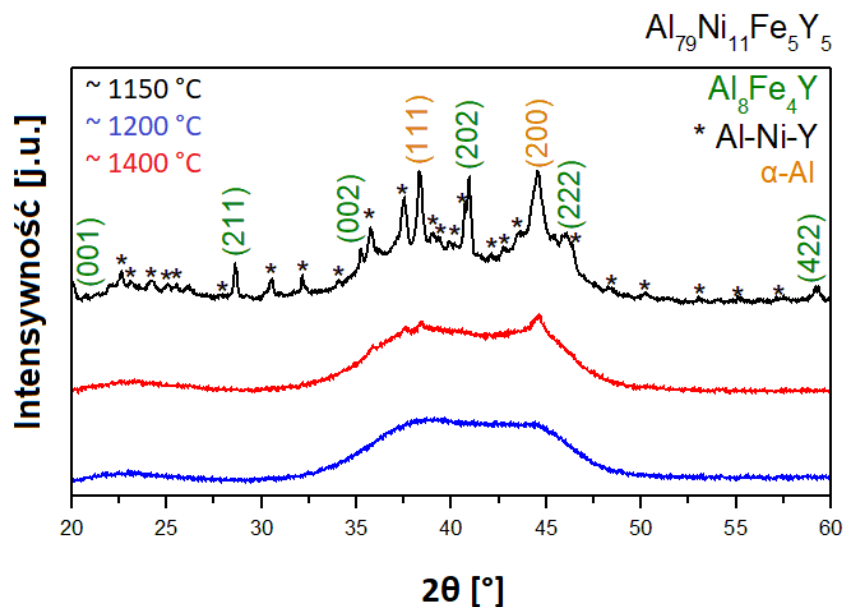
poprzedniego odlewu. Pomimo, wielu prac opisujących badania nad strukturą amorficzną stopów na bazie aluminium, nie znaleziono danych dotyczących możliwego wpływu temperatury odlewania taśm na zdolność do zeszklenia. W publikacji [275], opisano ten czynnik w odniesieniu do formowania struktury amorficznej w stopie $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$, jednakże przy zastosowaniu technologii odlewania do formy miedzianej. W artykule [276] wymieniono temperaturę odlewania jako jeden z parametrów, który ma wpływ na geometrię taśm wytwarzanych metodą melt-spinning.



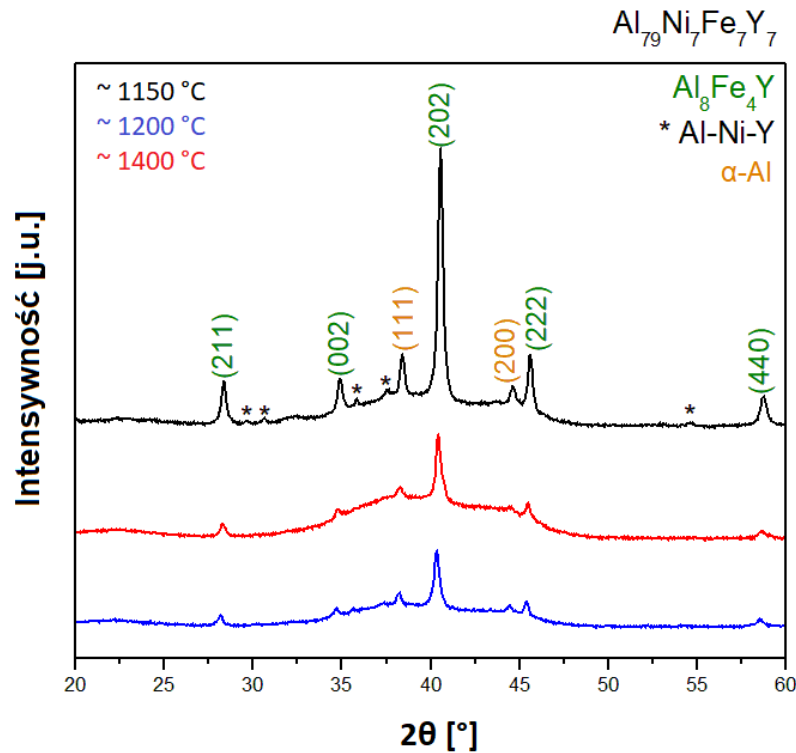
Rysunek 68. Dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej stopu $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$ w postaci taśm wytwarzanych metodą melt-spinning w temperaturach odlewania: $1150^\circ C$, $1200^\circ C$ i $1400^\circ C$



Rysunek 69. Dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ w postaci taśm wytwarzanych metodą melt-spinning w temperaturach odlewania: 1150°C , 1200°C i 1400°C



Rysunek 70. Dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w postaci taśm wytwarzanych metodą melt-spinning w temperaturach odlewania: 1150°C , 1200°C i 1400°C

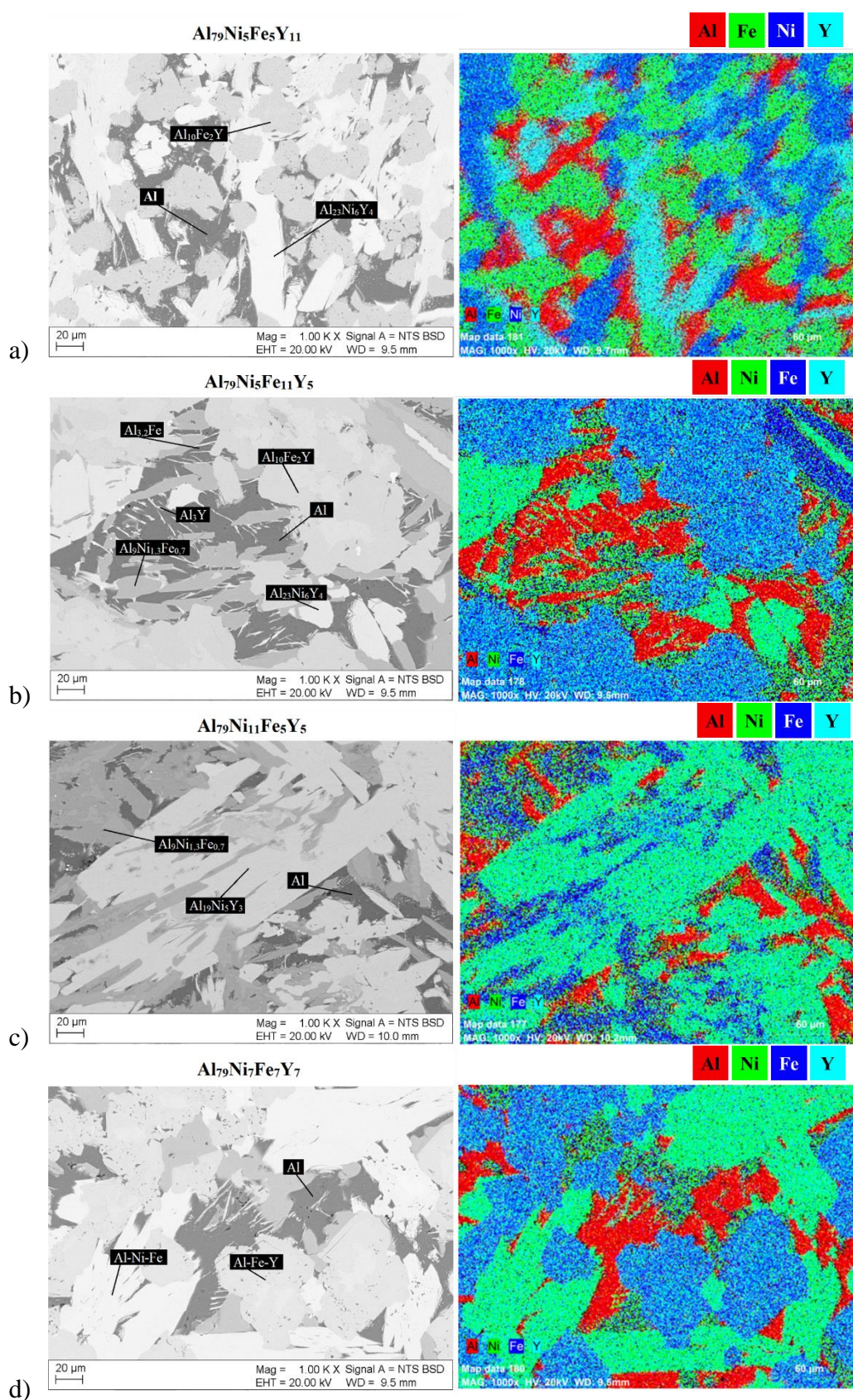


Rysunek 71. Dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ w postaci taśm wytwarzanych metodą melt-spinning w temperaturach odlewania: 1150°C , 1200°C i 1400°C

3.6.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Obecność wielofazowej struktury krystalicznej w stopach wstępnych $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ potwierdzono przez obserwacje mikrostruktury z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Obrazy mikrostruktur w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) wraz z mapami rozkładu pierwiastków EDS przedstawiono na rysunku 72. W przypadku badanych stopów zaobserwowano, że fazy składające się z aluminium, niklu oraz itru ($\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ oraz $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{Y}_4$) występowały w postaci płytkowych wydzielań. Na podstawie map EDS potwierdzono obecność fazy $\alpha\text{-Al}$, ze względu na występowanie obszarów charakterystycznych dla aluminium (zaznaczonych kolorem czerwonym). Dodatkowo, podczas badań przeprowadzono pomiary punktowe, na podstawie których stężenie aluminium w czerwonych strefach wynosiła ≥ 99 at.%. Potwierdza to występowanie fazy $\alpha\text{-Al}$, dla której zidentyfikowano dwa refleksy o dużych intensywnościach na dyfraktogramach rentgenowskich we wszystkich badanych stopach.

Katarzyna Młynarek-Żak



Rysunek 72. Mikrostruktury stopów wstępnych $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$, $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ w trybie BSE wraz z mapami rozkładu pierwiastków

Mikrostruktury stopów Al-Zr-Ni-Fe-Y w postaci wlewków przedstawiono w artykule [179]. Podobnie, jak w publikacji [179], faza Al_3Y występowała w postaci małych płytek. Aczkolwiek, w artykule [61], w którym przedstawiono mikrostruktury SEM stopów wstępnych Al-Y-Fe, faza Al_3Y została zaobserwowana w formie podłużnych, regularnych wydzielen. Faza $Al_{10}Fe_2Y$ w stopach $Al_{88}Y_{8-x}Fe_{4+x}$ ($x = 0, 1, 2$ at. %) tworzyła strukturę dendrytyczną, natomiast faza α -Al stanowiła osnowę, która na obrazach SEM, podobnie jak w przypadku badanych stopów, charakteryzowała się najciemniejszym odcieniem [61]. Xu w artykule [277], przedstawił mikrostruktury stopu Al-Ni-Y wytwarzanego z zastosowaniem chłodzenia swobodnego oraz odlewania ciśnieniowego. Przy zastosowaniu obu metod krzepnięcia, stop $Al_{88}Ni_7Y_5$ składał się z faz: α -Al, $Al_3(Ni,Y)$ oraz Al(Ni,Y). Stop chłodzony swobodnie charakteryzował się strukturą złożoną z grubych płytek fazy $Al_3(Ni,Y)$ oraz cienkich igieł fazy Al(Ni,Y). Zastosowanie chłodzenia pod ciśnieniem 6 GPa skutkowało zmianą gruboziarnistej fazy $Al_3(Ni,Y)$ w rozgałęzione dendryty [277]. Obecność grubych, płytkowych wydzieleni faz Al-Ni-Y również zaobserwowano w przypadku badanych stopów, zwłaszcza $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$ oraz $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$. Podobne mikrostruktury zostały również przedstawione w artykule [278], dla wielofazowego stopu $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ w postaci wlewka. Faza α -Al, podobnie jak dla badanych stopów, została zidentyfikowana w postaci najciemniejszych wydzieleni. W publikacji [278], autorzy wskazali fazę oznaczoną $Al_9Ni_{1-x}Fe_x$ jako podłużne, zorientowane wzdłuż jednego kierunku płytki. W przypadku badanych stopów, największą ilość refleksów dla fazy $Al_9Ni_{1,3}Fe_{0,7}$ zidentyfikowano na dyfraktogramach rentgenowskich dla stopu $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$. Na podstawie map EDS, fazę $Al_9Ni_{1,3}Fe_{0,7}$ oznaczono na obrazie mikrostruktury SEM w obszarach występowania wydzieleni o średnim nasyceniu szarości. W przeciwieństwie do mikrostruktury opisanej w artykule [278], nie zaobserwowano orientacji wzdłuż jednego kierunku dla fazy $Al_9Ni_{1,3}Fe_{0,7}$.

3.6.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

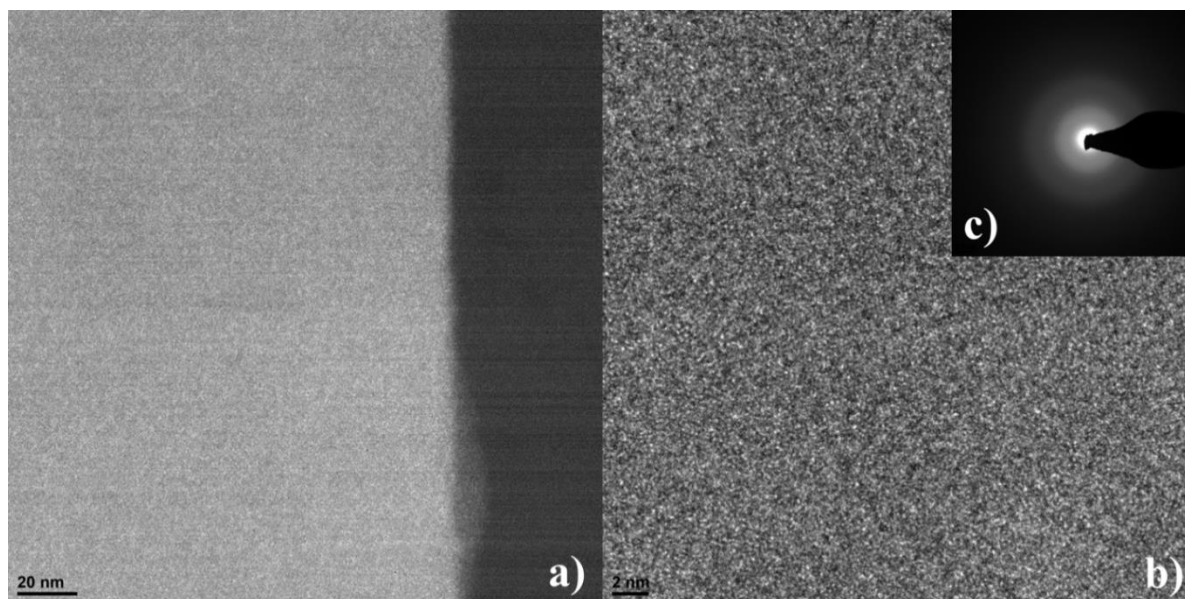
W celu potwierdzenia występowania struktury amorficznej i nanokrystalicznej stopu $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$ odlewane z temperatury 1400°C oraz stopów $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$, $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ odlewanych z temperatury 1200°C w postaci taśm, przeprowadzono badania z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Na rysunkach 73 i 74 przedstawiono obrazy struktur w trybie klasycznym (TEM) oraz wysokorozdzielczym (HRTEM) wraz

z dyfrakcjami elektronowymi (SAED) dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$. Wyniki obserwacji mikroskopowych wykazały, że badane stopy charakteryzowały się jednorodną strukturą, pozbawioną krystalitów. Struktury w trybie wysokorozdzielczym (rys. 73b, 74b) charakteryzowały się nieuporządkowaniem atomowym, określanym w literaturze [279] jako efekt „*salt and pepper*”. Ponadto, występowanie struktury amorficznej dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ potwierdzono na podstawie dyfrakcji SAED (rys. 73c, 74c), ze względu na rozmyte prążki dyfrakcyjne. Wyniki obserwacji z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ przedstawiono na rysunkach 75 i 76. Stop $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ charakteryzował się strukturą nanokrystaliczną, ze względu na występowanie ziarn, których wielkość była mniejsza niż 100 nm. W przypadku stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ zaobserwowano krystality o różnej wielkości, zarówno nanometryczne, jak i nieznacznie przekraczające wymiar 100 nm. Na obrazie w trybie wysokorozdzielczym dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ (rys. 75b) widoczne było uporządkowanie atomowe wskazujące na występowanie struktury krystalicznej. Natomiast, dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ (rys. 76b), zaobserwowano również obszary o nieuporządkowaniu atomowym. Można zatem przypuszczać, że dla taśmy $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ uzyskano strukturę amorficzno-nanokrystaliczną, w której osnowę stanowiła faza amorficzna.

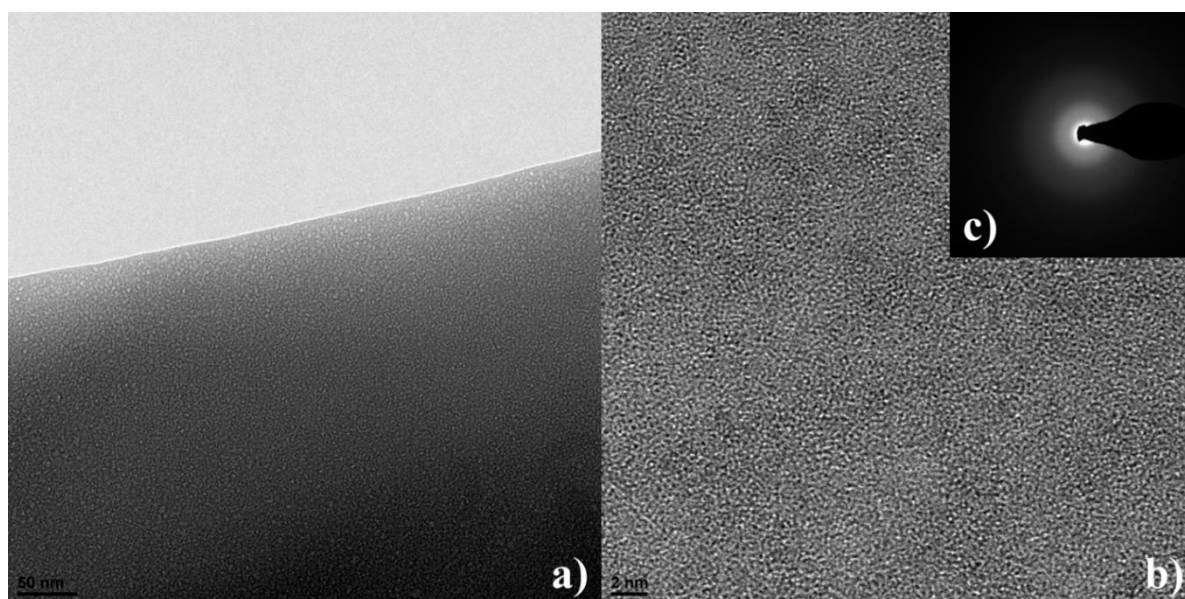
Według literatury [36,47], aby uzyskać strukturę amorficzną w stopach na bazie aluminium, udział aluminium powinien mieścić się w zakresie 80÷92 at.%, metali przejściowych w przedziale 1÷15 at.% oraz metali ziem rzadkich od 3 do 20%. W niniejszej pracy, zidentyfikowano strukturę amorficzną dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ w postaci taśmy odlewanej z temperatury 1400°C oraz stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w postaci taśmy odlewanej z temperatury 1200°C. W artykule [280], wymieniono dodatek niklu, żelaza oraz itru jako pierwiastki zwiększające zdolność do zeszklenia stopów na bazie aluminium. Ponadto, w publikacji [281], wskazano, że strukturę amorficzną w stopach Al-Ni-Pd (o udziale aluminium 88 at.%) można uzyskać przy zastosowaniu optymalnej wartości 10 at.% dodatku itru. W artykule [62], autorzy wykazali wpływ większych udziałów atomowych żelaza na zdolność tworzenia struktury amorficznej. Jednakże, dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ w postaci taśm odlewanych z temperatury 1150°C, 1200°C i 1400°C, opisanego w niniejszej pracy, nie uzyskano struktury amorficznej. Dlatego w porównaniu ze stopami o zwiększonym udziale itru oraz niklu, stop $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ charakteryzował się mniejszą zdolnością do zeszklenia. Na podstawie przeprowadzonych badań struktury, stwierdzono, że można uzyskać strukturę amorficzną

Katarzyna Młynarek-Żak

w stopach na bazie aluminium przy obniżeniu udziału głównego pierwiastka poniżej 80%. Należy jednak zastosować dodatki metali przejściowych oraz metali ziem rzadkich wpływających na zwiększenie zdolności do zeszklenia oraz dużą szybkość chłodzenia ze stanu ciekłego. W badaniach wykazano również, że istotnym parametrem jest temperatura odlewania.

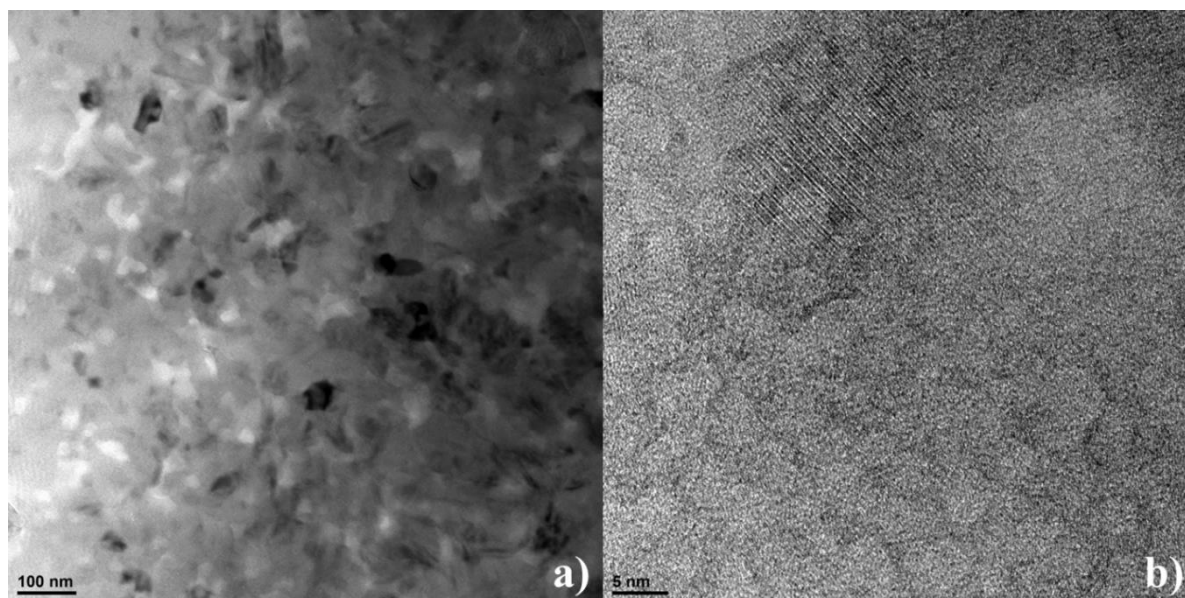


Rysunek 73. Obraz TEM (w polu ciemnym) a) oraz wysokorozdzielczy b) wraz z dyfrakcją elektronową c) dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ w postaci taśmy odlanego z temperatury 1400°C

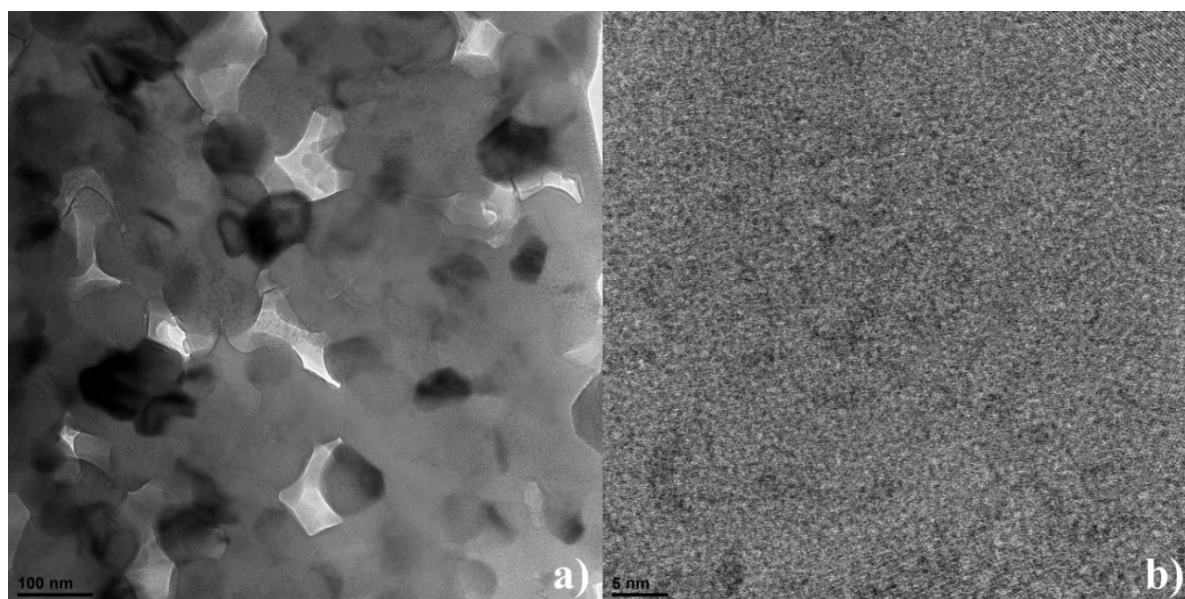


Rysunek 74. Obraz TEM (w polu jasnym) a) oraz wysokorozdzielczy b) wraz z dyfrakcją elektronową c) dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w postaci taśmy odlewane z temperatury 1200°C

Katarzyna Młynarek-Żak



Rysunek 75. Obraz TEM (w polu jasnym) a) oraz wysokorozdzielczy b) wraz z dyfrakcją elektronową c) dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ w postaci taśmy odlewanej z temperatury 1200°C



Rysunek 76. Obraz TEM (w polu jasnym) a) oraz wysokorozdzielczy b) wraz z dyfrakcją elektronową c) dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ w postaci taśmy odlewanej z temperatury 1200°C

3.6.4. Spektroskopia Mössbauera

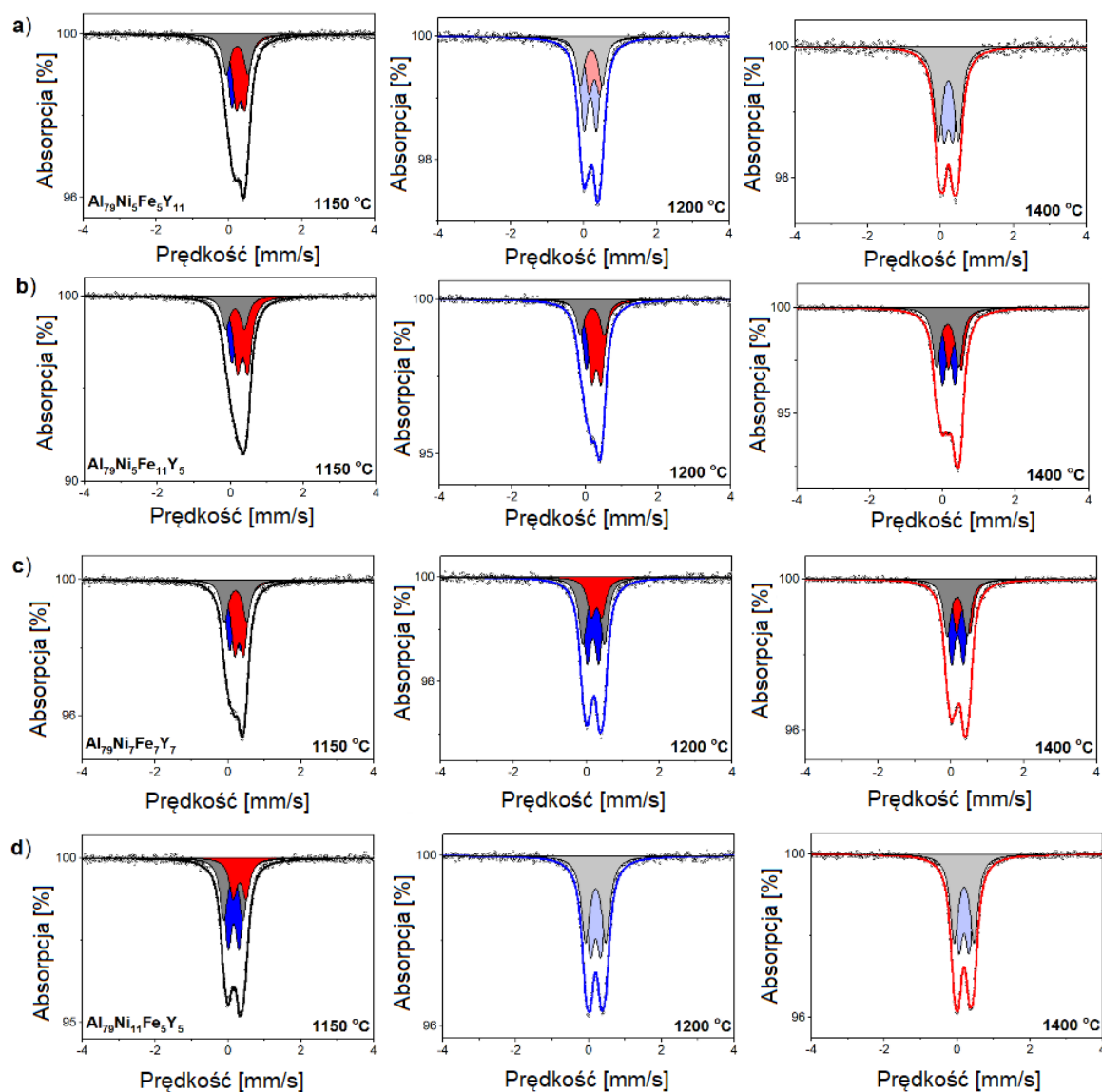
Widma mössbauerowskie wraz z ich dopasowaniem uzyskane dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w postaci taśm odlewanych z temperatury

Katarzyna Młynarek-Żak

1050°C, 1200°C oraz 1400°C przedstawiono na rysunku 77. Widma te zostały dopasowane niemagnetycznymi składowymi (dubletami kwadrupolowymi) [282]. Wyznaczone parametry nadsubtelne tych składowych zestawiono w tabeli 18. Widma mössbauerowskie wszystkich badanych stopów dopasowano trzema dubletami kwadrupolowymi, za wyjątkiem widma dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ odlewane z temperatury 1400°C oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ odlewane z temperatury 1200°C i 1400°C. Widma dla tych stopów dopasowano dwoma dubletami, co świadczy o występowaniu dwóch różnych lokalnych otoczeń atomu żelaza w tych materiałach. Przesunięcia izomeryczne (I_s) obu tych dubletów były zbliżone i mieściły się przedziale $0,19 \div 0,21$ mm/s, ale składowe te znacznie różniły się wartościami rozszczepień kwadrupolowych (Q_s). Dla pierwszego dubletu zakres Q_s wynosił $0,25 \div 0,29$ mm/s, a dla drugiego $0,54 \div 0,56$ mm/s (Tabela 18). Biorąc pod uwagę wyniki dyfrakcji rentgenowskiej dla tych stopów, dublety te można powiązać z występowaniem żelaza w strukturze amorficznej bogatej w aluminium [76]. Dyfraktogram dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ odlewane z temperatury 1400°C wskazywał na występowanie struktury amorficznej, natomiast dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ odlewane z temperatury 1200°C charakteryzował się podwójnym „halo” wskazującym na występowanie podwójnego rodzaju nieuporządkowania atomowego. Obserwowane znaczne różnice w wartościach rozszczepienia kwadrupolowego tych dwóch dubletów wynikają z różnej lokalnej geometrii rozmieszczenia atomów niklu i itru wokół atomów żelaza [61]. Składowa o większych wartościach rozszczepienia kwadrupolowego prawdopodobnie związana jest z atomami żelaza mającymi w swym lokalnym otoczeniu głównie aluminium oraz itr, a dublet o mniejszych wartościach Q_s z atomami żelaza otoczonymi głównie atomami aluminium oraz niklu. Atomy itru o większym promieniu atomowym w porównaniu do atomów niklu, powodują większą dystorsję lokalnego otoczenia żelaza, stąd większe wartości rozszczepień kwadrupolowych.

Dublety, dla których wartości przesunięcia izomerycznego wynosiły $0,17 \div 0,21$ mm/s, a rozszczepienia kwadrupolowego $0,28 \div 0,33$ mm/s powiązano z żelazem w strukturze fazy $\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Y}$ [76]. Faza ta obecna była we wszystkich badanych stopach za wyjątkiem $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ odlewane z temperatury 1400°C oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ odlewane z temperatury 1200°C. Dublet, dla którego przesunięcie izomeryczne wynosiło $0,31 \div 0,34$ mm/s można powiązać z występowaniem obszarów bogatych w Fe w strukturze aluminium, a niewielkie rozszczepienie kwadrupolowe może świadczyć również o obecności itru w tych

obszarach Al(Y,Fe). Parametry nadsubtelne trzeciego dubletu związane są z występowaniem żelaza w strukturze bogatej w aluminium oraz nikiel (Al-Ni-Fe).



Rysunek 77. Widma Mössbauera dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w postaci taśm odlewanych z temperatury 1150°C , 1200°C i 1400°C z dopasowanymi składowymi obliczeniowymi

Katarzyna Młynarek-Żak

Tabela 18. Parametry nadsubtelne widm mössbauerowskich wyznaczone dla stopów $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ oraz $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ w postaci taśm odlewanych z temperatury 1150°C, 1200°C i 1400°C (*amorf- faza amorficzna bogata w Al, Fe, Ni)

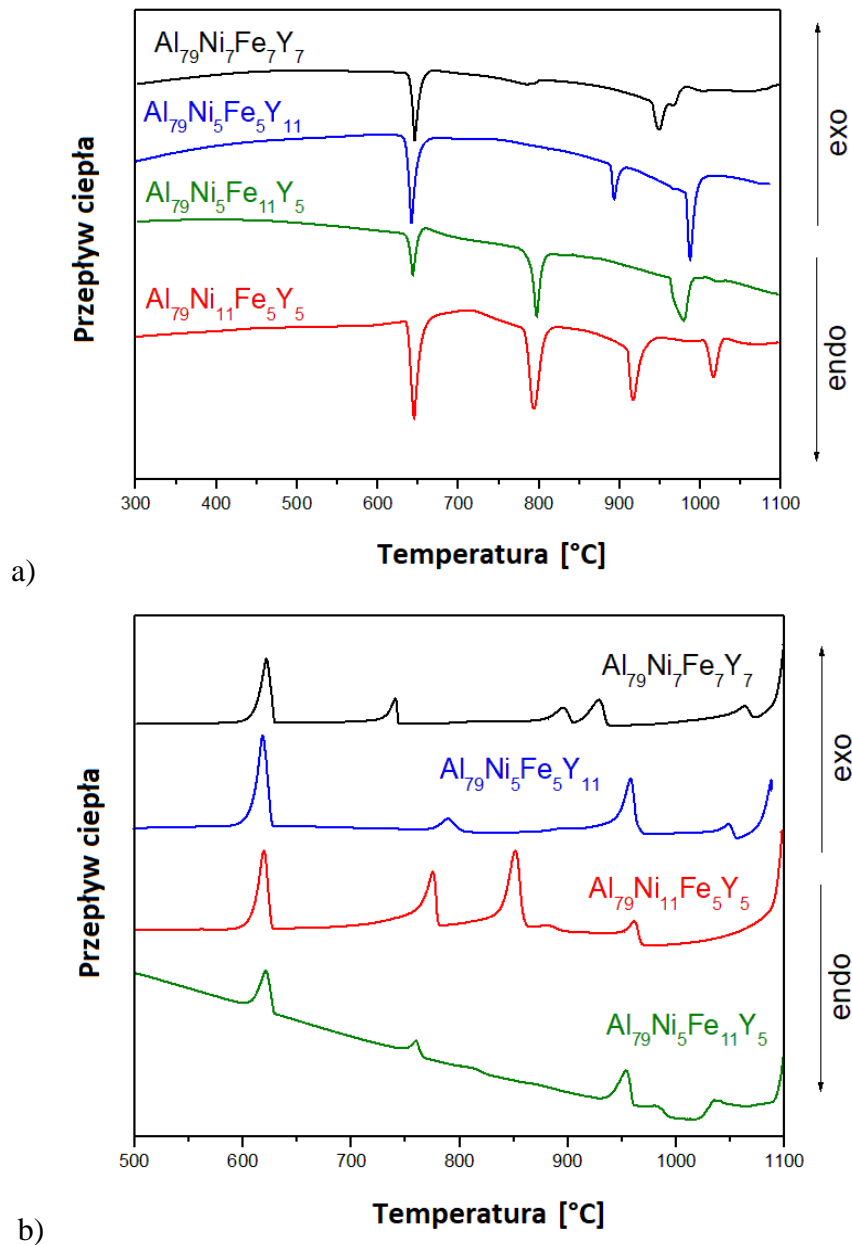
Stop	T [°C]	I _s [mm/s]	Q _s [mm/s]	FWHM [mm/s]	A [%]	Faza
$Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$	1150	0,21	0,28	0,27	38	Al_8Fe_4Y
		0,32	0,24		38	$Al(Y,Fe)$
		0,23	0,59		24	Al-Ni-Fe
	1200	0,18	0,33	0,26	47	Al_8Fe_4Y
		0,29	0,29		27	$Al(Y,Fe)$
		0,21	0,6		26	Al-Ni-Fe
	1400	0,21	0,25	0,27	47	amorf* Al, Fe, Y
		0,21	0,55		53	Faza bogata w Al, Fe, Ni
$Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$	1150	0,18	0,3	0,27	36	Al_8Fe_4Y
		0,34	0,29		43	$Al(Y,Fe)$
		0,13	0,52		20	Al-Ni-Fe
	1200	0,19	0,32	0,26	37	Al_8Fe_4Y
		0,31	0,26		43	$Al(Y,Fe)$
		0,19	0,66		21	Al-Ni-Fe
	1400	0,17	0,35	0,26	38	Al_8Fe_4Y
		0,34	0,36		30	$Al(Y,Fe)$
		0,14	0,61		32	Al-Ni-Fe
$Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$	1150	0,2	0,31	0,26	37	Al_8Fe_4Y
		0,31	0,25		39	$Al(Y,Fe)$
		0,21	0,62		24	Al-Ni-Fe
	1200	0,18	0,32	0,27	43	Al_8Fe_4Y
		0,29	0,29		20	$Al(Y,Fe)$
		0,2	0,6		37	Al-Ni-Fe
	1400	0,18	0,33	0,26	43	Al_8Fe_4Y
		0,34	0,37		27	$Al(Y,Fe)$
		0,17	0,55		30	Al-Ni-Fe
$Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$	1150	0,15	0,3	0,26	45	Al_8Fe_4Y
		0,32	0,36		21	$Al(Y,Fe)$
		0,15	0,53		34	Al-Ni-Fe
	1200	0,19	0,28	0,28	51	amorf* Al, Fe, Y
		0,2	0,56		49	Faza bogata w Al, Fe, Ni
	1400	0,19	0,29	0,27	50	amorf* Al, Fe, Y
		0,19	0,54		50	Faza bogata w Al, Fe, Ni

3.6.5. Skaningowa kalorymetria różnicowa

W celu opisanie mechanizmów krystalizacji, przeprowadzono badania z zastosowaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej dla stopów w stanie wyjściowym ($\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ i $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ w postaci stopów wstępnych) oraz amorficznym ($\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_4$ w formie taśm). Rysunek 78 przedstawia krzywe DSC zarejestrowane dla grzania i chłodzenia stopów wstępnych. Można zaobserwować, że dla wszystkich stopów występowały efekty cieplne w temperaturach około 637°C dla grzania oraz 621°C dla chłodzenia. Podczas grzania zarejestrowano efekty cieplne w temperaturach 783°C oraz 788°C dla odpowiednio $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$. Wraz ze zwiększeniem temperatury, zaobserwowano również niewielki pik w temperaturze 781°C dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$. Na podstawie przebiegu linii bazowej można przypuszczać, że efekt cieplny jest związany z reakcją w temperaturze $\sim 637^\circ\text{C}$. Mała entalpia może również wskazywać na topnienie fazy resztkowej. Na krzywych chłodzenia, można zaobserwować występowanie efektów cieplnych odpowiadających przemianie powyżej 780°C podczas grzania dla wszystkich badanych stopów. Zarejestrowano efekty termiczne w temperaturze 803°C dla $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, 782°C dla $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, 765°C dla $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ oraz 743°C dla $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$. Wraz ze zwiększaniem temperatury, zaobserwowano przemiany cieplne w temperaturze 890°C dla $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ oraz 908°C dla $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$. W przypadku stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ na krzywej chłodzenia występował efekt cieplny odpowiadający w temperaturze 884°C , natomiast dla $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ widoczna była reakcja dla krystalizacji o małej entalpii w temperaturze około 900°C . Krzywa DSC dla grzania dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ charakteryzowała się występowaniem podwójnego piku o początku reakcji w temperaturze 935°C . Dla pozostałych stopów, temperatury początków reakcji pojedynczych efektów cieplnych były wyższe: 1012°C ($\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$), 960°C i 1010°C ($\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$) oraz 1007°C ($\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$). Podczas chłodzenia stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$, pierwsza reakcja wskazująca na krystalizację, występowała w temperaturze 1068°C , następnie zarejestrowane zostały odrębne efekty cieplne w temperaturach 934°C oraz 904°C . Również przy obniżaniu temperatury, zaobserwowano efekt cieplny w temperaturze 1054°C dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ oraz 1050°C dla $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$. Podczas krzepnięcia dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ występowała reakcja związana z krzepnięciem w temperaturach odpowiednio: 964°C , 968°C oraz 958°C . Ponadto, efekt cieplny o niewielkiej entalpii podczas chłodzenia zaobserwowano w temperaturze 989°C dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$. Zgodnie z danymi

Katarzyna Młynarek-Żak

literaturowymi [72,74,179], efekt cieplny powyżej 600°C odpowiada topnieniu fazy α -Al podczas grzania oraz jej krystalizacji podczas chłodzenia.

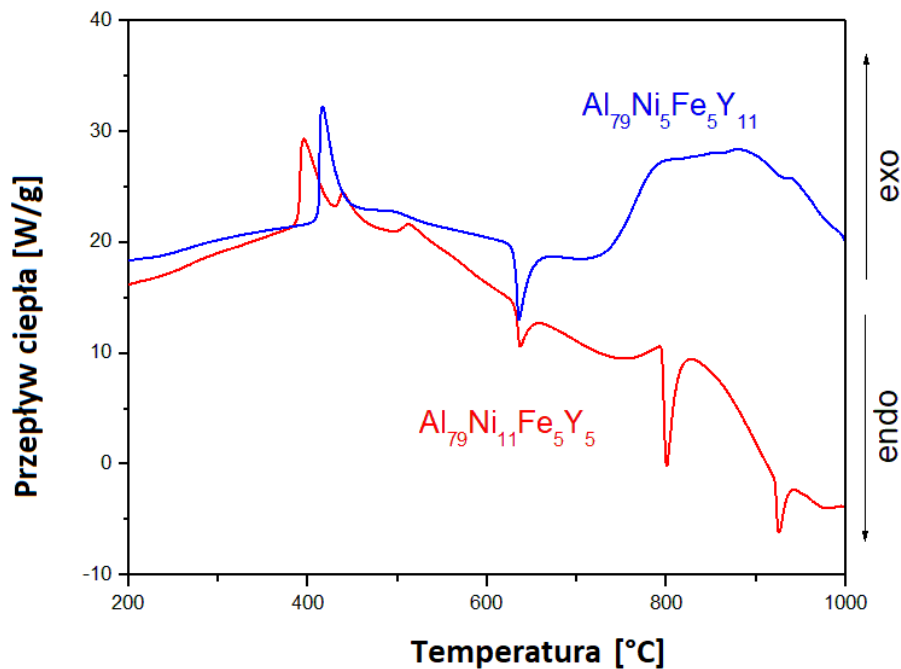


Rysunek 78. Krzywe grzania DSC a) i chłodzenia b) dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ w postaci stopów wstępnych

Rysunek 79 przedstawia krzywe DSC zarejestrowane w zakresie temperatur 200÷1000°C z szybkością $10^\circ\text{C min}^{-1}$ w czasie grzania dla amorficznych stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w postaci taśm. Na rysunku 80 również przedstawiono krzywe DSC dla tych

samych stopów, aczkolwiek w mniejszym zakresie temperatur (200÷700°C) oraz z większą szybkością grzania (20°C min⁻¹). Na krzywych DSC (rys. 79) zlokalizowano trzy efekty egzotermiczne podczas grzania w temperaturach: 390°C, 433°C, 499°C. Na krzywych grzania DSC dla stopu Al₇₉Ni₅Fe₅Y₁₁ zarejestrowano jeden wyraźny pik egzotermiczny w temperaturze 412°C. W przypadku obu stopów amorficznych występował efekt endotermiczny w temperaturze około 630°C. Na krzywej grzania DSC dla stopu Al₇₉Ni₁₁Fe₅Y₅ można zaobserwować dodatkowo dwa efekty cieplne w 796°C i 922°C. Dla stopu Al₇₉Ni₅Fe₅Y₁₁ zarejestrowano reakcję endotermiczną o małej entalpii w temperaturze około 900°C. Jednakże, zarejestrowana linia bazowa dla taśmy z większym udziałem itru, charakteryzowała się niestabilnym przebiegiem prawdopodobnie związanym z przemieszczaniem się cieczy metalicznej w naczynku pomiarowym. Na podstawie krzywych DSC przedstawionych na rysunku 80, wyznaczono T_x (temperaturę początku krystalizacji), T_p (temperaturę piku krystalizacji) oraz T_m (temperaturę początku topnienia). Stop Al₇₉Ni₁₁Fe₅Y₅ charakteryzował się niższą temperaturą początku krystalizacji fazy amorficznej ($T_x= 390^\circ\text{C}$) w porównaniu ze stopem Al₇₉Ni₅Fe₅Y₁₁ ($T_x= 408^\circ\text{C}$). Podobnie, jak na rysunku 79, dla stopu Al₇₉Ni₁₁Fe₅Y₅ zaobserwowano dwa dodatkowe efekty egzotermiczne o temperaturach krystalizacji wynoszących 434°C oraz 507°C. Stop Al₇₉Ni₁₁Fe₅Y₅ ($T_m= 632^\circ\text{C}$) oraz Al₇₉Ni₅Fe₅Y₁₁ ($T_m= 631^\circ\text{C}$) charakteryzowały się zbliżoną wartością temperatury początku topnienia wyznaczonej z zarejestrowanego efektu endotermicznego.

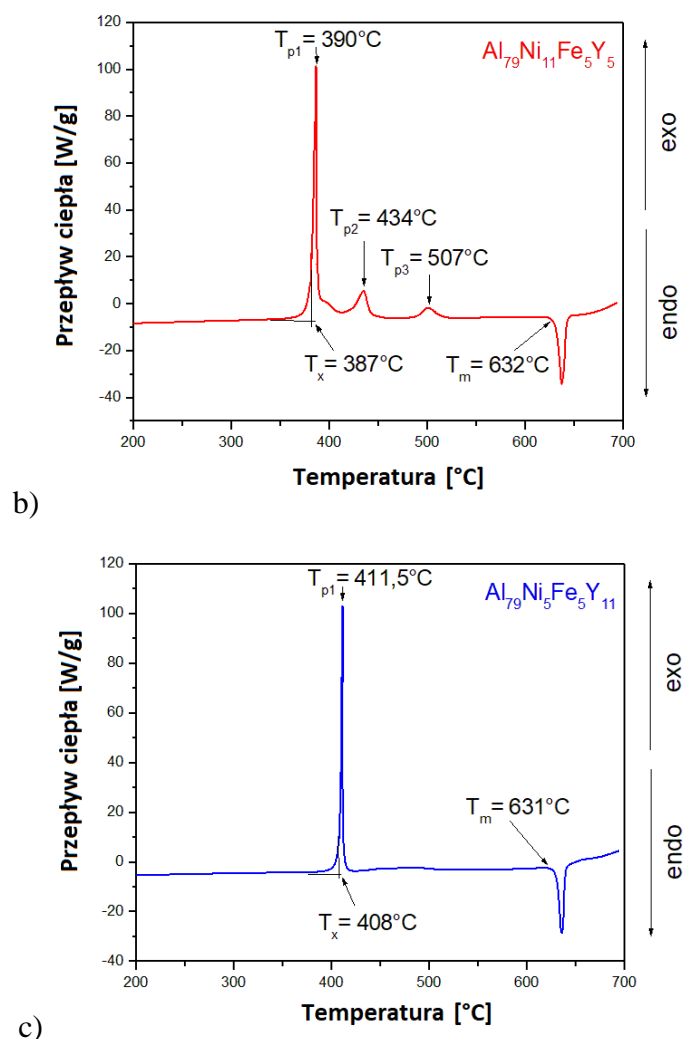
Podobny przebieg krzywej DSC, w porównaniu z taśmą Al₇₉Ni₁₁Fe₅Y₅, został przedstawiony w literaturze [283] dla stopu Al_{84,5}Ni_{5,5}Y₁₀ o strukturze amorficznej w postaci pręta odlewanego wysokociśnieniowo. W pracy [283] zarejestrowano trzy wyraźne, występujące po sobie efekty egzotermiczne oraz jeden efekt endotermiczny. W artykule wykazano, że piki egzotermiczne, odpowiadają krystalizacji struktury amorficznej, natomiast efekt endotermiczny związany jest z zeszkleniem. Ponadto, zdaniem autorów [283], faza ciekła występowała praktycznie w całej objętości stopu po pierwszym piku endotermicznym. Na podstawie krzywej DSC wyznaczono temperaturę zeszklenia (T_g), temperaturę początku krystalizacji (T_{x1}), temperaturę topnienia (T_m) oraz temperaturę likwidusu (T_l), które wynosiły odpowiednio: 207°C, 244°C, 617°C, 959°C [283]. Efekty egzotermiczne zarejestrowane dla stopu Al₇₉Ni₁₁Fe₅Y₅ występowały w wyższych temperaturach, co wynika z różnic składu chemicznego fazy amorficznej. Ponadto, na krzywej DSC dla stopu Al₇₉Ni₁₁Fe₅Y₅ zaobserwowano dodatkowe dwa efekty endotermiczne.



a)

Rysunek 79. Krzywe grzania DSC dla amorficznych stopów $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ oraz $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$ w postaci taśm w zakresie temperatur 200÷1000°C

Mechanizmy krystalizacji dla stopów $Al_{85}Ni_{10}Y_5$ oraz $Al_{85}Ni_5Fe_5Y_5$ opisano w pracy [74] na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich uzyskanych w warunkach in situ w zmiennych temperaturach oraz wyników termicznej analizy różnicowej (ang. *differential thermal analysis*, DTA). Podobnie jak dla stopów $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$ oraz $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_4$, na krzywych DTA zarejestrowano efekty egzotermiczne związane z krystalizacją fazy amorficznej. Na podstawie dyfraktogramów oceniono, że w stopie $Al_{85}Ni_{10}Y_5$ po uformowaniu fazy α -Al, krystalizuje faza $Al_{19}Ni_5Y_3$ w temperaturze 340°C. Temperatura 400°C została powiązana z krystalizacją fazy $Al_{15}Fe_9Y_2$, zarówno dla stopu $Al_{85}Ni_{10}Y_5$, jak i również $Al_{85}Ni_5Fe_5Y_5$. Według artykułu [74], ostatnim etapem jest krystalizacja faz $AlNiY$ i $Fe_{0,7}Ni_{1,3}Al_9$.

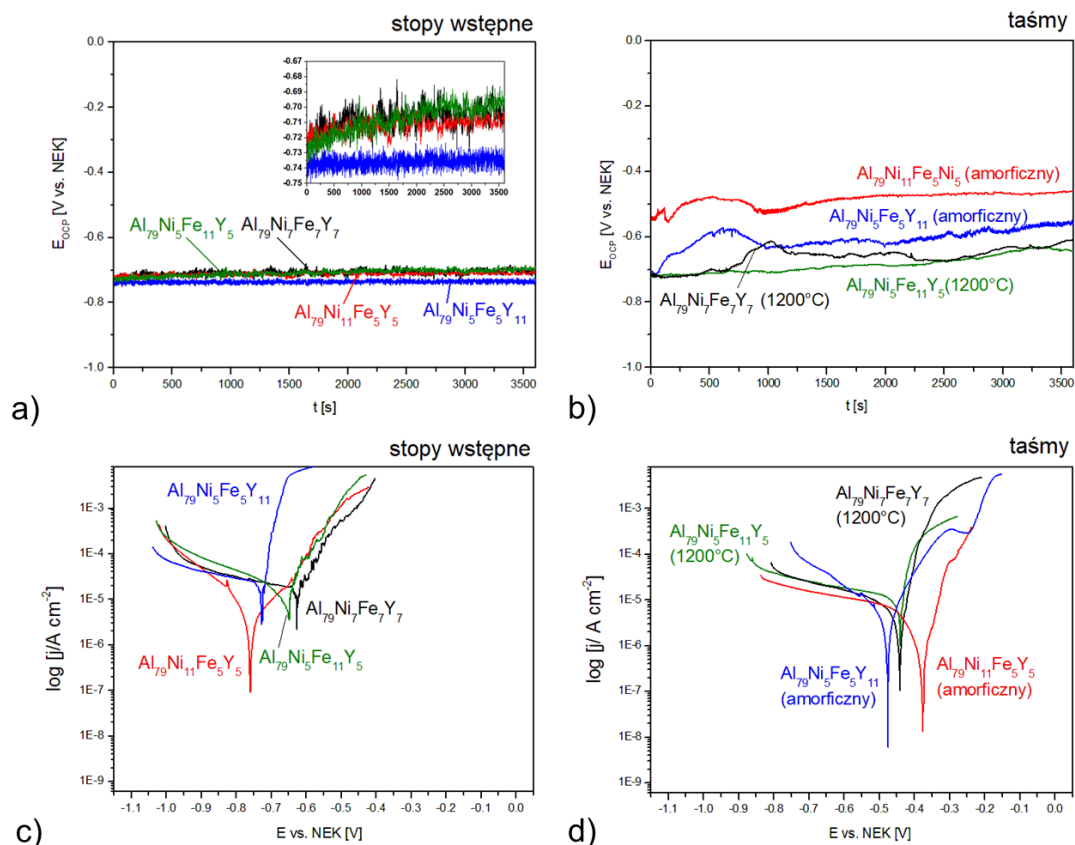


Rysunek 80. Krzywe grzania DSC dla amorficznych stopów $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ a) oraz $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$ b) w postaci taśm w zakresie temperatur oraz $200 \div 700^\circ C$

3.6.6. Badania elektrochemiczne odporności na korozję

Ocenę odporności korozyjnej stopów $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$, $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ w postaci wlewków i taśm przeprowadzono za pomocą badań elektrochemicznych w wodnym środowisku 3,5% roztworu chlorku sodu w temperaturze $25^\circ C$. Wyniki zmian potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu wraz z krzywymi polaryzacyjnymi przedstawiono na rysunku 81, natomiast wartości wyznaczonych parametrów korozyjnych przedstawiono w tabeli 19. Wartości potencjału obwodu otwartego uzyskane dla stopów wstępnych $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$, $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ były zbliżone w wyznaczonym

czasie. Wlewki stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ charakteryzował się nieznacznie mniejszymi wartościami E_{OCP} , co prawdopodobnie związane jest z większym udziałem atomowym itru, który negatywnie wpływa na odporność korozyjną w stopach na bazie aluminium [85]. Rozbieżność potencjałów obwodu otwartego zaobserwowano w przypadku próbek w postaci taśm. Wartości E_{OCP} skierowane w stronę wartości dodatnich zarejestrowano dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ odlewane z temperatury 1200°C o strukturze amorficznej. Zauważalna poprawa potencjału obwodu otwartego względem stopu wstępnego, była również widoczna dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ odlewane z temperatury 1400°C o nieuporządkowanej strukturze atomowej. W przypadku taśm stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ i $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ odlewanych z temperatury 1200°C , dla których nie stwierdzono struktury amorficznej, również zaobserwowano większe wartości E_{OCP} . Jednakże poprawa wartości potencjału obwodu otwartego względem stopów wstępnych nie była tak wyraźna, jak w przypadku stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$. Na podstawie krzywych polaryzacyjnych oraz wyznaczonych parametrów E_{corr} , R_p i j_{corr} , również widoczna była poprawa własności korozyjnych dla taśm wytwarzanych metodą melt-spinning. Potencjał korozyjny stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ w postaci wlewka wynosił $-0,729\text{ V}$, natomiast dla taśmy odlewanej z temperatury 1400°C o strukturze amorficznej nastąpiło przesunięcie E_{corr} w stronę wartości dodatnich ($-0,425\text{ V}$). W przypadku stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, uzyskano większą poprawę, ponieważ potencjał korozyjny stopu wstępnego wynosił $-0,761\text{ V}$, natomiast dla taśmy E_{corr} był równy $-0,37\text{ V}$. Dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ przesunięcie wartości potencjału korozyjnego w stronę wartości dodatnich pod wpływem zwiększenia szybkości chłodzenia wynosiło odpowiednio $0,217\text{ V}$ oraz $0,173\text{ V}$. Największy opór polaryzacyjny uzyskano dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, zarówno w postaci wlewka ($7\text{ k}\Omega\text{cm}^2$), jak i taśmy ($15,13\text{ k}\Omega\text{cm}^2$). Najmniejszą wartością R_p spośród stopów wstępnych charakteryzował się stop $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ ($0,54\text{ k}\Omega\text{cm}^2$), jednakże ten sam stop w postaci taśmy wykazał poprawę tego parametru ($2,69\text{ k}\Omega\text{cm}^2$). Dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ uzyskano najmniejszy opór polaryzacyjny spośród badanych taśm. Taśmy amorficzne $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ charakteryzowały się najmniejszymi gęstościami prądu korozyjnego, które wynosiły odpowiednio $1,2\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ oraz $2,91\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ponadto, stop $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ w postaci wlewka wykazywał największą wartość j_{corr} spośród wszystkich badanych stopów. Stop wstępny $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ charakteryzował się sześciokrotnie mniejszą gęstością prądu korozyjnego ($2,91\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$) w porównaniu ze stopami $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ ($17,54\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$) oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ ($16,61\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$) w postaci wlewków.



Rysunek 81. Zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu (a,b) oraz krzywe polaryzacyjne (c,d) dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ w postaci stopów wstępnych i taśm badanych w środowisku 3,5% wodnego roztworu NaCl w 25°C

Tabela 19. Wyniki badań elektrochemicznych w środowisku 3,5% wodnego roztworu NaCl dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$

Stop	Postać	E_{OCP} [V]	E_{corr} [V]	R_p [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
$\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$	Stop wstępny	$-0,742 \pm 0,04$	$-0,729 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,03$	$22,74 \pm 1,1$
	Taśma	$-0,559 \pm 0,03$	$-0,425 \pm 0,02$	$2,69 \pm 0,13$	$1,2 \pm 0,06$
$\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$	Stop wstępny	$-0,701 \pm 0,04$	$-0,657 \pm 0,02$	$1,65 \pm 0,08$	$17,54 \pm 0,88$
	Taśma	$-0,645 \pm 0,03$	$-0,44 \pm 0,02$	$1,27 \pm 0,06$	$11,34 \pm 0,57$
$\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$	Stop wstępny	$-0,708 \pm 0,04$	$-0,761 \pm 0,04$	$7 \pm 0,35$	$2,91 \pm 0,15$
	Taśma	$-0,46 \pm 0,02$	$-0,37 \pm 0,02$	$15,13 \pm 0,76$	$0,856 \pm 0,04$
$\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$	Stop wstępny	$-0,71 \pm 0,04$	$-0,618 \pm 0,03$	$1,7 \pm 0,09$	$16,61 \pm 0,83$
	Taśma	$-0,61 \pm 0,03$	$-0,445 \pm 0,02$	$2,8 \pm 0,14$	$4,94 \pm 0,25$

Na podstawie badań elektrochemicznych i wyznaczonych parametrów można stwierdzić, że stopy w postaci taśm charakteryzowały się większą odpornością na korozję w porównaniu ze stopami wstępnymi. Szczególną poprawę wykazały stopy o strukturze amorficznej $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ (odlewany z temperatury 1400°C) oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ (odlewany z temperatury 1200°C). Według literatury [83,84,284], zwiększona odporność korozyjna szkieł metalicznych wynika z jednorodnej struktury, która pozbawiona jest defektów takich jak granice ziarn, czy dyslokacje. W artykule [74] opisano wyniki badań korozyjnych przeprowadzonych w środowisku wodnego 3,5% roztworu chlorku sodu w 25°C dla stopów $\text{Al}_{85}(\text{Ni,Fe,Cu,Cr})_{10}\text{Y}_5$ w postaci taśm wytwarzanych metodą melt-spinning. Najbardziej korzystny potencjał korozyjny uzyskano dla stopu o strukturze amorficznej $\text{Al}_{85}(\text{Ni,Fe})_{10}\text{Y}_5$ ($-0,376\text{ V}$), który jest zbliżony do wartości E_{corr} dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w postaci taśmy. Jednakże, stop $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ charakteryzował się bardziej korzystnym oporem polaryzacyjnym i gęstością prądu korozyjnego, ponieważ dla stopu $\text{Al}_{85}(\text{Ni,Fe})_{10}\text{Y}_5$ R_p wynosił $3,73\text{ k}\Omega\text{cm}^2$, natomiast j_{corr} $2,12\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [74]. W artykule [285] przedstawiono wyniki badań elektrochemicznych przeprowadzonych w 0,1 molowym wodnym roztworze chlorku sodu dla stopów $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Y}_5$, $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Cr}_1\text{Y}_5$, $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Ti}_1\text{Y}_5$ w postaci taśm wytwarzanych metodą melt-spinning. Autorzy wykazali pozytywny wpływ zastosowania dodatku chromu i tytanu na odporność korozyjną stopu $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Y}_5$, między innymi ze względu na poprawę wartości E_{corr} . Potencjały korozyjne stopów $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Y}_5$ ($-0,473\pm 0,011\text{ V}$), $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Cr}_1\text{Y}_5$ ($-0,458\pm 0,008\text{ V}$), $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Ti}_1\text{Y}_5$ ($-0,446\pm 0,012\text{ V}$) były bardziej skierowane w stronę wartości ujemnych w porównaniu do stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w postaci taśm opisanych w niniejszej pracy [285].

3.7. Weryfikacja parametrów termodynamicznych wraz z dyskusją

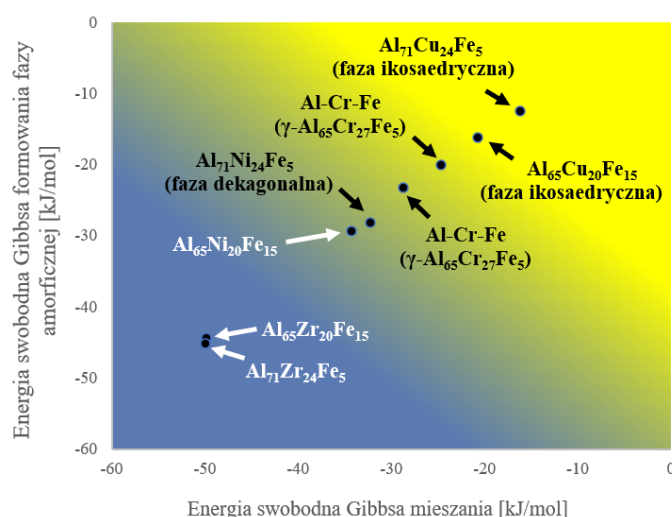
Dla zaproponowanych składów chemicznych $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Ni},\text{Zr},\text{Cr})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu},\text{Zr},\text{Cr},\text{Ni})_{24}\text{Fe}_5$, wyznaczono wartości parametrów związanych z entropią, entalpią i energią swobodną Gibbsa. Wyznaczone wielkości zostały przedstawione w tabeli 20. Ze względu na to, że entropia konfiguracyjna nie jest związana z wielkością promieni atomowych, lecz zależy od udziału dodatków stopowych, niezależnie od zastosowanych pierwiastków, wartość ΔS^{conf} była taka sama dla wszystkich składów stopów dla poszczególnych serii $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Ni},\text{Zr},\text{Cr})_{20}\text{Fe}_{15}$ (7,37 J/molK) oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu},\text{Zr},\text{Cr},\text{Ni})_{24}\text{Fe}_5$ (6,11 J/molK). W przypadku entropii niedopasowania, która uwzględnia wielkość atomów i jest jednym z najważniejszych parametrów określania GFA, nie zaobserwowano wyraźnej tendencji związanej z formowaniem faz o złożonej strukturze. Dla wszystkich stopów występowała taka sama tendencja obliczonych parametrów entalpii i energii swobodnej Gibbsa. Najbardziej skierowane w stronę wartości dodatnich parametry były charakterystyczne dla stopów zawierających fazy kwazikrystaliczne oraz będące aproksymantami faz kwazikrystalicznych (faza $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$). Najmniejsze wartości entalpii oraz energii swobodnej Gibbsa wykazały składy chemiczne o strukturze krystalicznej, wielofazowej: $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$. Rysunek 82 przedstawia mapę zależności energii Gibbsa ΔG^{mix} oraz ΔG^{amorf} . Na podstawie mapy, można zaobserwować, że punkty przecięcia wartości ΔG^{mix} oraz ΔG^{amorf} stopów, które charakteryzowały się strukturą krystaliczną przy zastosowaniu zwiększonej szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego tj. $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$, znajdowały się na zaznaczonym niebieskim obszarze. Dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ zidentyfikowano obecność fazy Al_2Zr , która zgodnie z danymi opisanymi w literaturze [216–218] stanowi międzymetaliczną fazę Lavesa. Według Dubois [40], fazy Lavesa można klasyfikować, jako fazy o złożonej strukturze faz międzymetalicznych. Jednakże charakteryzują się one mniejszym stopniem złożenia ze względu na występowanie tylko 12 atomów na komórkę elementarną. Stop $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ wytwarzany metodą HPDC również na podstawie badań strukturalnych wykazał strukturę krystaliczną, dlatego punkt przecięcia wartości energii swobodnej Gibbsa umiejscowiony jest w strefie przejściowej między kolorem niebieskim, a żółtym. Stop $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci płytki, na podstawie badań struktury, charakteryzował się występowaniem dekadonalnej fazy kwazikrystalicznej (D- $\text{Al}_{70,83}\text{Fe}_{9,83}\text{Ni}_{19,34}$). Punkt przecięcia ΔG^{mix} oraz ΔG^{amorf} , podobnie jak dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ znajdował się w strefie przejściowej, aczkolwiek wartości energii swobodnej Gibbsa były bardziej skierowane w stronę wartości

Katarzyna Młynarek-Żak

dotadnich. Punkty przecięcia ΔG^{mix} oraz ΔG^{amorf} dla stopów $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ zostały umieszczone w strefie oznaczonej kolorem żółtym. Te składy chemiczne charakteryzowały się największymi wartościami energii swobodnej Gibbsa oraz obecnością faz międzymetalicznych o złożonej strukturze.

Tabela 20. Wartości parametrów termodynamicznych: entropii konfiguracyjnej (ΔS^{conf}), entropii niedopasowania (ΔS^{mis}), entalpii mieszania (ΔH^{mix}), entalpii formowania struktury amorficznej (ΔH_{amorf}), energii swobodnej Gibbsa mieszania (ΔG^{mix}), energii swobodnej Gibbsa formowania struktury amorficznej (ΔG^{amorf}) dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Ni},\text{Zr},\text{Cr})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu},\text{Zr},\text{Cr},\text{Ni})_{24}\text{Fe}_5$

Stop	ΔS^{conf} [J/molK]	ΔS^{mis} [J/molK]	ΔH^{mix} [kJ/mol]	ΔH_{amorf} [kJ/mol]	ΔG^{mix} [kJ/mol]	ΔG^{amorf} [kJ/mol]
$\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$	7,37	0,74	-19,03	-13,57	-28,72	-23,26
$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$		0,68	-12,26	-7,65	-20,73	-16,12
$\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$		0,98	-40,25	-34,74	-49,86	-44,35
$\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$		0,79	-25,28	-20,27	-34,3	-29,29
$\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$	6,11	0,64	-16,88	-12,25	-24,68	-20,06
$\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$		0,48	-9,58	-5,9	-16,17	-12,5
$\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$		0,67	-42,18	-37,49	-49,91	-45,21
$\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$		0,7	-25,06	-20,95	-32,2	-28,09



Rysunek 82. Mapa zależności wyznaczonych energii swobodnych Gibbsa ΔG^{mix} i ΔG^{amorf} dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Ni},\text{Zr},\text{Cr})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu},\text{Zr},\text{Cr},\text{Ni})_{24}\text{Fe}_5$

Według danych literaturowych, fazy międzymetaliczne o złożonej strukturze zostały zidentyfikowane dla stopów, których entropia konfiguracyjna wynosiła $5,67 \div 6,47$ J/molK

[76,138,140,187–189]. Wartość ΔS^{conf} dla stopów $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ zawierała się w tym przedziale (6,11 J/molK), natomiast entropia konfiguracyjna dla serii $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Ni,Zr,Cr})_{20}\text{Fe}_{15}$ była większa, ponieważ wynosiła 7,37 J/molK. Należy zwrócić uwagę, że dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ o wartości ΔS^{conf} równej 6,11 J/molK nie zidentyfikowano SCAPs, podczas gdy stop $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ o większej entropii konfiguracyjnej charakteryzował się obecnością dekahedralnej fazy kwazikrystalicznej. Można zatem wnioskować, że entropia konfiguracyjna nie jest jedynym parametrem, który należy wziąć pod uwagę podczas projektowania stopów o złożonej strukturze faz międzymetalicznych. Ponadto, przedstawiona w publikacji [76] wartość energii swobodnej Gibbsa tworzenia roztworu stałego dla stopów wygrzewanych izotermicznie była najbardziej skierowana w kierunku wartości ujemnych dla stopu $\text{Al}_{71,5}\text{Ni}_{23,5}\text{Fe}_5$ o jednofazowej strukturze kwazikrystalicznej (-28,64 kJ/mol). Aczkolwiek, stop $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{15}$ pomimo większego parametru ΔG^{SS} w porównaniu z innymi stopami, również charakteryzował się jednofazową strukturą kwazikrystaliczną [76]. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Ni,Zr,Cr})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$, wykazano tendencję, że dla składów chemicznych o wartościach energii swobodnych Gibbsa skierowanych w stronę wartości dodatnich możliwe było uzyskanie faz o złożonej strukturze w tym kwazikryształów oraz aproksymantów kwazikryształów.

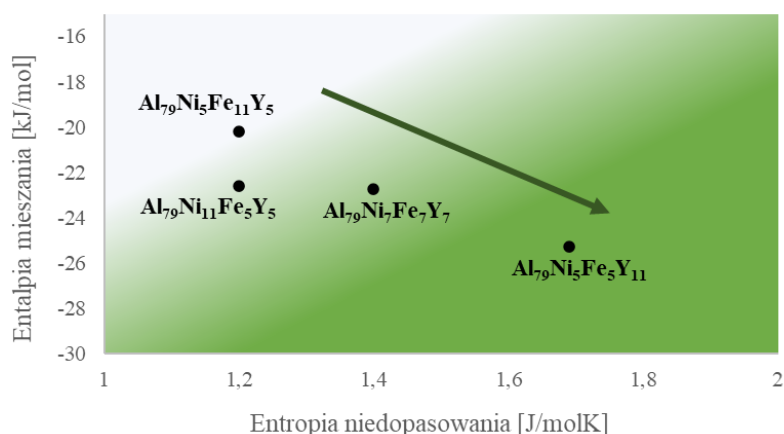
Parametry związane z entropią, entalpią i energią swobodną Gibbsa zostały również wyznaczone dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$. Wartości ΔS^{conf} , ΔS^{mis} , ΔH^{mix} , ΔH^{amorf} , ΔG^{mix} , ΔG^{amorf} zostały przedstawione w tabeli 21. Entropia konfiguracyjna dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ była równa 6,06 J/molK. Dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$, ze względu na inne udziały atomowe pierwiastków, ΔS^{conf} wynosiła 6,19 J/molK. Największą wartość entropii niedopasowania wyznaczono dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, dla którego zidentyfikowano strukturę amorficzną. Jednakże, wartość ΔS^{mis} dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, który również charakteryzował się strukturą amorficzną przy zastosowaniu temperatury odlewania 1200°C, była taka sama jak dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ o strukturze krystalicznej. Dla wszystkich parametrów związanych z entalpią oraz energią swobodną Gibbsa, zachowana była tendencja, według której najmniejsze wartości były charakterystyczne dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$. Największe wartości ΔH i ΔG wyznaczono dla $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$. Według danych opisanych w literaturze [69], stopy $\text{Al}_{86}\text{Y}_8\text{Ni}_6$ i $\text{Al}_{88}\text{Y}_3\text{Ce}_3\text{Ni}_6$ o strukturze amorficznej charakteryzowały się ujemnymi wartościami energii swobodnej Gibbsa, dlatego ich współczynnik GFA jest zbliżony. Na podstawie

przeprowadzonych badań, można potwierdzić, że warunek dotyczący najmniejszych wartości energii swobodnej Gibbsa, opisany w publikacji [69], został spełniony dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ ze względu na występowanie struktury amorficznej dla taśmy serii 1400°C . Opisane założenie w artykule [69] nie zostało potwierdzone w przypadku stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, dla którego uzyskano strukturę amorficzną stosując metodę MS. Uzyskane wartości entalpii oraz energii swobodnych były wyraźnie skierowane w stronę wartości dodatnich w porównaniu ze stopem $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$, dla którego zidentyfikowano strukturę nanokrystaliczną. Na rysunku 83 przedstawiono mapę zależności entropii niedopasowania oraz entalpii mieszania wyznaczonych dla badanych stopów. Można zaobserwować, że dla większych wartości entropii niedopasowania oraz ujemnych wartości entalpii mieszania występuje tendencja formowania struktury amorficznej. Dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ nie uzyskano struktury amorficznej, jednakże na podstawie wartości ΔS^{mis} oraz ΔH^{mix} można przypuszczać, że dostosowanie parametrów takich jak temperatura odlewania oraz szybkość chłodzenia ze stanu ciekłego mogłyby korzystnie wpłynąć na zeszklenie. W publikacjach [69,184], wywnioskowano również, że relatywnie większe wartości entropii konfiguracyjnej wskazują na dużą zdolność formowania szkieł metalicznych. Na podstawie obliczeń przeprowadzonych dla wszystkich badanych stopów, można zaobserwować, że największe wartości entropii konfiguracyjnej były charakterystyczne dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu},\text{Zr},\text{Cr},\text{Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$, a najmniejsze dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ (stop amorficzny), $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ (stop amorficzny). Na podstawie obliczonych wartości entropii konfiguracyjnej i entalpii mieszania, przedstawiono mapę zależności tych parametrów na rysunku 84. Na wykresie widoczne są również dane wyznaczone na podstawie wartości stopów amorficznych opisanych w literaturze [69,286,287]. Według mapy, można określić, że istnieje szeroki zakres entalpii mieszania, dla których została uzyskana struktura amorficzna. W przypadku stopów Al-V-Fe, Al-V-Cu, Al-Fe-V-Cu oraz Al-Fe-V-Nb wytwarzanych przez zastosowanie mechanicznej syntezy, parametr ΔH_{mix} był bardziej skierowany w stronę wartości dodatnich w porównaniu do stopów Al-Ni-Y, Al-Ni-Y-Ce oraz Al-Ni-Fe-Y odlewanych przez przedzenie ze stopu [69,286,287]. Wartości entropii konfiguracyjnej również były większe dla stopów wytwarzanych metodą MA [69,286,287]. Na podstawie danych przedstawionych na mapie [69,286,287], można wnioskować, podobnie jak autorzy publikacji [76], że oprócz optymalizacji parametrów termodynamicznych, istotne znaczenie ma również zastosowana technologia wytwarzania.

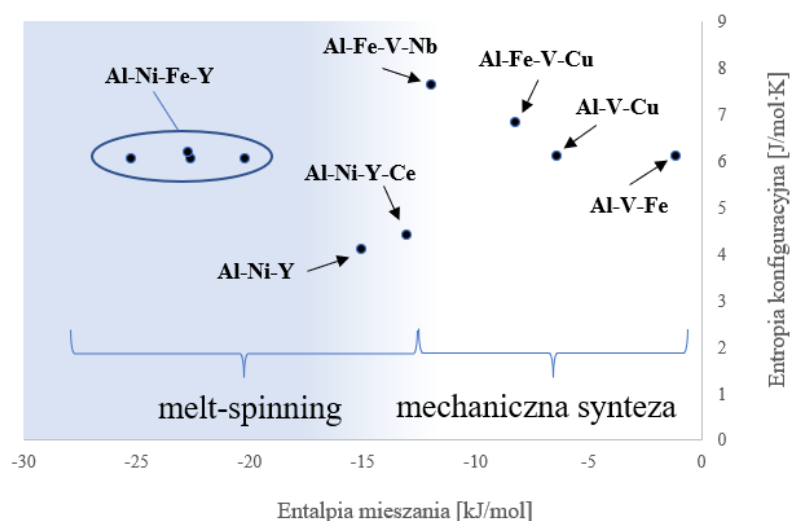
Katarzyna Młynarek-Żak

Tabela 21. Wartości parametrów termodynamicznych dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$

Stop	ΔS^{conf} [J/molK]	ΔS^{mis} [J/molK]	ΔH^{mix} [kJ/mol]	ΔH^{amorf} [kJ/mol]	ΔG^{mix} [kJ/mol]	ΔG^{amorf} [kJ/mol]
$\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$	6,06	1,69	-25,26	-21,81	-32	-28,54
$\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$		1,2	-20,2	-16,72	-26,94	-23,46
$\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$		1,2	-22,6	-19,16	-29,31	-25,87
$\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$	6,19	1,4	-22,74	-19,26	-29,61	-26,13



Rysunek 83. Mapa zależności entalpii mieszania i entropii niedopasowania dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$



Rysunek 84. Mapa zależności entalpii mieszania i entropii konfiguracyjnej wyznaczonych dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ oraz opisanych w literaturze [69,286,287], wytwarzanych z zastosowaniem metody melt-spinning i mechanicznej syntezy

Katarzyna Młynarek-Żak

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń oraz wyników badań struktury, ustalono wskaźniki minimalizacji i maksymalizacji parametrów termodynamicznych przedstawione w tabeli 22. Weryfikacja parametrów termodynamicznych pozwoliła stwierdzić, że w celu uzyskania struktury amorficznej w stopach na bazie aluminium należy dążyć do jak największej entropii niedopasowania oraz minimalizacji parametrów związanych z entalpią mieszania i formowania struktury amorficznej oraz energią swobodną Gibbsa mieszania i tworzenia struktury amorficznej. W celu zaprojektowania stopów aluminium o złożonej strukturze faz międzymetalicznych, w tym kwazikryształów oraz ich aproksymantów, należy dążyć do maksymalizacji parametrów: ΔH^{mix} , ΔH^{amorf} , ΔG^{mix} , ΔG^{amorf} . W przypadku entropii niedopasowania nie zaobserwowano tendencji, na podstawie której można przeprowadzić optymalizację.

Tabela 22. Wskaźniki minimalizacji (↓) i maksymalizacji (↑) parametrów termodynamicznych w zakresie uzyskania stopów aluminium o strukturze amorficznej oraz złożonych faz międzymetalicznych

Struktura	Parametry termodynamiczne				
	ΔS^{mis} [J/molK]	ΔH^{mix} [kJ/mol]	ΔH^{amorf} [kJ/mol]	ΔG^{mix} [kJ/mol]	ΔG^{amorf} [kJ/mol]
Amorficzna	↑	↓	↓	↓	↓
Kwazikrystaliczna	–	↑	↑	↑	↑

4. Wnioski

W oparciu o przeprowadzone badania oraz dyskusję, sformułowano następujące wnioski:

1. Fazy kwazikrystaliczne zidentyfikowano dla stopu w postaci wlewka i płytek $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ (I-AlCuFe) oraz płytek odlewanych wysokociśnieniowo do form miedzianych w przypadku stopów $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ (I-AlCuFe), $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$, (I- $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$), $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ (D- $\text{Al}_{70,83}\text{Fe}_{9,83}\text{Ni}_{19,34}$). Dla wszystkich stopów Al-Cr-Fe wykazano obecność fazy $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ o złożonej strukturze (SCAPs). Ponadto, dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci wlewka i płytki, zidentyfikowano fazę Al_2Zr , która stanowi fazę Lavesa, klasyfikowaną jako fazę międzymetaliczną o złożonej strukturze. Korzystny wpływ zastosowania zwiększonej szybkości chłodzenia na formowanie struktury kwazikrystalicznej zaobserwowano jedynie dla stopu $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$. Jednakże zidentyfikowana faza I- $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ była metastabilna.

2. Na podstawie przeprowadzonych badań elektrochemicznych wywnioskowano, że skład chemiczny stanowi główny czynnik decydujący o odporności korozyjnej. Spośród badanych stopów o strukturze kwazikrystalicznej, największą odpornością korozyjną charakteryzował się stop $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci płytki. Najlepszą odporność korozyjną spośród wszystkich badanych stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ stwierdzono dla krystalicznych stopów Al-Zr-Fe, charakteryzując je jako bardzo obiecującą grupę stopów na bazie aluminium. Równocześnie, wykazano pozytywny wpływ faz o złożonej strukturze na odporność korozyjną, ze względu na większy opór polaryzacyjny i mniejszą gęstość prądu korozyjnego dla stopów $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ wytworzonych w postaci płytek zawierających fazy kwazikrystaliczne.

3. Na podstawie badań EIS dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ stwierdzono, że warstwa pasywna powstała na powierzchni stopu z dodatkiem chromu była szczelna. W przypadku stopu $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ opór polaryzacyjny był znacznie większy od oporu elektrolitu, co również potwierdza dobrą odporność korozyjną. Na podstawie obrazów mikroskopowych, ustalono, że dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ występowały odmienne mechanizmy korozji. W przypadku stopu wstępnego $\text{Al}_{65}\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{15}$ występowała korozja wżerowa, ze względu na występowanie lokalnych, punktowych śladów na powierzchni stopu. Mechanizm korozji w stopie $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$ w postaci płytki miał charakter selektywny. Na podstawie wyników badań SKPFM, również stwierdzono korzystny wpływ faz o złożonej strukturze na odporność

korozyjną. Stwierdzono, że potencjał skierowany w stronę wartości dodatnich dla fazy $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ (SCAPs) wynika ze złożonej strukturalnie budowy atomowej.

4. Spośród badanych stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$, największą średnią twardością charakteryzowały się stopy z dodatkiem chromu oraz niklu, natomiast najmniejszą z cyrkonem oraz miedzią. Stwierdzono korzystny wpływ fazy dekadagonalnej w stopie $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ w postaci płytki na zwiększenie średniej twardości w porównaniu ze stopem wstępnym o strukturze krystalicznej.

5. Na podstawie badań własności tribologicznych, stwierdzono, że najgorszą odpornością na zużycie ścierne charakteryzowały się stopy typu Al-Zr-Fe, aczkolwiek faza Lavesa Al_2Zr prawdopodobnie przyczyniła się do obniżenia współczynnika tarcia w stopie $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$. Stopy wstępne o złożonej strukturze faz międzymetalicznych ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$) wykazały własności tribologiczne zbliżone do stopów jednofazowych typu CMAs opisanych w literaturze. Dobrą odpornością na ścieranie charakteryzował się również stop wstępny $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ ze względu na mały współczynnik tarcia oraz morfologię śladu wytarcia charakteryzującą się niedużym oraz równomiernym zużyciem.

6. Uzyskanie struktury amorficznej jest możliwe dla czteroskładnikowych stopów na bazie aluminium o udziale poniżej 80 at.% Al. Ustalono, że istotne znaczenie dla uzyskania amorfizacji w stopach Al-Ni-Fe-Y metodą melt-spinning pełni temperatura odlewania. Strukturę amorficzną dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ uzyskano przy zastosowaniu temperatury odlewania 1400°C , natomiast dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ przy 1200°C . Stop $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ oraz $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ w postaci taśm charakteryzowały się strukturą nanokrystaliczną.

7. Stopy $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ w postaci taśm o strukturze amorficznej, charakteryzowały się najlepszą odpornością korozyjną w porównaniu do taśm nanokrystalicznych $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ i $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ oraz stopów wstępnych o strukturze krystalicznej. Na podstawie otrzymanych parametrów elektrochemicznych, wykazano korzystny wpływ nieuporządkowanej struktury atomowej na odporność korozyjną.

8. Na podstawie obliczeń termodynamicznych dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ stwierdzono tendencję formowania faz o złożonej strukturze dla wartości energii swobodnych Gibbsa mieszania ($-32,2 \div -16,17$ kJ/mol) oraz formowania struktury amorficznej ($-28,09 \div -12,5$ kJ/mol) skierowanych w stronę wartości dodatnich. Dla

Katarzyna Młynarek-Żak

stopów Al-Ni-Fe-Y o najbardziej dodatnich wartościach entropii niedopasowania (1,69 J/molK) wraz z ujemną entalpią (-25,26 kJ/mol) stwierdzono możliwość występowania struktury amorficznej przy zastosowaniu odpowiedniej temperatury odlewania w metodzie melt-spinning. Ponadto, określono, że istnieje szeroki zakres entalpii mieszania, dla których można uzyskać strukturę amorficzną.

Literatura

- [1] M. Kaczorowski, A. Krzyńska, *Konstrukcyjne materiały metalowe, ceramiczne i kompozytowe*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2008.
- [2] D.D.L. Chung, *Applied Materials Science: Applications of Engineering Materials in Structural, Electronics, Thermal, and Other Industries*, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [3] F. Nturanabo, L. Masu, J. Baptist Kirabira, *Novel Applications of Aluminium Metal Matrix Composites* in: Aluminium Alloys and Composites, in: IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86225>.
- [4] A. Inoue, H. Kimura, *Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nanoquasicrystalline alloys in aluminum-based system*, J. Light Met. 1 (2001) 31–41. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(00\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(00)00004-3).
- [5] A. Inoue, H. Kimura, *High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles*, Mater. Sci. Eng. A. 286 (2000) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00656-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00656-0).
- [6] C. Suryanarayana, *Structure and properties of nanocrystalline materials*, Bull. Mater. Sci. 17 (1994) 307–346. <https://doi.org/10.1007/BF02745220>.
- [7] M.S. El-Eskandarany, *1- Introduction* in: Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials. Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy, in: William Andrew Inc., 2015: pp. 1–12. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7752-5.00001-2>.
- [8] E.J. Lavernia, T.S. Srivatsan, *The rapid solidification processing of materials: Science, principles, technology, advances, and applications*, J. Mater. Sci. 45 (2010) 287–325. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3995-5>.
- [9] E.J. Lavernia, J.D. Ayers, T.S. Srivatsan, *Rapid solidification processing with specific application to aluminium alloys*, Int. Mater. Rev. 37 (1992) 1–44. <https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.1>.
- [10] M. Galano, F. Audebert, *Novel Al based nanoquasicrystalline alloys*, Prog. Mater. Sci. 123 (2022) 100831. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100831>.
- [11] <https://www.sciencedirect.com/> dostęp: 14.02.2023.
- [12] <https://www.scopus.com/> dostęp: 14.02.2023.
- [13] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, F. Rizzolio, *The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine, Molecules*. 25 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>.
- [14] H.J. Guentherodt, *Introduction to rapidly solidified materials in: Rapidly Quenched*

- Metals*, Proceedings of the Fifth International Conference, in: 1985: pp. 1591–1598.
- [15] W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, *Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys*, *Nature*. 187 (1960) 869–870. <https://doi.org/10.1038/187869b0>.
- [16] Y. He, S.J. Poon, G.J. Shiflet, *Synthesis and Properties of Metallic Glasses that Contain Aluminum*, *Science* 241 (1988) 1640–1642. <https://doi.org/10.1126/science.241.4873.1640>.
- [17] A. Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, *Acta Mater.* 48 (2000) 279–306. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6).
- [18] F.Q. Guo, S.J. Poon, G.J. Shiflet, *Investigation of glass formability in Al-based multinary alloys*, *Scr. Mater.* 43 (2000) 1089–1095. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00540-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00540-6).
- [19] X. Liang, C. Fan, J. Fu, Z. Liu, Z. Zhang, S. Ren, W. Ruan, H. Shi, *Improve the Forming Ability of Al-Based Metallic Glass Under Ultrasonic Vibration at Room Temperature*, *Front. Mater.* 8 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.746955>.
- [20] J. Chojnacki, *Metalografia strukturalna*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1966.
- [21] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1951–1953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.1951>.
- [22] M.R. Surowiec, *Kwazikryształy*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 2017.
- [23] W. Wolf, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, *Designing new quasicrystalline compositions in Al-based alloys*, *J. Alloys Compd.* 823 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153765>.
- [24] L.A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Gliwice- Warszawa, 2002.
- [25] I. Polmear, D. StJohn, J.F. Nie, M. Qian, *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals: Fifth Ed.*, Editors, 2017.
- [26] M.L.C.M. Henckens, P.P.J. Driessen, E. Worrell, *Metal scarcity and sustainability, analyzing the necessity to reduce the extraction of scarce metals*, *Resour. Conserv. Recycl.* 93 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.09.012>.
- [27] F. Krausmann, S. Gingrich, N. Eisenmenger, K.H. Erb, H. Haberl, M. Fischer-Kowalski, *Growth in global materials use, GDP and population during the 20th century*, *Ecol. Econ.* 68 (2009) 2696–2705. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.05.007>.
- [28] European Commission, *Towards recycling indicators based on EU flows and raw materials system analysis data: supporting the EU-28 raw materials and circular*

- economy policies through RMIS*, 2018. <https://doi.org/10.2760/092885>.
- [29] European Commission, *Sustainability aspects of bauxite and aluminium: climate change, environmental, socio-economic and circular economy considerations*, 2021. <https://doi.org/10.2760/702356>.
- [30] N.S. Ermolaeva, M.B.G. Castro, P. V. Kandachar, *Materials selection for an automotive structure by integrating structural optimization with environmental impact assessment*, *Mater. Des.* 25 (2004) 689–698. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.02.021>.
- [31] C.H. Caceres, *Economical and Environmental Factors in Light Alloys Automotive Applications*, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 38 (2007) 1649–1662. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9156-z>.
- [32] A. Mercik, S. Mercik, *Słownik pierwiastków chemicznych*, R.A.F. Scriba, Racibórz, 1994.
- [33] A.C. Alfrey, *Aluminum*, *Adv. Clin. Chem.* 23 (1983) 69–91. [https://doi.org/10.1016/S0065-2423\(08\)60398-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2423(08)60398-4).
- [34] K. Przybyłowicz, *Metaloznawstwo*, Wydanie szóste zmienione, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1999.
- [35] Y. Li, A. Hu, Y. Fu, S. Liu, W. Shen, H. Hu, X. Nie, *Al Alloys and Casting Processes for Induction Motor Applications in Battery-Powered Electric Vehicles: A Review*, *Metals* (Basel). 12 (2022) 1–25. <https://doi.org/10.3390/met12020216>.
- [36] A. Inoue, *Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems*, *Prog. Mater. Sci.* 43 (1998) 365–520. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00005-X).
- [37] A. Inoue, F. Kong, S. Zhu, C.T. Liu, F. Al-Marzouki, *Development and Applications of Highly Functional Al-based Materials by Use of Metastable Phases*, *Mater. Res.* 18 (2015) 1414–1425. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.058815>.
- [38] A. Inoue, K. Ohtera, T. Masumoto, *New Amorphous Al-Y, Al-La and Al-Ce alloys Prepared by Melt Spinning*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L736–L739. <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L736>.
- [39] J.M. Dubois, *Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys*, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6760–6777. <https://doi.org/10.1039/c2cs35110b>.
- [40] J.M. Dubois, E. Belin-Ferré, *Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [41] J.M. Dubois, P. Brunet, W. Costin, A. Merstallinger, *Friction and fretting on quasicrystals under vacuum*, *J. Non. Cryst. Solids.* 334–335 (2004) 475–480. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2003.12.027>.

- [42] J.M. Dubois, *An introduction to complex metallic alloys and to the CMA network of excellence*, in: E. Belin-Ferré (Ed.), *Basics of Thermodynamics and Phase Transitions in Complex Intermetallics*, World Scientific, Singapore, 2008: pp. 1–29.
- [43] F.E. Luborsky, *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London, 1984. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-11033-4.50001-4>.
- [44] A.M. Glezer, N.A. Shurygina, *Amorphous-Nanocrystalline Alloys*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2018.
- [45] C. Tang, H. Zhou, *Thermodynamics and the Glass Forming Ability of Alloys, Thermodynamics*, in: *Phys. Chem. Aqueous Syst.*, IntechOpen, 2011. <https://doi.org/10.5772/20803>.
- [46] Y. Shen, J.H. Perepezko, *Al-based amorphous alloys: Glass-forming ability, crystallization behavior and effects of minor alloying additions*, *J. Alloys Compd.* 707 (2017) 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.079>.
- [47] K. Saksl, P. Jóvári, H. Franz, *Atomic structure of Al₈₈Y₇Fe₅ metallic glass*, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 1–8. <https://doi.org/10.1063/1.1914955>.
- [48] M. Blank-Bewersdorff, *Crystallization behaviour of Al₈₆Ni₁₀Zr₄ and Al₈₆Fe₁₀Zr₄ metallic glasses*, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 1225–1227. <https://doi.org/10.1007/BF00727912>.
- [49] Q. Li, E. Johnson, M.B. Madsen, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen, *Crystallization of Al-based metallic glasses. Structural aspects*, *Philos. Mag. B.* 66 (1992) 427–442. <https://doi.org/10.1080/13642819208220112>.
- [50] M.C. Gao, R.E. Hackenberg, G.J. Shiflet, *Deformation-Induced Nanocrystal Precipitation in Al-Base Metallic Glasses*, *Mater. Trans.* 42 (2001) 1741–1747. <https://doi.org/10.2320/matertrans.42.1741>.
- [51] Y.H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto, *Increase in Mechanical Strength of Al-Y-Ni Amorphous Alloys by Dispersion of Nanoscale fcc-Al Particles*, *Mater. Trans. JIM.* 32 (1991) 331–338. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.331>.
- [52] A. Inoue, Y. Horio, T. Masumoto, *New Amorphous Al-Ni-Fe and Al-Ni-Co Alloys*, *Mater. Trans. JIM.* 34 (1993) 85–88. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.85>.
- [53] X.Y. Jiang, Z.C. Zhong, A.L. Greer, *Particle-size effects in primary crystallization of amorphous Al-Ni-Y alloys*, *Mater. Sci. Eng. A.* 226–228 (1997) 789–793. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10732-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10732-2).
- [54] Y. He, G.J. Shiflet, S.J. Poon, *Synthesis and properties of aluminum-based metallic glasses containing rare earths*, *J. Alloys Compd.* 207–208 (1994) 349–354. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90238-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90238-0).
- [55] Y. He, G.M. Dougherty, G.J. Shiflet, S.J. Poon, *Unique metallic glass formability and*

- ultra-high tensile strength in Al-Ni-Fe-Gd alloys*, Acta Metall. Mater. 41 (1993) 337–343. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(93\)90064-Y](https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90064-Y).
- [56] M. Yan, J.Q. Wang, C. Kong, G.B. Schaffer, M. Qian, *Micrometer-sized quasicrystals in the Al₈₅Ni₅Y₆Co₂Fe₂ metallic glass: A TEM study and a brief discussion on the formability of quasicrystals in bulk and marginal glass-forming alloys*, J. Mater. Res. 27 (2012) 2131–2139. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.140>.
- [57] A. Inoue, K. Ohtera, A.P. Tsai, T. Masumoto, *Aluminum-Based Amorphous Alloys with Tensile Strength above 980 MPa (100 kg/mm²)*, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L479–L482. <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L479>.
- [58] T. Czeppe, *Szklá metaliczne na osnowie niklu, własności fazy amorficznej i amorficzno-mikrokrystalicznej*, Polska Akademia Nauk- Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego, Kraków, 2011.
- [59] L. Xia, S.S. Fang, Q. Wang, Y.D. Dong, C.T. Liu, *Thermodynamic modeling of glass formation in metallic glasses*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2198830>.
- [60] T. Egami, *Atomistic mechanism of bulk metallic glass formation*, J. Non. Cryst. Solids. 317 (2003) 30–33. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)02003-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)02003-3).
- [61] R. Babilas, M. Spilka, K. Młynarek, W. Łoński, D. Łukowiec, A. Radoń, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, *Glass-forming ability and corrosion resistance of Al₈₈Y_{8-x}Fe_{4+x} (x= 0, 1, 2 at.%) alloys*, Materials (Basel). 14 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma14071581>.
- [62] J.C. Foley, J.H. Perepezko, *The devitrification of Al-Y-Fe amorphous alloys*, J. Non. Cryst. Solids. 205–207 (1996) 559–562. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00275-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00275-X).
- [63] K.K. Sahu, N.A. Mauro, L. Longstreth-Spoor, D. Saha, Z. Nussinov, M.K. Miller, K.F. Kelton, *Phase separation mediated devitrification of Al₈₈Y₇Fe₅ glasses*, Acta Mater. 58 (2010) 4199–4206. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.011>.
- [64] M. Gao, J.H. Perepezko, *Flash DSC determination of the delay time for primary crystallization and minor alloying effect in marginal Al-based metallic glasses*, Thermochim. Acta. 677 (2019) 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.12.019>.
- [65] X.Z. Xiong, J.J. Yi, L.T. Kong, Z. Jiang, Y.Y. Huang, J.F. Li, *The atomic packing structure of Al(TM)-Y metallic glasses*, Intermetallics. 111 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106505>.
- [66] Y. Shen, J.H. Perepezko, *The effect of minor addition of insoluble elements on transformation kinetics in amorphous Al alloys*, J. Alloys Compd. 643 (2015) S260–S264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.276>.

- [67] K.S. Bondi, A.K. Gangopadhyay, Z. Marine, T.H. Kim, A. Mukhopadhyay, A.I. Goldman, W.E. Buhro, K.F. Kelton, *Effects of microalloying with 3d transition metals on glass formation in AlYFe alloys*, J. Non. Cryst. Solids. 353 (2007) 4723–4731. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.063>.
- [68] A. Sadoc, M. Sabra, O. Proux, J.L. Hazemann, K.S. Bondi, K.F. Kelton, *Zr and Hf microalloying in an Al-Y-Fe amorphous alloy. Relation between local structure and glass-forming ability*, Philos. Mag. 88 (2008) 2569–2582. <https://doi.org/10.1080/14786430802385286>.
- [69] J. Shi, C. Cui, L. Zhao, J. Ding, S. Cui, S. Liu, Y. Sun, *Thermodynamic calculation and thermal stability of Al-Y-Ce-Ni metallic glass*, Mater. Res. Express. 5 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaaaf1>.
- [70] F.G. Cuevas, S. Lozano-Perez, R.M. Aranda, F. Ternero, *Crystallisation of amorphous Al-Y-Ni-(Cu) alloys*, J. Non. Cryst. Solids. 512 (2019) 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.013>.
- [71] M.D.H. Lay, A.J. Hill, P.G. Saksida, M.A. Gibson, T.J. Bastow, *^{27}Al NMR measurement of fcc Al configurations in as-quenched $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{11}\text{Y}_4$ metallic glass and crystallization kinetics of Al nanocrystals*, Acta Mater. 60 (2012) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.09.007>.
- [72] R. Babilas, K. Młynarek-Żak, W. Łoński, D. Łukowiec, M. Lis, M. Kądziołka-Gaweł, T. Warski, A. Radoń, *Influence of Fe, Cr, and Cu addition on the microstructure, hardness, and anticorrosion properties of Al-Ni-Y alloys*, Arch. Civ. Mech. Eng. 22 (2022) 1–15. <https://doi.org/10.1007/s43452-022-00404-w>.
- [73] A. Kuball, M. Stolpe, R. Busch, *Crystallization behavior of the $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Y}_6$ metallic glass forming alloy upon rapid cooling*, J. Alloys Compd. 737 (2018) 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.044>.
- [74] R. Babilas, K. Młynarek-Żak, W. Łoński, D. Łukowiec, T. Warski, A. Radoń, *Study of crystallization mechanism of Al-based amorphous alloys by in-situ high temperature X-ray diffraction method*, Sci. Rep. 12 (2022) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09640-9>.
- [75] K. Młynarek, T. Czeppe, R. Babilas, *Structural characterization of rapidly solidified $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ alloy*, Arch. Foundry Eng. 21 (2021) 90–95. <https://doi.org/10.24425/afe.2021.138670>.
- [76] R. Babilas, K. Młynarek, W. Łoński, M. Lis, D. Łukowiec, M. Kądziołka-Gaweł, T. Warski, A. Radoń, *Analysis of thermodynamic parameters for designing quasicrystalline Al-Ni-Fe alloys with enhanced corrosion resistance*, J. Alloys Compd. 868 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159241>.
- [77] O.V. Sukhova, V.A. Polonsky, K.V. Ustinova, *Structure Formation and Corrosion*

- Behaviour of Quasicrystalline Al-Ni-Fe Alloys*, Phys. Chem. Solidstate. 18 (2017) 222–227. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.2.222-227>.
- [78] C.A.D. Rodrigues, D.R. Leiva, K.R. Cardoso, C.S. Kiminami, W.J.B. Filho, *Consolidation of Partially Amorphous Al-Fe-Zr Alloys*, J. Metastable Nanocrystalline Mater. 13 (2002) 33–38. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jmm.13.33>.
- [79] Y. Ouyang, L. Wang, H. Chen, X. Cheng, X. Zhong, Y. Feng, *The formation and crystallization of amorphous Al₆₅Fe₂₀Zr₁₅*, J. Non. Cryst. Solids. 354 (2008) 5555–5558. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.099>.
- [80] J. Adamczyk, *Metaloznawstwo teoretyczne. Część 1. Struktura metali i stopów*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999.
- [81] H. Jiang, T. Shang, H. Xian, B. Sun, Q. Zhang, Q. Yu, H. Bai, L. Gu, W. Wang, *Structures and Functional Properties of Amorphous Alloys*, Small Struct. 2 (2021) 1–39. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000057>.
- [82] A. Chrobak, B. Kotur, T. Mika, G. Haneczok, *Effect of Gd and Fe doping on magnetic properties of Al₈₇Y₅Ni₈ amorphous alloy*, J. Magn. Mater. 321 (2009) 2767–2771. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.04.005>.
- [83] L.M. Zhang, S.D. Zhang, A.L. Ma, H.X. Hu, Y.G. Zheng, B.J. Yang, J.Q. Wang, *Thermally induced structure evolution on the corrosion behavior of Al-Ni-Y amorphous alloys*, Corros. Sci. 144 (2018) 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.046>.
- [84] A. Inoue, *Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties*, Mater. Sci. Eng. A. 304–306 (2001) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01551-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01551-3).
- [85] K. Młynarek-Żak, A. Wierzbicka-Miernik, M. Kądziołka-Gaweł, T. Czeppe, A. Radoń, R. Babilas, *Electrochemical characterization of rapidly solidified Al-(Cr, Cu, Ni, Y, Zr)-Fe alloys*, Electrochim. Acta. 409 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139836>.
- [86] R. Jindal, V.S. Raja, M.A. Gibson, M.J. Styles, T.J. Bastow, C.R. Hutchinson, *Effect of annealing below the crystallization temperature on the corrosion behavior of Al-Ni-Y metallic glasses*, Corros. Sci. 84 (2014) 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.015>.
- [87] S. Zhang, K. Chong, Z. Zhang, Y. Gao, D. Wu, G. Zhao, Y. Zou, *Crystallization behavior and corrosion resistance of Al₈₆Ni₁₀Zr₄ amorphous alloy under different annealing treatment conditions*, J. Non. Cryst. Solids. 593 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121775>.
- [88] A. Inoue, *Chapter 161 Amorphous, quasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al- and Mg-based systems* in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,

- in: Elsevier, 1997: pp. 83–219. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(97\)24006-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(97)24006-7).
- [89] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Ductile Al-Ni-Zr amorphous alloys with high mechanical strength*, J. Mater. Sci. Lett. 7 (1988) 805–807. <https://doi.org/10.1007/BF00723766>.
- [90] Q. Wang, P. Han, S. Yin, W.J. Niu, L. Zhai, X. Li, X. Mao, Y. Han, *Current Research Status on Cold Sprayed Amorphous Alloy Coatings: A Review*, Coatings. 11 (2021) 1–21. <https://doi.org/10.3390/coatings11020206>.
- [91] D. Lahiri, P.K. Gill, S. Scudino, C. Zhang, V. Singh, J. Karthikeyan, N. Munroe, S. Seal, A. Agarwal, *Cold sprayed aluminum based glassy coating: Synthesis, wear and corrosion properties*, Surf. Coatings Technol. 232 (2013) 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.049>.
- [92] J. Henao, A. Concustell, I. G.Cano, S. Dosta, N. Cinca, J.M. Guilemany, T. Suhonen, *Novel Al-based metallic glass coatings by Cold Gas Spray*, Mater. Des. 94 (2016) 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.040>.
- [93] H. Kakiuchi, A. Inoue, M. Onuki, Y. Takano, T. Yamaguchi, *Application of Zr-Based Bulk Glassy Alloys to Golf Clubs*, Mater. Trans. 42 (2001) 678–681. <https://doi.org/10.2320/matertrans.42.678>.
- [94] N. Nishiyama, K. Amiya, A. Inoue, *Novel applications of bulk metallic glass for industrial products*, J. Non. Cryst. Solids. 353 (2007) 3615–3621. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.170>.
- [95] <https://metglas.com/> dostęp: 14.02.2023.
- [96] C. Suryanarayana, A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*, CRC Press, Taylor and Francis Group, New York, 2011.
- [97] K. Gao, X.G. Zhu, L. Chen, W.H. Li, X. Xu, B.T. Pan, W.R. Li, W.H. Zhou, L. Li, W. Huang, Y. Li, *Recent development in the application of bulk metallic glasses*, J. Mater. Sci. Technol. 131 (2022) 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.028>.
- [98] C. Rapetto, M. Leoncini, *Magmaris: a new generation metallic sirolimus-eluting fully bioresorbable scaffold: present status and future perspectives*, J. Thorac. Dis. 9 (2017) S903–S913. <https://doi.org/10.21037/jtd.2017.06.34>.
- [99] S.Y. Kim, G.Y. Lee, G.H. Park, H.A. Kim, A.Y. Lee, S. Scudino, K.G. Prashanth, D.H. Kim, J. Eckert, M.H. Lee, *High strength nanostructured Al-based alloys through optimized processing of rapidly quenched amorphous precursors*, Sci. Rep. 8 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19337-7>.
- [100] H. Gleiter, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*, Acta Mater. 48 (2000) 1–29. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2).

- [101] L. Battezzati, S. Pozzovivo, P. Rizzi, *Nanocrystalline Aluminum Alloys* in: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Edited by H.S.Nalwa, in: J. Nanosci. Nanotechnol., 2004: pp. 341–364.
- [102] M. Jurczyk, J. Jakubowicz, *Bionanomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2008.
- [103] I.J. Polmear, *Light alloys: From traditional alloys to nanocrystals*, Butterworth-Heinemann, Kidlington, 2005. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6371-7.X5000-2>.
- [104] B. Movahedi, *Introductory Chapter: Nanocrystalline Materials*, in: IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90255>.
- [105] A.K. Kushwaha, M. John, M. Misra, P.L. Menezes, *Nanocrystalline Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications*, Crystals. 11 (2021) 1–31. <https://doi.org/10.3390/cryst11111317>.
- [106] Z.C. Zhong, X.Y. Jiang, A.L. Greer, *Nanocrystallization in Al-based amorphous alloys*, Philos. Mag. Part B. 76 (1997) 505–510. <https://doi.org/10.1080/01418639708241116>.
- [107] B. Cantor, *Novel Nanocrystalline Alloys and Magnetic Nanomaterials*, CRC Press, Boca Raton, 2005. <https://doi.org/10.1201/9781420033816>.
- [108] S. Laurent, C. Henoumont, D. Stanicki, S. Boutry, E. Lipani, S. Belaid, R.N. Muller, L. Vander Elst, *Magnetic Properties*, in: MRI Contrast Agents. From Mol. to Part., Springer, Singapore, 2022: pp. 2329–2339. https://doi.org/10.1007/978-981-10-2529-7_2.
- [109] V. Akujärvi, T. Cedell, O. Gutnichenko, M. Jaskari, M. Andersson, *Evolution of magnetic properties during tempering*, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 119 (2022) 2329–2339. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08464-7>.
- [110] L.F. Kiss, D. Kaptás, J. Balogh, L. Bujdosó, T. Kemény, L. Vincze, J. Gubicza, *Rigid magnetic foam-like behavior in ball-milled FeAl*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 70 (2004) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.012408>.
- [111] V. Bėčytė, K. Mažeika, R. Juškėnas, *Study of the iron atom clustering in mechanically alloyed Al-rich Fe-Al mixture*, Lith. J. Phys. 54 (2014) 199–203. <https://doi.org/10.3952/physics.v54i3.2960>.
- [112] J. Esquivel, H.A. Murdoch, K.A. Darling, R.K. Gupta, *Excellent corrosion resistance and hardness in Al alloys by extended solid solubility and nanocrystalline structure*, Mater. Res. Lett. 6 (2018) 79–83. <https://doi.org/10.1080/21663831.2017.1396262>.
- [113] M. Takagi, H. Ohta, T. Imura, Y. Kawamura, A. Inoue, *Wear properties of nanocrystalline aluminum alloys and their composites*, Scr. Mater. 44 (2001) 2145–2148. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00766-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00766-7).

- [114] <https://www.nanoal.com/> dostęp: 26.10.2022.
- [115] L. Ďuriška, I. Černíčková, P. Priputen, M. Palcut, *Aqueous Corrosion of Aluminum-Transition Metal Alloys Composed of Structurally Complex Phases: A Review*, Materials (Basel). 14 (2021) 1–28. <https://doi.org/10.3390/ma14185418>.
- [116] E. Ura-Binczyk, A. Beni, M. Lewandowska, P. Schmutz, *Passive oxide film characterisation on Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in neutral to alkaline electrolytes by photo- and electrochemical methods*, Electrochim. Acta. 139 (2014) 289–301. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.010>.
- [117] A. Ovchinnikov, V. Smetana, A.V. Mudring, *Metallic alloys at the edge of complexity: structural aspects, chemical bonding and physical properties*, J. Phys. Condens. Matter. 32 (2020) 1–26. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab6b87>.
- [118] E. Belin-Ferré, *Basics Of Thermodynamics and Phase Transitions in Complex Intermetallics*, World Scientific, Singapore, 2008. <https://doi.org/10.1142/6718>.
- [119] A. Beni, N. Ott, E. Ura-Binczyk, M. Rasinski, B. Bauer, P. Gille, A. Ulrich, P. Schmutz, *Passivation and localised corrosion susceptibility of new Al-Cr-Fe complex metallic alloys in acidic NaCl electrolytes*, Electrochim. Acta. 56 (2011) 10524–10532. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.092>.
- [120] E. Ura-Binczyk, N. Homazava, A. Ulrich, R. Hauert, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski, P. Schmutz, *Passivation of Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in 1M H₂SO₄ and 1M NaOH solutions*, Corros. Sci. 53 (2011) 1825–1837. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.061>.
- [121] B. Avar, M. Gogebakan, F. Yilmaz, *Characterization of the icosahedral quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Cu-Fe alloys*, Zeitschrift Fur Krist. 223 (2008) 731–734. <https://doi.org/10.1524/zkri.2008.1077>.
- [122] T. Ishimasa, *Mysteries of icosahedral quasicrystals: how are the atoms arranged?*, IUCrJ. 3 (2016) 230–231. <https://doi.org/10.1107/S2052252516009842>.
- [123] T. Ishimasa, *Hume-rothery rule as a formation condition of new icosahedral quasicrystals*, TMS Annu. Meet. (2005) 231–249.
- [124] J. Krawczyk, *Otrzymywanie oraz charakterystyka kompozytów typu kryształ-kwazikryształ stopów Al-Cu-Fe i Al-Cu-Co* (praca doktorska), Uniwersytet Śląski w Katowicach, 2011.
- [125] S. Pedrazzini, M. Galano, F. Audebert, P. Siegkas, R. Gerlach, V.L. Tagarielli, G.D.W. Smith, *High strain rate behaviour of nano-quasicrystalline Al₉₃Fe₃Cr₂Ti₂ alloy and composites*, Mater. Sci. Eng. A. 764 (2019) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138201>.
- [126] Y. Shadangi, V. Shivam, M.K. Singh, K. Chattopadhyay, J. Basu, N.K. Mukhopadhyay,

- Synthesis and characterization of Sn reinforced Al-Cu-Fe quasicrystalline matrix nanocomposite by mechanical milling*, J. Alloys Compd. 797 (2019) 1280–1287. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.128>.
- [127] B. Leskovar, S. Šturm, Z. Samardžija, B. Ambrožič, B. Markoli, I. Naglič, *Epitaxial growth of a metastable icosahedral quasicrystal on a stable icosahedral quasicrystal substrate*, Scr. Mater. 150 (2018) 92–95. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.03.014>.
- [128] H. Chen, Q. Wang, Y. Wang, J. Qiang, C. Dong, *Composition rule for Al-transition metal binary quasicrystals*, Philos. Mag. 90 (2010) 3935–3946. <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.502144>.
- [129] A.I. Salimon, A.P. Shevchukov, A.A. Stepashkin, V.V. Tcherdyntsev, L.K. Olifirov, S.D. Kaloshkin, *Mechanical alloying as a solid state route for fabrication of Al-Cu-M(=Fe, Cr) quasicrystalline phases*, J. Alloys Compd. 707 (2017) 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.173>.
- [130] M. Gogebakan, B. Avar, M. Tarakci, *Microstructures and mechanical properties of conventionally solidified Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ alloy*, J. Alloys Compd. 509 (2011) S316–S319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.179>.
- [131] K. Stan-Głowińska, Ł. Rogal, A. Góral, A. Wierzbička-Miernik, J. Wojewoda-Budka, N. Schell, L. Lityńska-Dobrzyńska, *Formation of a quasicrystalline phase in Al–Mn base alloys cast at intermediate cooling rates*, J. Mater. Sci. 52 (2017) 7794–7807. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1011-z>.
- [132] J.O. Téllez-Vázquez, R. Suárez-Orduña, M. Valera-Zaragoza, A.D. la L. Máas-Díaz, E. Ramírez-Vargas, *Phase Stability of the Al-Cu-Co Decagonal Phase Under Conventional Solidification*, MRS Online Proc. Libr. 1242 (2009) 29–34. <https://doi.org/10.1557/proc-1242-s4-p116>.
- [133] R. Babilas, A. Bajorek, M. Spilka, A. Radoń, W. Łoński, *Structure and corrosion resistance of Al–Cu–Fe alloys*, Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 30 (2020) 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.06.002>.
- [134] L. Lityńska-Dobrzyńska, J. Dutkiewicz, K. Stan-Głowińska, L. Dembinski, C. Coddet, P. Ochín, *Characterization of Rapidly Solidified Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ Alloy in Form of Powder or Ribbon*, Acta Phys. Pol. A. 126 (2014) 512–515. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.512>.
- [135] R. Babilas, K. Młynarek, W. Łoński, D. Łukowiec, M. Kądziołka-Gaweł, T. Czeppe, L. Temleitner, *Structural Characterization of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ Melt-Spun Alloy by X-ray, Neutron Diffraction, High-Resolution Electron Microscopy and Mössbauer Spectroscopy*, Materials (Basel). 14 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.3390/ma14010054>.
- [136] E. Huttunen-Saarivirta, *Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline*

- Al-Cu-Fe alloys: a review*, J. Alloys Compd. 363 (2004) 154–178.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00445-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00445-6).
- [137] L. Lityńska-Dobrzyńska, K. Stan-Głowińska, A. Wójcik, D. Duraczyńska, E.M. Serwicka, *Microstructure and Catalytic Activity of Melt Spun Al-Cu-Fe Ribbons*, Mater. Sci. Forum. 985 (2020) 109–114.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.985.109>.
- [138] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *New Decagonal Al–Ni–Fe and Al–Ni–Co Alloys Prepared by Liquid Quenching*, Mater. Trans. JIM. 30 (1989) 150–154.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.30.150>.
- [139] A.D. Setyawan, D.V. Louzguine, K. Sasamori, H.M. Kimura, S. Ranganathan, A. Inoue, *Phase composition and transformation behavior of readily solidified Al–Ni–Fe alloys in α -Al-decagonal phase region*, J. Alloys Compd. 399 (2005) 132–138.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.020>.
- [140] U. Lemmerz, B. Grushko, C. Freiburg, M. Jansen, *Study of decagonal quasicrystalline phase formation in the Al–Ni–Fe alloy system*, Philos. Mag. Lett. 69 (1994) 141–146.
<https://doi.org/10.1080/09500839408241583>.
- [141] O.V. Sukhova, K.V. Ustinova, *Phase constitution of Al–Ni–Fe alloys in a compositional range of decagonal quasicrystals formation*, Constr. Mater. Sci. Mech. Eng. (2014) 3–7.
- [142] R. Würschum, T. Troev, B. Grushko, *Structural free volumes and systematics of positron lifetimes in quasicrystalline decagonal and adjacent crystalline phases of Al–Ni–Co, Al–Cu–Co, and Al–Ni–Fe alloys*, Phys. Rev. B. 52 (1995) 6411–6416.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.6411>.
- [143] Y. V. Milman, A.I. Sirko, M.O. Iefimov, O.D. Niekov, A.O. Sharovsky, N.P. Zacharova, *High Strength Aluminum Alloys Reinforced by Nanosize Quasicrystalline Particles for Elevated Temperature Application*, High Temp. Mater. Process. 25 (2006) 19–29.
<https://doi.org/10.1515/HTMP.2006.25.1-2.19>.
- [144] M. Galano, F. Audebert, I.C. Stone, B. Cantor, *Nanoquasicrystalline Al–Fe–Cr-based alloys. Part I: Phase transformations*, Acta Mater. 57 (2009) 5107–5119.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.011>.
- [145] S. Pedrazzini, M. Galano, F. Audebert, D.M. Collins, F. Hofmann, B. Abbey, A.M. Korsunsky, M. Lieblich, A. Garcia Escorial, G.D.W. Smith, *Strengthening mechanisms in an Al–Fe–Cr–Ti nano-quasicrystalline alloy and composites*, Mater. Sci. Eng. A. 672 (2016) 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.007>.
- [146] F. Schurack, J. Eckert, L. Schultz, *Synthesis and mechanical properties of cast quasicrystal-reinforced Al-alloys*, Acta Mater. 49 (2001) 1351–1361.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00045-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00045-3).

- [147] A. Inoue, H.M. Kimura, K. Sasamori, T. Masumoto, *Structure and mechanical strength of Al-V-Fe melt-spun ribbons containing high volume fraction of nanoscale amorphous particles*, *Nanostructured Mater.* 7 (1996) 363–382. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(96\)00002-5](https://doi.org/10.1016/0965-9773(96)00002-5).
- [148] D. Veys, P. Weisbecker, B. Domenichini, S. Weber, V. Fournée, J.M. Dubois, *Chemical surface ageing in ambient conditions of an Al-Fe-Cr approximant phase*, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 1–15. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/37/376207>.
- [149] N.K. Mukhopadhyay, T.P. Yadav, *Quasicrystals: A New Class of Structurally Complex Intermetallics*, *J. Indian Inst. Sci.* 102 (2022) 59–90. <https://doi.org/10.1007/s41745-022-00293-1>.
- [150] Z.M. Stadnik, G. Stroink, H. Ma, G. Williams, *Magnetic properties of icosahedral alloys: The case of $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$* , *Phys. Rev. B.* 39 (1989) 9797–9805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.9797>.
- [151] S. Matsuo, T. Ishimasa, H. Nakano, Y. Fukano, *High-temperature magnetic properties of a stable $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ icosahedral phase*, *J. Phys. F Met. Phys.* 18 (1988) 175–180. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/9/002>.
- [152] T. Klein, C. Berger, D. Mayou, F. Cyrot-Lackmann, *Proximity of a metal-insulator transition in icosahedral phases of high structural quality*, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2907–2910. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2907>.
- [153] Z.M. Stadnik, F. Müller, *Thermal, structural and magnetic properties of icosahedral $Al_{86}Cr_8Fe_6$ alloy*, *Philos. Mag. B.* 71 (1995) 221–238. <https://doi.org/10.1080/01418639508240307>.
- [154] Ž. Bihar, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara, P. Jeglič, P.J. McGuinness, J. Dolinšek, Z. Jagličić, J. Janovec, V. Demange, J.M. Dubois, *Magnetic, electrical and thermal transport properties of Al-Cr-Fe approximant phases*, *J. Alloys Compd.* 407 (2006) 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.06.055>.
- [155] J. Dolinšek, S. Vrtnik, A. Smontara, M. Jagodič, Z. Jagličić, B. Bauer, P. Gille, *Anisotropic electrical, magnetic and thermal transport properties of the $Al_{80}Cr_{15}Fe_5$ decagonal approximant*, *Philos. Mag.* 88 (2008) 2145–2153. <https://doi.org/10.1080/14786430801946658>.
- [156] F. Nejdatsattari, Z.M. Stadnik, J. Przewoźnik, B. Grushko, *Ab-initio, Mößbauer spectroscopy, and magnetic study of the approximant $Al_{72}Ni_9Fe_{19}$ to a decagonal Al-Ni-Fe quasicrystal*, *J. Alloys Compd.* 689 (2016) 726–732. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.021>.
- [157] Z.M. Stadnik, *Chapter Two- Magnetic Properties of Quasicrystals and Their Approximants* in: *Handbook of Magnetic Materials*, 1st ed., Elsevier B.V., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59593-5.00002-7>.

- [158] M. Yewondwossen, Z. Koziol, D. Bahadur, Z.J. Yang, M. Foldeaki, R.A. Dunlap, *Magnetic and electronic properties of the magnetically ordered quasicrystalline alloys $Al_{70-x}Pd_{15}Mn_{15}B_x$* , J. Appl. Phys. 79 (1996) 5995–5997. <https://doi.org/10.1063/1.362132>.
- [159] M. Palcut, P. Priputen, K. Šalgó, J. Janovec, *Phase constitution and corrosion resistance of Al-Co alloys*, Mater. Chem. Phys. 166 (2015) 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.032>.
- [160] L. Ďuriška, M. Palcut, M. Špoták, I. Černíčková, J. Gondek, P. Priputen, R. Čička, D. Janičkovič, J. Janovec, *Microstructure, Phase Occurrence, and Corrosion Behavior of As-Solidified and As-Annealed Al-Pd Alloys*, J. Mater. Eng. Perform. 27 (2018) 1601–1613. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3245-6>.
- [161] A. Rüdiger, U. Köster, *Corrosion behavior of Al-Cu-Fe quasicrystals*, Mater. Sci. Eng. A. 294–296 (2000) 890–893. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01037-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01037-6).
- [162] D. Veys, C. Rapin, X. Li, L. Aranda, V. Fournée, J.M. Dubois, *Electrochemical behavior of approximant phases in the Al-(Cu)-Fe-Cr system*, J. Non. Cryst. Solids. 347 (2004) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.09.004>.
- [163] J.M. Dubois, E. Belin-Ferré, *Friction and solid-solid adhesion on complex metallic alloys*, Sci. Technol. Adv. Mater. 15 (2014) 1–20. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/3/034804>.
- [164] D.J. Sordelet, J.S. Kim, M.F. Besser, *Dry Sliding of Polygrained Quasicrystalline Al-Cu-Fe Alloys*, MRS Online Proc. Libr. 553 (1998) 459–470. <https://doi.org/10.1557/PROC-553-459>.
- [165] S. Kenzari, D. Bonina, J. Marie Dubois, V. Fournée, *Complex metallic alloys as new materials for additive manufacturing*, Sci. Technol. Adv. Mater. 15 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/2/024802>.
- [166] V.V. Zakharov, *About Alloying of Aluminum Alloys with Transition Metals*, Met. Sci. Heat Treat. 59 (2017) 67–71. <https://doi.org/10.1007/s11041-017-0104-2>.
- [167] D. Vojtěch, *Challenges for research and development of new aluminum alloys*, Metalurgija. 49 (2010) 181–185.
- [168] A. Fathy, O. El-Kady, M.M.M. Mohammed, *Effect of iron addition on microstructure, mechanical and magnetic properties of Al-matrix composite produced by powder metallurgy route*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 25 (2015) 46–53. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63577-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63577-4).
- [169] R.S. Rana, R. Purohit, S. Das, *Reviews on the Influences of Alloying elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites*, Int. J. Sci. Res. Publ. 2 (2012) 1–7.

- [170] A.H. Seikh, M. Baig, H.R. Ammar, M.A. Alam, *The Influence of Transition Metals Addition on the Corrosion Resistance of Nanocrystalline Al Alloys Produced by Mechanical Alloying*, *Metals* (Basel). 6 (2016) 1–14. <https://doi.org/10.3390/met6060140>.
- [171] R.K. Gupta, D. Fabijanic, R. Zhang, N. Birbilis, *Corrosion behaviour and hardness of in situ consolidated nanostructured Al and Al-Cr alloys produced via high-energy ball milling*, *Corros. Sci.* 98 (2015) 643–650. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.06.011>.
- [172] A.I.O. Zaid, S.M.A. Al Qawabah, *Effect of Zr Addition on the Mechanical Behavior, Ductility and Wear Resistance of Aluminum Grain Refined by Titanium*, *Key Eng. Mater.* 442 (2010) 15–25. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.442.15>.
- [173] T. Abdullahi, Z. Harun, M.H.D. Othman, A.B.Y. Blaou, A.H. Nuhu, S.A. Bagaber, *Effect of Yttrium on the microstructure and mechanical properties of A5083 secondary aluminum alloy*, *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.* 62 (2019) 168–178.
- [174] B.A. Sadkhan, S.H. Omran, *Study the Influence of Cu% on the Mechanical Properties of Aluminium-Copper Alloys*, *J. Eng. Appl. Sci.* 13 (2018) 8196–8203. <https://doi.org/10.36478/jeasci.2018.8196.8203>.
- [175] T. Knych, M. Piwowarska-Uljasz, P. Uljasz, *Aluminium Alloys with Zirconium Additions, in the Range from 0.05 to 0.32%, Intended for Applications in the Overhead Electrical Power Engineering*, *Arch. Metall. Mater.* 59 (2014) 339–343. <https://doi.org/10.2478/amm-2014-0056>.
- [176] T.T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono, *Microstructure and mechanical properties of bulk nanocrystalline Al-Fe alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering*, *Acta Mater.* 57 (2009) 3529–3538. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.012>.
- [177] M. Wang, H. Lv, C. Zhang, M. Li, H. Gao, J. Wang, B. Sun, *High strength high electrical conductivity ultrafine-grained Al-Y alloy processed via cold drawing*, *Mater. Sci. Eng. A.* 772 (2020) 1–42. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138824>.
- [178] S. Liu, Y. Du, H. Chen, *A thermodynamic reassessment of the Al-Y system*, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 30 (2006) 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.01.001>.
- [179] R. Babilas, W. Łoński, K. Młynarek, A. Bajorek, A. Radoń, *Relationship Between the Thermodynamic Parameters, Structure, and Anticorrosion Properties of Al-Zr-Ni-Fe-Y Alloys*, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 51 (2020) 4215–4227. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05833-x>.
- [180] D.W. Robinson, *Entropy and uncertainty*, *Entropy.* 10 (2008) 493–506. <https://doi.org/10.3390/e10040493>.

- [181] A. Takeuchi, A. Inoue, *Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys*, Mater. Trans. JIM. 41 (2000) 1372–1378. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1372>.
- [182] L. Berthier, M. Ozawa, C. Scalliet, *Configurational entropy of glass-forming liquids*, J. Chem. Phys. 150 (2019) 1–22. <https://doi.org/10.1063/1.5091961>.
- [183] A. Takeuchi, A. Inoue, *Calculations of Amorphous-Forming Composition Range for Ternary Alloy Systems and Analyses of Stabilization of Amorphous Phase and Amorphous-Forming Ability*, Mater. Trans. 42 (2001) 1435–1444. <https://doi.org/10.2320/matertrans.42.1435>.
- [184] Q. Jiang, B.Q. Chi, J.C. Li, *A valence electron concentration criterion for glass-formation ability of metallic liquids*, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2984–2986. <https://doi.org/10.1063/1.1571984>.
- [185] D.S. Kanibolotsky, V. V. Lisnyak, *Thermodynamics of formation of aluminum-iron-germanium amorphous alloys*, J. Non. Cryst. Solids. 333 (2004) 194–198. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.054>.
- [186] L. Wang, L. Ma, H. Kimura, A. Inoue, *Amorphous forming ability and mechanical properties of rapidly solidified Al-Zr-LTM (LTM = Fe, Co, Ni and Cu) alloys*, Mater. Lett. 52 (2002) 47–52. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00364-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00364-0).
- [187] I. Chumak, K.W. Richter, H. Ipser, *The Fe-Ni-Al phase diagram in the Al-rich (>50 at.% Al) corner*, Intermetallics. 15 (2007) 1416–1424. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.04.012>.
- [188] J. Qiang, D. Wang, C. Bao, Y. Wang, W. Xu, M. Song, *Formation rule for Al-based ternary quasi-crystals: Example of Al-Ni-Fe decagonal phase*, J. Mater. Res. 16 (2001) 2653–2660. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0364>.
- [189] K. Hiraga, K. Yubuta, K.T. Park, *High-resolution electron microscopy of Al-Ni-Fe decagonal quasicrystal*, J. Mater. Res. 11 (1996) 1702–1705. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0213>.
- [190] Z.H. Stachurski, *On structure and Properties of Amorphous Materials*, Materials (Basel). 4 (2011) 1564–1598. <https://doi.org/10.3390/ma4091564>.
- [191] E.M. Barber, *Chemical Bonding and Physical Properties in Quasicrystals and Their Related Approximant Phases: Known Facts and Current Perspectives*, Appl. Sci. 9 (2019) 1–26. <https://doi.org/10.3390/app9102132>.
- [192] <https://matmatch.com/resources/blog/quasicrystals-materials-that-should-not-exist/> dostęp: 29.03.2022.
- [193] K. Młynarek-Żak, M. Lis, R. Babilas, *Metoda melt-spinning w wytwarzaniu amorficznych stopów aluminium*, LAB Lab. Apar. Badania. 26 (2021) 38–40.

- [194] F. Bonollo, N. Gramegna, G. Timelli, *High-Pressure Die-Casting: Contradictions and Challenges*, JOM. 67 (2015) 901–908. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1333-8>.
- [195] L. Katgerman, F. Dom, *Rapidly solidified aluminium alloys by meltspinning*, Mater. Sci. Eng. A. 375–377 (2004) 1212–1216. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.094>.
- [196] P. Jarry, M. Rappaz, *Recent advances in the metallurgy of aluminium alloys. Part I: Solidification and casting*, Comptes Rendus Phys. 19 (2018) 672–687. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2018.09.003>.
- [197] C. Zhang, D. Ouyang, S. Pauly, L. Liu, *3D printing of bulk metallic glasses*, Mater. Sci. Eng. R Reports. 145 (2021) 1–43. <https://doi.org/10.1016/j.mserr.2021.100625>.
- [198] R.J. Hebert, J.H. Perepezko, *Effect of Intense Rolling and Folding on the Phase Stability of Amorphous Al-Y-Fe Alloys*, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 39 (2008) 1804–1811. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9347-7>.
- [199] A. Inoue, K. Ohtera, A.-P. Tsai, T. Masumoto, *New Amorphous Alloys with Good Ductility in Al-Y-M and Al-La-M*, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L280–L282.
- [200] J.H. Perepezko, R.J. Hebert, *Amorphous aluminum alloys-synthesis and stability*, JOM. 54 (2002) 34–39. <https://doi.org/10.1007/BF02822618>.
- [201] A. Inoue, N. Nishiyama, K. Hatakeyama, T. Masumoto, *New Amorphous Alloys in Al-Ca and Al-Ca-M (M=Mg or Zn) Systems*, Mater. Trans. JIM. 35 (1994) 282–285. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.35.282>.
- [202] C. Rong, B. Shen, *Nanocrystalline and nanocomposite permanent magnets by melt spinning technique*, Chinese Phys. B. 27 (2018) 1–54. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/11/117502>.
- [203] C.H. Shek, G. He, Z. Bian, G.L. Chen, J.K.L. Lai, *Effect of composition and cooling rate on structures and properties of quenched or cast Al-V-Fe alloys*, Mater. Sci. Eng. A. 357 (2003) 20–26. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00869-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00869-9).
- [204] V. V. Molokanov, V.N. Chebotnikov, *Quasicrystals and amorphous alloys in TiZrNi system: Glassforming ability, structure and properties*, J. Non. Cryst. Solids. 117–118 (1990) 789–792. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90646-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90646-4).
- [205] J.A. Sekhar, T. Rajasekharan, P. Rama Rao, G. Parthasarathy, S. Ramkumar, E.S.R. Gopal, C.S. Lakshmi, R.M. Mallya, *Electron and x-ray diffraction studies on Al₈₆Fe₁₄, Al₈₂Fe₁₈ and Al₇₅Fe₂₅ quasicrystals*, Pramana. 27 (1986) 267–273. <https://doi.org/10.1007/BF02846341>.
- [206] E. Huttunen-Saarivirta, J. Vuorinen, *Preparation and characterisation of melt-spun Al-Cu-Fe quasicrystals*, Intermetallics. 13 (2005) 885–895. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.02.004>.

- [207] G.T. Kridli, P.A. Friedman, J.M. Boileau, 7 - *Manufacturing processes for light alloys in: Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*, in: Woodhead Publishing Limited, 2010: pp. 235–274. <https://doi.org/10.1533/9781845697822.2.235>.
- [208] P. Murza-Mucha, *Techniki wytwarzania. Odlewnictwo*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1978.
- [209] S. Chen, Y. Tong, P.K. Liaw, *Additive Manufacturing of High-Entropy Alloys: A Review*, Entropy. 20 (2018) 1–18. <https://doi.org/10.3390/e20120937>.
- [210] S. Kenzari, D. Bonina, J.M. Dubois, V. Fournée, *Additive manufacturing of lightweight, fully Al-based components using quasicrystals*, J. Mater. Process. Technol. 214 (2014) 3108–3111. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.07.011>.
- [211] A. Inoue, D. V. Louzguine, 6 - *Bulk nanocrystalline and nanocomposite alloys produced from amorphous phase* in: Nanostructured Metals and Alloys. Processing, Microstructure, Mechanical Properties and Applications, in: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2011: pp. 152–177. <https://doi.org/10.1533/9780857091123.1.152>.
- [212] E. McCafferty, *Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method*, Corros. Sci. 47 (2005) 3202–3215. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>.
- [213] G.L. Fredrickson, P.K. Tripathy, M.R. Shaltry, S.D. Herrmann, T.-S. Yoo, D.C. Horvath, R.O. Hoover, G. Cao, T.Y. Karlsson, R. Gakhar, *A Perspective and Guide to Electrochemical Measurements in Molten Salt Systems* in: Idaho National Laboratory, (2019) 1–41.
- [214] F.R. García-Galvan, S. Fajardo, V. Barranco, S. Feliu, *Experimental Apparent Stern–Geary Coefficients for AZ31B Mg Alloy in Physiological Body Fluids for Accurate Corrosion Rate Determination*, Metals (Basel). 11 (2021) 1–21. <https://doi.org/10.3390/met11030391>.
- [215] V. Demange, F. Machizaud, J.M. Dubois, J.W. Anderegg, P.A. Thiel, D.J. Sordelet, *New approximants in the Al-Cr-Fe system and their oxidation resistance*, J. Alloys Compd. 342 (2002) 24–29. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00118-4).
- [216] W.C. Hu, Y. Liu, D.J. Li, X.Q. Zeng, C.S. Xu, *First-principles study of structural and electronic properties of C14-type Laves phase Al_2Zr and Al_2Hf* , Comput. Mater. Sci. 83 (2014) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.10.029>.
- [217] P. Kratochvíl, V. Vodičková, R. Král, M. Švec, *The Effect of Laves Phase $(Fe,Al)_2Zr$ on the High-Temperature Strength of Carbon-Alloyed Fe_3Al Aluminide*, Metall. Mater. Trans. A. 47 (2016) 1128–1131. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3309-2>.
- [218] F. Stein, G. Sauthoff, M. Palm, *Phases and phase equilibria in the Fe–Al–Zr system*, J. Mater. Res. 95 (2022) 469–485. <https://doi.org/10.1515/ijmr-2004-0096>.

- [219] M. Quiquandon, A. Quivy, J. Devaud, F. Faudot, S. Lefebvre, M. Bessière, Y. Calvayrac, *Quasicrystal and approximant structures in the Al-Cu-Fe system*, J. Phys. Condens. Matter. 8 (1999) 2487–2512. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/15/002>.
- [220] L. Zhang, R. Lück, *Phase equilibria of the icosahedral Al-Cu-Fe phase*, J. Alloys Compd. 342 (2002) 53–56. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00133-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00133-0).
- [221] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Preparation of a new Al-Cu-Fe quasicrystal with large grain sizes by rapid solidification*, J. Mater. Sci. Lett. 8 (1989) 253–256. <https://doi.org/10.1007/BF00725488>.
- [222] M. Göğebakan, B. Avar, O. Uzun, *Quasicrystalline phase formation in the conventionally solidified Al-Cu-Fe system*, Mater. Sci. Pol. 27 (2009) 919–926.
- [223] K. Stan-Głowińska, *Formation of Quasicrystalline Phases and Their Close Approximants in Cast Al-Mn Base Alloys Modified by Transition Metals*, Crystals. 8 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.3390/cryst8020061>.
- [224] V. Raghavan, *Al-Fe-Zr (Aluminum-Iron-Zirconium)*, J. Phase Equilibria Diffus. 31 (2010) 459–462. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9746-0>.
- [225] V. Raghavan, *Al-Fe-Ni (Aluminum-Iron-Nickel)*, J. Phase Equilibria Diffus. 30 (2009) 85–88. <https://doi.org/10.1007/s11669-008-9452-3>.
- [226] M. Döblinger, R. Wittmann, B. Grushko, *Initial stages of the decomposition of the decagonal phase in the system Al-Ni-Fe*, J. Alloys Compd. 360 (2003) 162–167. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00342-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00342-6).
- [227] K. Młynarek-Żak, W. Pakieła, D. Łukowiec, A. Bajorek, P. Gębara, A. Szakál, I. Dhiman, R. Babilas, *Structure and selected properties of Al-Cr-Fe alloys with the presence of structurally complex alloy phases*, Sci. Rep. 12 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-17870-0>.
- [228] I.M. Spyrydonova, O.V. Sukhova, G.V. Zinkovskij, *Thin Films and Composites Based on Quasicrystal Al-Cu-Fe Alloy*, Metall. Min. Ind. 4 (2012) 2–5.
- [229] R. Esquivel, M.A. Suárez, J.A. Alcántara, J.F. Chávez, *Microstructural Characterization of Al-Cu-Fe alloys in the Quasicrystalline Composition Range*, Mater. Sci. Forum. 691 (2011) 15–22. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.691.15>.
- [230] H. Warlimont, U. Kühn, N. Mattern, *Rapidly quenched Raney catalyst precursors*, Mater. Sci. Eng. A. 226–228 (1997) 900–904. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10815-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10815-7).
- [231] J.D. Rzepski, A. Quivy, Y. Calvayrac, M. Corner-Quiquandon, D. Gratias, *Antiphase domains in icosahedral Al-Cu-Fe alloy*, Philos. Mag. B. 60 (1989) 855–869. <https://doi.org/10.1080/13642818908209747>.

- [232] S. Ebalard, F. Spaepen, *Long-range chemical ordering in Al-Cu-Fe, Al-Cu-Mn, and Al-Cu-Cr quasicrystals*, J. Mater. Res. 5 (1990) 62–73. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.0062>.
- [233] H. Wondratschek, W. Jeitschko, *Twin domains and antiphase domains*, Acta Crystallogr. A32 (1976) 664–666. <https://doi.org/10.1107/S056773947600137X>.
- [234] D. Bolibruchová, M. Matejka, A. Michalcová, J. Kasińska, *Study of Natural and Artificial Aging on AlSi₉Cu₃ Alloy at Different Ratios of Returnable Material in the Batch*, Materials (Basel). 13 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/ma13204538>.
- [235] V. Demange, J. Ghanbaja, F. Machizaud, J.M. Dubois, *About γ -brass phases in the Al-Cr-Fe system and their relationships to quasicrystals and approximants*, Philos. Mag. 85 (2005) 1261–1272. <https://doi.org/10.1080/14786430500037049>.
- [236] J. Ye, R. Guan, H. Zhao, C. He, K. Xiong, *Effect of Zr Microalloying on the Microstructures and Strengthening Mechanism of As-Cast Al-Fe-Zr Alloys*, Materials (Basel). 13 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma13214744>.
- [237] S.Y. Jiang, R.H. Wang, *Manipulating nanostructure to simultaneously improve the electrical conductivity and strength in microalloyed Al-Zr conductors*, Sci. Rep. 8 (2018) 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24527-4>.
- [238] D.A. Shulyatev, M.A. Chernikov, V. V. Korovushkin, N.A. Kozlovskaya, M. V. Klyueva, *Synthesis, X-Ray analysis, and Mössbauer investigation of Al-Cu-Fe quasicrystals*, J. Surf. Investig. 7 (2013) 434–436. <https://doi.org/10.1134/S1027451013030129>.
- [239] M.Z. Pinto, M. Pillaca, C. V. Landauro, J. Quispe-Marcatoma, C. Rojas-Ayala, V.A. Peña Rodríguez, E. Baggio-Saitovitch, *Formation of nanostructured ω -Al₇Cu₂Fe crystalline phase by the ball milling technique*, Hyperfine Interact. 224 (2014) 83–88. <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0868-8>.
- [240] V. Srinivas, R.A. Dunlap, *Structural and electrical properties of AlCuFe quasicrystals*, Philos. Mag. B. 64 (1991) 475–484. <https://doi.org/10.1080/13642819108215270>.
- [241] R.A. Dunlap, D.W. Lawther, D.J. Lloyd, *⁵⁷Fe Mössbauer-effect study of preferential site occupancy in quasicrystalline Al₈₆Cr_{14-x}Fe_x alloys*, Phys. Rev. B Condens. Matter. 38 (1988) 3649–3652. <https://doi.org/10.1103/physrevb.38.3649>.
- [242] C.L. Chien, M. Lu, *Three states of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅: Amorphous, crystalline, and quasicrystalline*, Phys. Rev. B. 45 (1992) 12793–12796. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.12793>.
- [243] S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, I.A. Tomilin, D.V. Gunderov, V.V. Stolyarov, Y.V. Baldokhin, I.G. Brodova, E.V. Shelekhov, *Composed Phases and Microhardness of Aluminium-Rich Aluminium-Iron Alloys Obtained by Rapid Quenching*, Mechanical

- Alloying and High Pressure Torsion Deformation*, Mater. Trans. 43 (2002) 2031–2038. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2031>.
- [244] C.P. Ramos, C. Saragovi, M. Granovsky, D. Arias, *Mössbauer spectroscopy of the Zr-rich region in Zr–Nb–Fe alloys with low Nb content*, Hyperfine Interact. 122 (1999) 201–207. <https://doi.org/10.1023/A:1012666211013>.
- [245] F. Nejadstattari, Z.M. Stadnik, J. Przewoźnik, B. Grushko, *Mössbauer spectroscopy, magnetic, and ab-initio study of the approximant Al₇₆Ni₉Fe₁₅ to a decagonal Al-Ni-Fe quasicrystal*, J. Alloys Compd. 662 (2016) 612–620. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.115>.
- [246] R. Titran, K. Vedula, G. Anderson, *High Temperature Properties of Equialomic FeAl with Ternary Additions*, MRS Online Proc. Libr. 39 (1984) 1471–1478. <https://doi.org/10.1557/PROC-39-309>.
- [247] M. Jabłońska, A. Hanc, A. Szostak, *A Study of Point Defects in the B2-phase Region of the Fe-Al System by Mössbauer Spectroscopy*, Solid State Phenom. 163 (2010) 299–302. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.163.299>.
- [248] A. Carrillo, J. Daza, J. Saurina, L. Escoda, J.J. Suñol, *Structural, Thermal and Magnetic Analysis of Fe₇₅Co₁₀Nb₆B₉ and Fe₆₅Co₂₀Nb₆B₉ Nanostructured Alloys*, Materials (Basel). 14 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma14164542>.
- [249] J.M. Dubois, *Useful Quasicrystals*, World Scientific, New Jersey, 2005.
- [250] S. Kirtay, *Improvement of Oxidation Resistance of Mild Steel by SiO₂-Al₂O₃ Sol Gel Coating*, Acta Phys. Pol. A. 128 (2015) 90–92. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.128.B-90>.
- [251] J. Pi, Y. Pan, J. Wu, X. He, *Influence of Minor Addition of In on Corrosion Resistance of Cu-Based Bulk Metallic Glasses in 3.5% NaCl Solution*, Rare Met. Mater. Eng. 43 (2014) 32–35. [https://doi.org/10.1016/s1875-5372\(14\)60047-3](https://doi.org/10.1016/s1875-5372(14)60047-3).
- [252] C. Nyby, X. Guo, J.E. Saal, S.C. Chien, A.Y. Gerard, H. Ke, T. Li, P. Lu, C. Oberdorfer, S. Sahu, S. Li, C.D. Taylor, W. Windl, J.R. Scully, G.S. Frankel, *Electrochemical metrics for corrosion resistant alloys*, Sci. Data. 8 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41597-021-00840-y>.
- [253] Y. Toshev, V. Mandova, N. Boshkov, D. Stoychev, P. Petrov, N. Tsvetkova, G. Raichevski, C. Tsvetanov, A. Gabev, R. Velev, K. Kostadinov, *Protective coating of zinc and zinc alloys for industrial applications in: 4M 2006 - Second International Conference on Multi-Material Micro Manufacture*, in: Woodhead Publishing Limited, 2006: pp. 323–326. <https://doi.org/10.1016/b978-008045263-0/50073-8>.
- [254] Y. Massiani, S. Ait Yaazza, J.P. Crousier, J.M. Dubois, *Electrochemical behaviour of quasicrystalline alloys in corrosive solutions*, J. Non. Cryst. Solids. 159 (1993) 92–100.

- [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91286-C](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91286-C).
- [255] Z. Wang, W. Zhao, C. Qin, Y. Cui, *Fabrication and Corrosion Resistance of Mg-Zn-Y-based Nano-quasicrystals Alloys*, Mater. Res. 15 (2012) 51–56. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000004>.
- [256] F. Cattant, D. Crusset, D. Féron, *Corrosion issues in nuclear industry today*, Mater. Today. 11 (2008) 32–37. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70205-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70205-0).
- [257] T. Maciąg, *Enthalpy of formation of intermetallic phases from Al–Zr system determined by calorimetric solution method*, J. Therm. Anal. Calorim. 134 (2018) 423–431. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6917-9>.
- [258] M. J. Schofield, 33- *Corrosion* in: Plant Engineer’s Reference Book, in: Elsevier, 2002: pp. 477–504. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-4452-5.X5052-4>.
- [259] R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, I. Rodríguez, *Pitting corrosion of rheocast A356 aluminium alloy in 3.5wt.% NaCl solution*, Corros. Sci. 73 (2013) 342–355. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.023>.
- [260] J.H.W. De Wit, *Local potential measurements with the SKPFM on aluminium alloys*, Electrochim. Acta. 49 (2004) 2841–2850. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.045>.
- [261] Y. Jin, M. Liu, C. Zhang, C. Leygraf, L. Wen, J. Pan, *First-Principle Calculation of Volta Potential of Intermetallic Particles in Aluminum Alloys and Practical Implications*, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) C465–C473. <https://doi.org/10.1149/2.0191709jes>.
- [262] Y. Zhu, K. Sun, G.S. Frankel, *Intermetallic Phases in Aluminum Alloys and Their Roles in Localized Corrosion*, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) C807–C820. <https://doi.org/10.1149/2.0931811jes>.
- [263] I.S. Loginova, M. V. Sazerat, P.A. Loginov, A. V. Pozdniakov, N.A. Popov, A.N. Solonin, *Evaluation of Microstructure and Hardness of Novel Al-Fe-Ni Alloys with High Thermal Stability for Laser Additive Manufacturing*, JOM. 72 (2020) 3744–3752. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04321-2>.
- [264] H. Sasaki, N. Kobayashi, K. Kita, J. Nagahora, A. Inoue, *Nanocrystalline structure and Mechanical Properties of Vapor Quenched Al-Zr-Fe Alloy Sheets Prepared by Electron-Beam Deposition*, Mater. Trans. 44 (2003) 1948–1954. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.1948>.
- [265] M.A. Suárez, R. Esquivel, J. Alcántara, H. Dorantes, J.F. Chávez, *Effect of chemical composition on the microstructure and hardness of Al-Cu-Fe alloy*, Mater. Charact. 62 (2011) 917–923. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.06.009>.
- [266] D. Cavalcante Guedes de Lima, T.A. Dos Passos, M.C. de Weerd, S. Kenzari, R. Gomes Medeiros, S.J. Guedes de Lima, J.M. Dubois, *Indirect assessment of the surface energy*

- of the Al–Cu–Fe quasicrystal, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 4070–4078. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9728-7>.
- [267] W. Wolf, G.Y. Koga, R. Schulz, S. Savoie, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, W.J. Botta, *Wear and Corrosion Performance of Al-Cu-Fe-(Cr) Quasicrystalline Coatings Produced by HVOF*, *J. Therm. Spray Technol.* 29 (2020) 1195–1207. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01053-2>.
- [268] F.E. Kennedy, Y. Lu, I. Baker, *Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting*, *Tribol. Int.* 82 (2015) 534–542. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.10.022>.
- [269] E.I. Zamulaeva, A.N. Sheveyko, Y.Y. Kaplanskii, E.A. Levashov, *Structure Formation and Tribological Properties of Mo-Si-B-Hf Electrospark Coatings Based on Mo₂Ni₃Si Laves Phase*, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma15165613>.
- [270] D. Horwat, E. Jimenez-Pique, J.F. Pierson, S. Migot, M. Dehmas, M. Anglada, *High hardness, low Youngs modulus and low friction of nanocrystalline ZrW₂ Laves phase and Zr_{1-x}W_x thin films*, *J. Phys. Chem. Solids*. 73 (2012) 554–558. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.12.009>.
- [271] N. Li, H. Yan, *The Effects of Rare Earth Pr and Heat Treatment on the Wear Properties of AZ91 Alloy*, *Crystals*. 8 (2018) 1–13. <https://doi.org/10.3390/cryst8060256>.
- [272] A. Duckham, D. Shechtman, B. Grushko, *Influence of Grain Orientation on Friction and Wear Behavior in Quasicrystalline Alloys*, *MRS Online Proc. Libr.* 643 (2001) 811–816. <https://doi.org/10.1557/proc-643-k8.1>.
- [273] M.J. Styles, W.W. Sun, D.R. East, J.A. Kimpton, M.A. Gibson, C.R. Hutchinson, *On the competition in phase formation during the crystallisation of Al-Ni-Y metallic glasses*, *Acta Mater.* 117 (2016) 170–187. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.016>.
- [274] K.J. Laws, B. Gun, M. Ferry, *Influence of Casting Parameters on the Critical Casting Size of Bulk Metallic Glass*, *Metall. Mater. Trans. A.* 40 (2009) 2377–2387. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9929-7>.
- [275] L. Wang, J. Liu, A. Liu, S. Zhai, *Effect of Pouring Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Zr-Based Amorphous Alloys*, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 394 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/394/3/032121>.
- [276] M. Srinivas, B. Majumdar, G. Phanikumar, D. Akhtar, *Effect of Planar Flow Melt Spinning Parameters on Ribbon Formation in Soft Magnetic Fe_{68.5}Si_{18.5}B₉Nb₃Cu₁ Alloy*, *Metall. Mater. Trans. B.* 42 (2011) 370–379. <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9476-7>.
- [277] R. Xu, *The effect of high pressure on solidification microstructure of Al-Ni-Y alloy*, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2818–2820. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.065>.

- [278] A.L. Vasiliev, N.D. Bakhteeva, M.Y. Presniakov, S. Lopatin, N.N. Kolobyлина, A.G. Ivanova, E. V. Todorova, *Microstructural Peculiarities of Al-Rich Al-La-Ni-Fe Alloys*, Metall. Mater. Trans. A. 50 (2019) 1995–2013. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05127-x>.
- [279] Y. Song, Q. Sun, Y. Jiang, J. Fang, S. Wang, T. Zhang, *Crystallization of Cobalt Amorphous Alloys Under Field Annealing*, J. Nanosci. Nanotechnol. 12 (2012) 1074–1083. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4262>.
- [280] F. Presuel-Moreno, M.A. Jakab, N. Tailleart, M. Goldman, J.R. Scully, *Corrosion-resistant metallic coatings*, Mater. Today. 11 (2008) 14–23. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70203-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70203-7).
- [281] P.J. Squire, I.T.H. Chang, *Development of rapidly solidified Al-Y-Ni-based alloys*, Mater. Sci. Eng. A. 449–451 (2007) 1009–1012. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.274>.
- [282] R.A. Dunlap, J.R. Dahn, D.A. Eelman, G.R. MacKay, *Microstructure of supersaturated fcc Al-Fe alloys: A comparison of rapidly quenched and mechanically alloyed Al₉₈Fe₂*, Hyperfine Interact. 116 (1998) 117–126. <https://doi.org/10.1023/A:1012685713970>.
- [283] H.M. Fu, J. Mu, A.M. Wang, H. Li, Z.Q. Hu, H.F. Zhang, *Synthesis and compressive properties of Al-Ni-Y metallic glass*, Philos. Mag. Lett. 89 (2009) 711–716. <https://doi.org/10.1080/09500830903267074>.
- [284] J.R. Scully, A. Gebert, J.H. Payer, *Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses*, J. Mater. Res. 22 (2007) 302–313. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0051>.
- [285] L.M. Zhang, A.L. Ma, H.X. Hu, Y.G. Zheng, B.J. Yang, J.Q. Wang, *Effect of Microalloying with Ti or Cr on the Corrosion Behavior of Al-Ni-Y Amorphous Alloys*, Corrosion. 74 (2018) 66–74. <https://doi.org/10.5006/2451>.
- [286] X. Liu, X. Wang, Y. Si, X. Zhong, F. Han, *Crystallization behavior of Al₇₀Fe_{12.5}V_{12.5}Nb₅ Amorphous Alloy Formed by Mechanical Alloying*, Materials (Basel). 12 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.3390/ma12030383>.
- [287] B. Zhu, X. Wang, X. Li, D. Wang, Y. Qin, F. Han, *Bulk amorphous Al₇₅V_{12.5}Fe_{12.5-x}Cu_x alloys fabricated by consolidation of mechanically alloyed amorphous powders*, J. Alloys Compd. 586 (2014) 645–649. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.099>.

Streszczenie

Dynamiczny rozwój przemysłu stwarza zapotrzebowanie na wysokiej jakości stopy aluminium, które są stosowane na ważne elementy konstrukcyjne. Aspekty ekologiczne związane z ograniczonymi zasobami naturalnymi stanowią szczególne wyzwanie dla współczesnej inżynierii materiałowej. Naukowcy ponownie zwrócili uwagę na stopy lekkie, szczególnie na bazie aluminium, równocześnie podkreślając istotne znaczenie nowo opracowanych składów chemicznych. Pomimo licznych artykułów naukowych, brakuje uporządkowanych danych na temat reguł projektowania oraz wytwarzania determinujących uzyskanie określonej struktury w zależności od składu chemicznego w nowo opracowanych stopach aluminium.

Celem pracy było zaprojektowanie składów chemicznych stopów trójskładnikowych Al-(Cr,Cu,Zr,Ni)-Fe oraz czteroskładnikowych Al-Ni-Fe-Y dla uzyskania struktury amorficznej, nanokrystalicznej oraz złożonych faz międzymetalicznych. W tezie badawczej założono, że na podstawie parametrów związanych z energią swobodną Gibbsa, entalpią mieszania i entropią niedopasowania możliwe jest wytworzenie stopów o złożonej strukturze atomowej wraz z poprawą własności fizykochemicznych.

Część badawcza została podzielona na trzy części dotyczące badań struktury i własności stopów $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$, struktury i odporności korozyjnej stopów $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ i $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ oraz weryfikacji parametrów termodynamicznych. Badania struktury przeprowadzono z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej, dyfrakcji neutronów, mikroskopii świetlnej, skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii Mössbauera. Mechanizmy krystalizacji zostały opisane na podstawie skaningowej kalorymetrii różnicowej. W celu weryfikacji wpływu złożonych faz międzymetalicznych, przeprowadzono badania wybranych własności magnetycznych, elektrochemicznych oraz mechanicznych dla stopów $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$. Badania odporności korozyjnej metodą potencjodynamiczną przeprowadzono również dla stopów $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ i $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$.

Na podstawie przeprowadzonych badań struktury, zidentyfikowano fazę kwazikrystaliczną dla stopu wstępnego $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ oraz płytek odlewanych wysokociśnieniowo do form miedzianych $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, $Al_{71}Cu_{24}Fe_5$, $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$. Ponadto, dla stopów Al-Cr-Fe wykazano

Katarzyna Młynarek-Żak

obecność fazy międzymetalicznej $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ o złożonej strukturze. Strukturę amorficzną uzyskano dla stopu $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$ odlewane go z temperatury $1400^{\circ}C$ oraz dla stopu $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ odlewane go z temperatury $1200^{\circ}C$. Stop $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$ oraz $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ w postaci taśm charakteryzowały się strukturą nanokrystaliczną. Na podstawie badań z zastosowaniem spektroskopii Mössbauera określono, że wszystkie badane stopy charakteryzowały się własnościami paramagnetycznymi. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano znaczący wpływ składu chemicznego na zachowanie korozyjne badanych stopów. Równocześnie, stwierdzono pozytywny wpływ faz o złożonej strukturze na odporność korozyjną, ze względu na większy opór polaryzacyjny i mniejszą gęstość prądu korozyjnego dla stopów $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ oraz $Al_{71}Cu_{24}Fe_5$ wytworzonych w postaci płytek zawierających fazy kwazikrystaliczne.

Ponadto, udowodniono, pozytywny wpływ struktury amorficznej w stopach Al-TMs-REEs na odporność korozyjną w porównaniu do stopów o strukturze krystalicznej i nanokrystalicznej. Spośród stopów $Al_{65}(Cr,Zr,Cu,Ni)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cr,Zr,Cu,Ni)_{24}Fe_5$, największą średnią twardością charakteryzowały się stopy z dodatkiem chromu oraz niklu, natomiast najmniejszą z cyrkonem oraz miedzią. Wykazano, że odporność na zużycie ściernie stopów $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$, $Al_{71}Cr_{24}Fe_5$ oraz $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ jest zbliżona do jednofazowych stopów o złożonej strukturze opisywanych w literaturze.

Na podstawie obliczeń termodynamicznych dla stopów Al-TMs, ustalono tendencję formowania faz o złożonej strukturze dla wartości energii swobodnej Gibbsa mieszania oraz formowania struktury amorficznej skierowanych w stronę wartości dodatnich. Dla stopów Al-Ni-Fe-Y o największych wartościach entropii niedopasowania wraz z ujemną entalpią stwierdzono możliwość występowania struktury amorficznej przy zastosowaniu odpowiednich parametrów technologicznych tj. temperatury odlewania. Ponadto, określono, że istnieje szeroki zakres entalpii mieszania, dla których można uzyskać strukturę amorficzną.

Abstract

The dynamic development of the industry creates a demand for high-quality aluminum alloys that are used for important structural elements. Ecological aspects related to increasingly scarce natural resources are a particular challenge for modern materials engineering. Researchers turned their attention again to lightweight alloys, particularly aluminum-based alloys while highlighting the importance of newly developed chemical compositions. Despite numerous scientific articles, there is a lack of structured data on design and manufacturing rules determining the achievement of a specific structure depending on the chemical composition in newly developed aluminum alloys.

The aim of the work was to design the chemical compositions of the Al-(Cr,Cu,Zr,Ni)-Fe ternary alloys and Al-Ni-Fe-Y quaternary alloys to obtain amorphous, nanocrystalline, and structurally complex alloys. The research thesis assumes that, on parameters related to the Gibbs free energies, mixing enthalpy and mismatch entropy, along with the adjustment of technological parameters, it is possible to produce alloys with a complex atomic structure, however, the improvement of physical and chemical properties depends primarily on the chemical composition.

The research part was divided into three sections concerning the study of the structure and properties of the $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ and $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$ as well as the structure and corrosion resistance of $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ and $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ alloys and the verification of thermodynamic parameters. Structural studies were performed using X-ray diffraction, neutron diffraction, light microscopy, scanning and transmission electron microscopy, and Mössbauer spectroscopy. The crystallization mechanisms were described based on differential scanning calorimetry. In order to verify the influence of complex intermetallic phases, tests of selected magnetic, electrochemical, and mechanical properties were carried out for the $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ and $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$ alloys. Corrosion resistance studies by the potentiodynamic method were also performed for $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ and $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ alloys.

Based on the structural characterization, the presence of quasicrystalline phases was identified for the $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ ingot and high-pressure cast plates in copper molds: $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, $Al_{71}Cu_{24}Fe_5$, $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$. In addition, the presence of the $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$ phase with a complex structure was demonstrated for all Al-Cr-Fe alloys. The amorphous structure for

the $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ alloy was obtained at the casting temperature of 1400°C , while for the $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ alloy at 1200°C . The $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$ and $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ alloys in the form of ribbons were characterized by a nanocrystalline structure. Based on studies using Mössbauer spectroscopy, it was determined that all the tested alloys were characterized by paramagnetic properties. On the basis of the obtained results, a significant influence of the chemical composition on the corrosion behaviour of the studied alloys was demonstrated. Additionally, a positive effect of phases with a complex structure on corrosion resistance was found, due to the higher polarization resistance and lower corrosion current density for the $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ and $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ alloys produced in the form of plates containing quasicrystalline phases.

In addition, the positive effect of the amorphous structure in Al-TMs-REEs alloys on corrosion resistance compared to alloys with a crystalline and nanocrystalline structure was proven. Among the $\text{Al}_{65}(\text{Cr},\text{Zr},\text{Cu},\text{Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ and $\text{Al}_{71}(\text{Cr},\text{Zr},\text{Cu},\text{Ni})_{24}\text{Fe}_5$ alloys, the highest average hardness was found in the alloys with the addition of chromium and nickel, while the lowest with zirconium and copper. The wear resistance of the $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{24}\text{Fe}_5$ and $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ alloys is similar to the single phase alloys with a complex structure described in the literature.

Based on thermodynamic calculations for Al-TMs alloys, the tendency of forming phases with a complex structure was determined for the Gibbs free energies of mixing and the formation of an amorphous structure directed towards positive values. The possibility of the occurrence of an amorphous structure was found for Al-Ni-Fe-Y alloys with the most positive mismatch entropy values together with negative enthalpy, using appropriate technological parameters, such as casting temperature. In addition, it was determined that there is a wide range of mixing enthalpies for which an amorphous structure can be obtained.

Wykaz dorobku

Publikacje związane z tematyką pracy

- [1] K. Młynarek-Żak, A. Wierzbicka-Miernik, M. Kądziołka-Gaweł, T. Czeppe, A. Radoń, R. Babilas, *Electrochemical characterization of rapidly solidified Al-(Cr,Cu,Ni,Y,Zr)-Fe alloys*, *Electrochimica Acta* 409 (139836) 2022, doi.10.1016/j.electacta.2022.139836, **100 punktów MEiN, TOP10, IF: 7,336.**
- [2] K. Młynarek-Żak, W. Pakieła, D. Łukowiec, A. Bajorek, P. Gębara, A. Szakál, I. Dhiman, R. Babilas, *Structure and selected properties of Al-Cr-Fe alloys with the presence of structurally complex alloy phases*, *Scientific Reports* 12 (14194) 2022, doi.10.1038/s41598-022-17870 0, **140 punktów MEiN, TOP10, IF: 4,996.**
- [3] R. Babilas, K. Młynarek, W. Łoński, M. Lis, D. Łukowiec, M. Kądziołka-Gaweł, T. Warski, A. Radoń, *Analysis of thermodynamic parameters for designing quasicrystalline Al-Ni-Fe alloys with enhanced corrosion resistance*, *Journal of Alloys and Compounds* 868 (159241) 2021, doi.10.1016/j.jallcom.2021.159241, **100 punktów MEiN, TOP10, IF: 5,316.**
- [4] R. Babilas, W. Łoński, K. Młynarek, A. Bajorek, A. Radoń, *Relationship Between the Thermodynamic Parameters, Structure, and Anticorrosion Properties of Al-Zr-Ni-Fe-Y Alloys*, *Metallurgical and Materials Transactions A* 51(8) 2020, doi.10.1007/s11661-020-05833-x, **200 punktów MEiN, IF: 2,726.**
- [5] R. Babilas, K. Młynarek-Żak, W. Łoński, D. Łukowiec, M. Lis, M. Kądziołka-Gaweł, T. Warski, A. Radoń, *Influence of Fe, Cr, and Cu addition on the microstructure, hardness, and anticorrosion properties of Al-Ni-Y alloys*, *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 22 (82) 2022, doi.10.1007/s43452-022-00404-w, **140 punktów MEiN, TOP10, IF: 4,042.**
- [6] R. Babilas, K. Młynarek, W. Łoński, D. Łukowiec, M. Kądziołka-Gaweł, T. Czeppe, L. Temleitner, *Structural Characterization of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ Melt-Spun Alloy by X-ray, Neutron Diffraction, High-Resolution Electron Microscopy and Mössbauer Spectroscopy*, *Materials* 14 (1) 2021, doi.10.3390/ma14010054, **140 punktów MEiN, IF: 3,748.**
- [7] R. Babilas, K. Młynarek-Żak, W. Łoński, D. Łukowiec, T. Warski, A. Radoń, *Study of crystallization mechanism of Al-based amorphous alloys by in-situ high temperature X-ray*

Katarzyna Młynarek-Żak

diffraction method; Scientific Reports 12 (1) 2022, doi.10.1038/s41598-022-09640-9, **140 punktów MEiN, TOP10, IF: 4,996.**

[8] R. Babilas, M. Spilka, **K. Młynarek**, W. Łoński, D. Łukowiec, A. Radoń, M. Kądziołka Gawel, P. Gębara; *Glass-forming ability and corrosion resistance of $Al_{88}Y_{8-x}Fe_{4+x}$ ($x = 0, 1, 2$ at.%) alloys*; Materials 14 (7) 2021, doi.10.3390/ma14071581, **140 punktów MEiN, IF: 3,748.**

[9] **K. Młynarek**, T. Czeppe, R. Babilas, *Structural characterization of rapidly solidified $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ alloy*; Archives of Foundry Engineering 21 (3) 2021, doi.10.24425/afe.2021.138670, **70 punktów MEiN.**

[10] **K. Młynarek-Żak**, M. Lis, R. Babilas; *Metoda melt-spinning w wytwarzaniu amorficznych stopów aluminium*; LAB - Laboratoria, Aparatura, Badania; 2021; 4; 38-40.

Pozostałe publikacje

[1] **K. Młynarek-Żak**, A. Sypien, T. Czeppe, A. Bajorek, A. Kania, R. Babilas, *The Influence of Rapid Solidification on Corrosion Behavior of $Mg_{60}Zn_{20}Yb_{15.7}Ca_{2.6}Sr_{1.7}$ Alloy for Medical Applications*, Materials 14(19) 2021, doi.10.3390/ma14195703, **140 punktów MEiN, IF: 3,748.**

[2] K. Cesarz-Andraczke, A. Kania, **K. Młynarek**, R. Babilas, *Amorphous and Crystalline Magnesium Alloys for Biomedical Applications* w książce *Magnesium Alloys Structure and Properties* pod red. Tomasza Tańskiego i Pawła Jarki wyd. IntechOpen ISBN 978-1-83962-467-4.

[3] D. Szyba, R. Kubina, **K. Młynarek-Żak**, A. Radoń, A. Kania, R. Babilas; *Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable $CaMgZnYbBAu$ alloys*; Scientific Reports 12 (1) 2022, doi.10.1038/s41598-022-25069-6, **140 punktów MEiN, TOP10, IF: 4,996.**

[4] P. Sakiewicz, K. Piotrowski, A. Bajorek, **K. Młynarek**, R. Babilas, W. Simka, *Surface modification of biomedical $MgCa_{4.5}$ and $MgCa_{4.5}Gd_{0.5}$ alloys by micro-arc oxidation*; Materials 14 (6) 2021, doi.10.3390/ma14061360, **140 punktów MEiN, IF: 3,748.**

[5] W. Łoński, M. Spilka, M. Kądziołka-Gawel, P. Gębara, A. Radoń, T. Warski, S. Łoński, K. Barbusiński, **K. Młynarek-Żak**, R. Babilas, *Microstructure, magnetic properties, corrosion*

Katarzyna Młynarek-Żak

resistance and catalytic activity of dual-phase AlCoNiFeTi and AlCoNiFeTiSi high entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds 934 (167827) 2023, doi.10.1016/j.jallcom.2022.167827, **100 punktów MEiN, TOP10, IF: 5,316.**

[6] W. Łoński, M. Spilka, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, A. Radoń, T. Warski, **K. Młynarek-Żak**, R. Babilas; *The effect of cooling rate on the structure and selected properties of AlCoCrFeNiSix ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75$) high entropy alloys*, Journal of Alloys and Compounds 905 (164074) 2022, doi.10.1016/j.jallcom.2022.164074, **100 punktów MEiN, TOP10, IF: 5,316.**

[7] **K. Młynarek**, J. Żmudzki; *Distribution of forces on supporting teeth in the midpalatal expander during Hyrax screw pre-load*; Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering 93 (1/2) 2019, doi. 10.5604/01.3001.0013.4138, **70 punktów MEiN.**

[8] **K. Młynarek**, D. Szyba, R. Babilas, A. Bajorek; *Zastosowanie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów do analizy produktów korozji stopów wapnia*; LAB - Laboratoria, Aparatura, Badania; 2020; 2; 30-32.

[9] **K. Młynarek-Żak**, J. Żmudzki; *The effect of porous compliance bushings in a dental implant on the distribution of occlusal loads*; Scientific Reports, artykuł przyjęty do publikacji 2.04.2023 r., **140 punktów MEiN, TOP10, IF: 4,996.**

Udział w konferencjach

[1] 28-30.09.2020r., **60. International Scientific Conference Solidification and Crystallization of Metals 2020**, międzynarodowa konferencja online, temat wystąpienia: “*Structure and properties of rapidly solidified Al-Ni-Fe alloys*”, j. angielski, referat.

[2] 16.11.2020r., **XII Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce- Badania i Rozwój**, krajowa konferencja online, temat wystąpienia: “*Charakterystyka struktury stopów $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ wytwarzanych z różną szybkością chłodzenia*”, j. polski, referat.

[3] 14-15.04.2021r., **InterNanoPoland 2020**, międzynarodowa konferencja online, temat wystąpienia: “*Structural characterization of quasicrystalline $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$ alloy prepared by rapid solidification*”, j. angielski, referat.

[4] 6-9.06.2021r., **6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface ISSIS**, międzynarodowa konferencja online, tytuł posteru: *“Electrochemical characterization of rapidly solidified Al-(Cr,Cu,Ni,Y,Zr)-Fe alloys”*.

[5] 28.06-2.07.2021r., **Physics of Magnetism 2021 (PM'21)**, międzynarodowa konferencja online, temat posteru: *„Structural, thermal and magnetic characterization of Al-(Ni, Cr, Cu, Y)-Fe alloys”*.

[6] 8-9.11.2021r., **SYNERGY: Strengthening scientific potential by establishing key international partNERships with leading universities to reach the level of high competency and research excellence Concluding conference**, międzynarodowa konferencja online, temat posteru: *“Comparative studies of photopolymerized resins used in 3D printing for dental applications”*.

[7] 25.04.2022r., **Międzynarodowe spotkanie naukowe e-konferencja POB3: Materiały Przyszłości w ramach Priorytetowych Obszarów Badawczych Politechniki Śląskiej**, międzynarodowa konferencja online, temat wystąpienia: *„Structure and selected properties of Al₇₁Ni₂₄Fe₅ alloy prepared by rapid solidification”*, j. angielski, referat.

[8] 26.05.2022r., **XXIII Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa Materiały i Technologie XXI wieku**, międzynarodowa konferencja, Katowice (Polska), temat referatu: *„Wybrane Własności Stopów Aluminium o Złożonej Strukturze”*, j. polski, referat.

[9] 12-15.06.2022r., **MTS Conference Material Technologies in Silesia**, międzynarodowa konferencja, Wisła (Polska), temat referatu: *„Structure and properties of Al₆₅Cr₂₀Fe₁₅ and Al₆₅Zr₂₀Fe₁₅ alloys manufactured by different cooling rates”*, j. polski, referat, temat posteru: *„The anticorrosion properties of entropy stabilized Al₈₅(Ni,Fe,Cr,Cu)₁₀Y₅ amorphous and nanocrystalline alloys”*.

[10] 28.08-1.09.2022r., **The European Corrosion Congress EUROCORR 2022 - Corrosion in a Changing World: Energy, Mobility, Digitalization**, międzynarodowa konferencja, Berlin (Niemcy), tematy posterów: *“Corrosion behavior of Al-based structurally complex alloys”*, *“Corrosion resistance of rapid solidified Al₈₅(Ni,Fe,Cu)₁₀Y₅ alloys in 3.5% NaCl solution”*.

[11] 11-16.09.2022r., **2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties**, międzynarodowa konferencja, Kraków (Polska), tematy posterów:

Katarzyna Młynarek-Żak

„*Electrochemical Study of Quasicrystalline Al-Ni-Fe Alloys*”, „*Corrosion Behavior of Al-Cr-Fe Alloys with Structurally Complex Phase Presence*”.

[12] 28-30.09.2022r., **62. International Scientific Conference Solidification and Crystallization of Metals 2022**, międzynarodowa konferencja, Gliwice (Polska), temat referatu: “*Charakterystyka struktury i wybranych własności stopów $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{65}Cr_{20}Fe_{15}$* ”, j. polski, referat.

Staże krajowe i zagraniczne, czas pomiarowy w zagranicznych ośrodkach badawczych

[1] staż krajowy: 6.10-6.11.2020, **Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie**, zakres stażu: badania kalorymetryczne oraz skaningowa mikroskopia elektronowa;

[2] staż zagraniczny w ramach programu NAWA: 13-27.09.2021, **Universidade do Minho w Guimarães (Portugalia)**, zakres stażu: badania kalorymetryczne oraz spektroskopia FTIR;

[3] staż zagraniczny w ramach pakietu mobilnościowego uzyskanego w zakresie grantu dla najlepszych doktorantów: 15-29.06.2022, **Vysoká škola chemicko-technologická w Pradze (Czechy)**, zakres stażu: badania stopów aluminium o strukturze kwazikrystalicznej, nanokrystalicznej i amorficznej z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej;

[4] czas pomiarowy w **Budapesztańskim Centrum Neutronów (Węgry)**: 21.07.2021, zakres badań: zastosowanie dyfrakcji neutronowej w badaniu struktury atomowej wybranych stopów Al-TM-Fe.

[5] czas pomiarowy w **Budapesztańskim Centrum Neutronów (Węgry)**: 6-10.02.2023, zakres badań: zastosowanie dyfrakcji neutronowej w badaniu struktury atomowej amorficznych i nanokrystalicznych stopów Al-Ni-Y-Fe.

Projekty

[1] 1.10.2019-12.02.2023 – „*Podejście termodynamiczne w projektowaniu amorficznych, nanokrystalicznych i kwazikrystalicznych stopów na osnowie aluminium o zwiększonej wytrzymałości i odporności korozyjnej do zastosowań specjalnych*”, wykonawca pomocniczy w projekcie OPUS 2018/29/B/ST8/02264 finansowanym przez **Narodowe Centrum Nauki**.

Katarzyna Młynarek-Żak

[2] 2.01.2020-31.12.2021 - "Badanie właściwości aplikacyjnych stopów magnezu o strukturze amorficznej w płytkach do zespołów przy leczeniu złamań żuchwy", stypendium projakościowe będące wsparciem dla rozpoczęcia działalności naukowej w nowej tematyce w ramach **priorytetowych obszarów badawczych Politechniki Śląskiej** (nr 09/FSW18/0003-03/2019).

[3] 28.05.2020-31.12.2020- realizacja zadania badawczego „Badanie wpływu dodatków metali przejściowych na kształtowanie faz kwazikrystalicznych w stopach Al-Cu-Fe oraz ich właściwości mechanicznych, magnetycznych, cieplnych i elektrochemicznych” (nr 10/010/BKM20/0375).

[4] 10.05-31.12.2021- realizacja zadania badawczego „Badania struktury i własności biodegradowalnych stopów Mg-Zn-Ca-Yb-Sr do zastosowań na implanty ortopedyczne” (nr 10/010/BKM21/1052).

[5] 31.12.2022- realizacja zadania badawczego „Badania struktury i wybranych własności wielofazowych stopów Al-Cr-Fe wzmacnianych fazami złożonymi strukturalnie typu SCAP (Structurally Complex Alloy Phase)” (nr 10/010/BKM22/1107).

Zgłoszenia patentowe

[1] *Bioresorbowalny stop $Mg_{55}Zn_{20}Ca_4Yb_{20}Sr_1$ do zastosowań w ortopedii* (nr: UPRP: P.440814).

Nagrody i wyróżnienia

[1] 2.10.2019- Medal *Omniium Studiosorum Optimo* dla **najlepszych absolwentów Politechniki Śląskiej**.

[2] 2.10.2019- **Nagroda I stopnia Rektora Politechniki Śląskiej** za bardzo dobre wyniki w nauce, wzorowe wypełnianie obowiązków studenta i wyróżniającą się aktywność naukową.