



Mechaniczne i strukturalne aspekty szybkiej krystalizacji wybranych stopów aluminium

Mechanical and structural aspects of rapid solidification of selected aluminum alloys

(1) Ludwik Błaż*, (2) Anna Kula

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych, Katedra Nauki o Materiałach i Inżynierii Metali Nieżelaznych, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

Informacje o artykule

Zgłoszenie: 4.10.2017

Recenzja: 25.10.2017

Akceptacja: 30.03.2018

Wkład autorów

- (1) Równorzędny udział w pracach badawczych, publikowaniu wyników i równorzędny udział w opracowaniu artykułu w prezentowanej formie przeglądowej
- (2) Równorzędny udział w pracach badawczych, publikowaniu wyników i równorzędny udział w opracowaniu artykułu w prezentowanej formie przeglądowej

Streszczenie

W przeglądowej formie przedstawiono wyniki dotychczasowych badań szybko-kryształizowanych stopów aluminium, które wykonano w latach 1999–2016 w ramach współpracy naukowo-badawczej Wydziału Metali Nieżelaznych AGH i Nihon University w Tokio. Zastosowanie rozpylania ciekłego stopu na powierzchnię intensywnie chłodzonego walca miedzianego pozwoliło uzyskać cienkie płatki metaliczne, które następnie konsolidowano mechanicznie w procesie prasowania, odgazowania próżniowego i wyciskania. Badano materiały zawierające dodatki stopowe takie, jak Si, Mn, Fe, Ni, Co oraz typowy skład dla wybranych stopów serii 7000 (Mezo10 i Mezo20). Wyróżniono trzy grupy materiałów różniących się trwałością efektu rozdrobnienia składników strukturalnych po szybkiej rekrytalizacji. W warunkach wyżarzania w podwyższonej temperaturze najbardziej stabilne wydzielenia (Si) stwierdzono w stopach RS Al-Si. Stopy RS zawierające metale przejściowe takie, jak Fe, Ni, Mn, Co charakteryzują się umiarkowanie stabilną morfologią wydzieleni, które ulegają bardzo powolnej koagulacji w wysokiej temperaturze, lecz nie osiągają rozmiarów typowych dla materiałów wytwarzanych w technologiach przemysłowych. Stwierdzono, że szybka krystalizacja wymienionych stopów znacząco zwiększa nie tylko własności wytrzymałościowe, ale również plastyczność powyższych stopów. Do trzeciej grupy szybko-kryształizowanych materiałów należą wyroby ze stopów serii 2000, 6000, 7000, które w technologiach przemysłowych poddaje się umocnieniu w procesie starzenia. Pokazano przykłady badań strukturalnych i mechanicznych stopów Mezo10 i Mezo20 (seria 7000). Materiały RS wykonane z tych stopów charakteryzują się obecnością wydzieleni o wymiarach 0,5–1,5 μm zawierających podstawowe dodatki stopowe Zn, Mg, Mn. Obecność tych wydzieleni wynika z procesu szybkiej krystalizacji, który nadaje cechy struktury odmienne od przewidywanych zgodnie z wykresem równowagi termodynamicznej.

Słowa kluczowe: szybka krystalizacja, stopy aluminium, rozdrobnienie ziarna, rozdrobnienie wydzieleni, kwazikryształy, wyżarzanie, stabilność struktury

Article info

Received: 4.10.2017

Reviewed: 25.10.2017

Accepted: 30.03.2018

Authors' contribution

- (1) Equal participation in research work, publication of results and equal participation in the development of the article in the presented review form

Abstract

This review presents the results of studies on rapidly-solidified (RS) aluminum alloys that have been performed during the years 1999-2016 as part of scientific and research cooperation program between the Faculty of Non-ferrous Metals at AGH and Nihon University in Tokyo. The application of liquid alloy spraying onto the intensively cooled and rotating copper cylinder made it possible to obtain thin metallic flakes, which were then consolidated mechanically in the process of pressing, vacuum degasification and extrusion. Materials containing alloying elements such as Si, Mn, Fe, Ni, Co, and selected AA7000-series alloys (Mezo10 and Mezo20) were studied. Three groups of materials were distinguished, differing in the persistence of the refinement effect on structural components

* Autor do korespondencji. Tel.: +48 12 617 26 48; e-mail: blaz@agh.edu.pl

* Corresponding author. Tel.: +48 12 617 26 48; e-mail: blaz@agh.edu.pl

(2) *Equal participation in research work, publication of results and equal participation in the development of the article in the presented review form*

following rapid recrystallization. Under annealing conditions at elevated temperature, the most stable precipitates (Si) were observed in RS Al-Si alloys. RS alloys containing transitional metals such as Fe, Ni, Mn and Co are characterized by a moderately stable morphology of precipitates, which undergo very slow coarsening at high temperature but do not reach the sizes typical for materials manufactured by industrial technologies. It was found that rapid crystallization of the aforementioned alloys significantly increases not only their strength properties but also their plasticity. The third group of rapidly-solidified materials include products made of 2000-, 6000- and 7000-series alloys, which are usually hardened by means of aging process in industrial technologies. Examples of structural and mechanical tests conducted on the Mezo10 and Mezo20 (7000-series alloys) are shown. RS materials made from these alloys are characterized by the presence of precipitates with sizes of 0.5-1.5 μm , containing basic alloying elements, i.e. Zn, Mg, Mn. The presence of these precipitates arises from the rapid crystallization process, which bestows structural features different from those expected according to the thermodynamic equilibrium (phase) diagram.

Keywords: *rapid solidification, aluminum alloys, grain refinement, precipitate refinement, quasi-crystals, annealing, structural stability*

Akronimy używane w tekście:

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa
 TEM – prześwietleniowa mikroskopia elektronowa
 SAD – dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru cienkiej folii
 STEM – prześwietleniowa elektronowa mikroskopia skaningowa
 EDS – spektroskopia energii promieniowania rentgenowskiego – analiza składu chemicznego
 HSLA – wysoko-wytrzymałe stale niskostopowe

Acronyms used in the text:

SEM – Scanning Electron Microscopy
 TEM – Transmission Electron Microscopy
 SAD – Selected Area Diffraction
 STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy
 EDS – Energy Dispersive Spectroscopy
 HSLA – High Strength Low Alloyed steels

1. WSTĘP

Projektowanie wysokowytrzymałych materiałów metalicznych zależy nie tylko od właściwego doboru ich składu chemicznego, lecz również od stosowanych technologii w procesie metalurgicznym i przetwórstwie wyrobów. W przemysłowych procesach metalurgicznych wzrost własności mechanicznych można uzyskać na etapie odlewania, stosując np. dodatki modyfikatorów lub zastąpienie klasycznej formy piaskowej kokilą metalową. W każdym przypadku głównym celem jest rozdrobnienie składników struktury odlewu, zwłaszcza wielkości ziarna.

W jednofazowych stopach przemysłowych i metalach zawierających domieszki innych pierwiastków wykorzystuje się przede wszystkim efekt umocnienia roztworowego. Przyczyną zwiększenia własności mechanicznych jest oddziaływanie pola naprężeń wokół dyslokacji ruchliwych z wewnętrznymi naprężeniami w sieci krystalicznej spowodowanymi obecnością atomów obcych w roztworze stałym. Przykładem mogą być

1. INTRODUCTION

Designing of high-strength metallic materials does not only depend on proper selection of their chemical composition but also on the technology applied in the metallurgical process and in processing of products. In industrial metallurgical processes, improvement of mechanical properties can be achieved at the casting stage by using e.g. modifiers or by replacing the classic sand mold with a metal mold to increase the solidification rate. In any case, the main goal is to refine the components of the casting's structure, particularly grain size.

In single-phase industrial alloys and metals containing admixtures of other elements, the solution strengthening effect is employed above all. The interaction of a stress field around mobile dislocations, with internal stresses in the crystal-line lattice due to the presence of alloying atoms in the solid solution, is the cause of improved me-

mosiądze jednofazowe lub stopy aluminium serii 5000.

Znaczny wzrost własności mechanicznych można uzyskać, wykorzystując przemiany fazowe powodujące umocnienie wydzieleniowe. Typowym przykładem są technologie obróbki cieplnej stopów aluminium serii 2000, 6000, 7000. Podobnie jak w przypadku umocnienia wydzieleniowego, można wykorzystać efekt umocnienia dyspersyjnego np. przez wprowadzenie dyspersyjnej fazy ceramicznej w kompozytach metalicznych. W tych przypadkach efekt umocnienia wynika ze sposobu oddziaływania ruchliwych dyslokacji z wydzieleniami lub cząstkami zbrojenia kompozytu (mechanizm przecinania wydzieleni, lub ich omijania przez dyslokacje).

Wśród metod umocnienia wywołanych przemianami fazowymi można wyróżnić metody wykorzystujące przemianę masywną, np. podczas procesu hartowania prowadzącego do przemiany martenzytycznej w stalach węglowych. W stalach wykorzystuje się również procesy strukturalne wynikające z połączenia przemiany martenzytycznej z odpuszczaniem, w tym prowadzące do utworzenia złożonych morfologicznie składników struktury (np. struktury bainitycznej). W tym przypadku wykorzystuje się często proces obróbki cieplno-mechanicznej, łącząc równocześnie przeróbkę plastyczną z obróbką cieplną w jednym ciągu technologicznym. Głównym celem jest uzyskanie struktury zapewniającej wysoką wytrzymałość i dostatecznie dobrą plastyczność niezbędną do plastycznego formowania wyrobów (np. karoserii samochodów).

Wzrost własności mechanicznych podczas przeróbki plastycznej wynika przede wszystkim z umocnienia odkształceniowego, które jest wywołane wzrostem gęstości dyslokacji. Jednakże zakres możliwości wzrostu umocnienia odkształceniowego są ograniczone ze względu na równoczesne zmniejszanie się plastyczności materiału i pękanie wytwarzanego wyrobu przy nadmiernym wzroście odkształcenia. Umocnienie odkształceniowe jest też nietrwałym efektem w warunkach podwyższonej temperatury (zdrowienie, rekrytalizacja). W złożonych procesach obróbki cieplno-plastycznej, stosując odpowiednie warunki technologii plastycznego formowania wyrobu, często wykorzystuje się równocześnie pro-

chanical properties. 5000-series aluminum alloys or α -phase brass are examples of this.

Significant improvement of mechanical properties can be achieved by employing phase transformations that result in precipitation hardening. Heat treatment procedures for 2000-, 6000- and 7000-series aluminum alloys are typical examples. Similarly as in the case of precipitation hardening, the dispersion hardening effect can be achieved by introducing a dispersive ceramic particles into metallic matrix composites. In such cases, the hardening effect arises from the interaction of mobile dislocations with precipitates or reinforcing particles in a composite that depends on particles morphology and the mechanism of their intersection or bypassing of precipitates by moving dislocations.

Among hardening methods induced by phase transformation, some massive transformations such as martensitic transformation in carbon steels can be distinguished. Structural processes arising from the combination of martensitic transformation with tempering are also applied to steels, including processes leading to the formation of morphologically complex structural components (e.g. bainitic structure). In this case, thermo-mechanical treatment, simultaneously combining metal forming with heat treatment in one process line, is often employed. The main goal is to obtain a structure that provides high strength and sufficiently good plasticity for plastic forming of products (e.g. car bodies).

The improvement of mechanical properties during plastic forming is due, above all, to strain hardening induced by the growth of dislocation density. However, the range of potential growth of strain hardening is limited due to the simultaneous reduction of the material's plasticity and cracking of the manufactured product when strain increases excessively. Strain hardening at elevated temperatures can be effectively reduced due to recovery, and recrystallization processes. In combined thermomechanical processing of materials, structural processes associated with heat treatment and plastic strain are often employed

cesy strukturalne charakterystyczne dla obróbki cieplnej i odkształcenia plastycznego, które prowadzą do uzyskania odpowiedniej struktury i pożądanych własności mechanicznych wyrobu. Głównym celem jest zwykle uzyskanie możliwie dużego rozdrobnienia ziarna, odpowiedniej podstruktury dyslokacyjnej (zdrowienie, rekrytalizacja dynamiczna), a także odpowiedniej morfologii wydzielen umacniających w przypadku materiałów stopowych. Typowym przykładem może być walcowanie „na gorąco” blach ze stali niskostopowych typu HSLA (z mikro-dodatkiem Nb, V, Ti), gdzie kontrolowane chłodzenie, wartość zgniotu w poszczególnych przepustach walcowniczych i czas pomiędzy przepustami są ściśle określone doświadczalnie w celu uzyskania drobnoziarnistej struktury ferrytyczno-bainitycznej [1–3]. Uzyskany materiał uzyskuje wysokie własności mechaniczne przy wystarczająco dużej plastyczności, która umożliwia m.in. kształtowanie złożonych elementów karoserii samochodów.

W warunkach technologicznych bardzo często wykorzystuje się połączenie zabiegów przeróbki plastycznej i obróbki cieplnej w celu uzyskania materiałów charakteryzujących się dobrą plastycznością po wyżarzaniu rekrytalizującym, ale też wystarczająco dużą wytrzymałością zależną przede wszystkim od wielkości ziarna. W szczególności, zastosowanie dużego odkształcenia i dobrze dobranych warunków wyżarzania rekrytalizującego dla materiałów jednofazowych pozwala na zmniejszenie wielkości ziarna i uzyskanie efektu tzw. „umocnienia granicami ziarn”. Związek między naprężeniem uplastyczniającym (granicą plastyczności) a wielkością ziarna jest opisywany ogólnie znaną zależnością Halla-Petcha (H-P):

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot D^{-\frac{1}{2}},$$

gdzie: σ_0 i K – stałe charakterystyczne dla danego materiału, D – wielkość ziarna. Powyższe równanie dobrze opisuje wyniki dla przemysłowych metali i stopów, w których wielkość ziarna na ogół nie osiąga wartości mniejszej niż $\sim 1 \mu\text{m}$. Uzyskanie materiałów metalicznych o mniejszej wielkości ziarna jest możliwe m.in. przy wykorzystaniu metod elektrolitycznych, próżniowego naporowywania cienkich warstw lub mechanicznej syntezy (np. kompozytów). Jednakże zmniejsz-

simultaneously by providing the appropriate conditions in metal forming technology, leading to achievement of desired structure and mechanical properties of the product. The primary objective is typically to obtain as high a grain refinement as possible, the appropriate dislocation substructure controlled by recovery and dynamic recrystallization processes, as well as the proper morphology of strengthening precipitates in the case of alloys. Hot rolling of sheets made of low-alloy HSLA steel (with Nb, V, Ti micro-additives) is a good example, where controlled cooling, strain value in individual roll passes and time between the passes are strictly, experimentally defined for the purpose of obtaining a fine-grained ferritic-bainitic structure [1–3]. The material obtained is endowed with high mechanical properties and good enough plasticity to enable forming of complex car body parts.

Under industrial process conditions, a combination of plastic forming and heat treatment operations is frequently employed in order to obtain materials characterized by good plasticity after recrystallization annealing but also by sufficiently high strength, which depends, above all, on grain size. In particular, the application of high strain and aptly selected annealing conditions to single-phase materials makes it possible to reduce grain size and obtain the so-called grain boundary strengthening effect. The relationship between flow stress (yield point) and grain size is described by the commonly known Hall-Petch equation (H-P):

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot D^{-\frac{1}{2}},$$

where: σ_0 and K – characteristic constants of the given material, D – grain size. The equation above provides a good description of results for industrial metals and alloys in which grain size generally does not reach values lower than $\sim 1 \mu\text{m}$. Obtaining metallic material of lower grain size is possible through the use of e.g. electrolytic methods, physical vapor deposition or mechanical alloying (e.g. composites). However, reducing grain size to below $\sim 100\text{nm}$ “breaks” the H-P dependency, decreasing the slope of the σ vs. $D^{-1/2}$

szenie wielkości ziarna poniżej ~100 nm powoduje „załamanie” zależności H-P, czyli zmniejszenie nachylenia zależności σ vs. $D^{-1/2}$. Przy dalszym zmniejszaniu wielkości ziarna, poniżej ~10 nm, obserwuje się wręcz zależność odwrotną, czyli obniżanie się naprężenia uplastyczniającego [4, 5]. Opisany efekt jest zwykle przypisywany wzrostowi udziału poślizgu po granicach ziarn przy ograniczeniu poślizgu dyslokacyjnego wskutek zwiększenia naprężeń niezbędnych do emisji dyslokacji i ich ruchu w bardzo małych ziarnach. Poślizg po granicach ziarn jest związany z procesami dyfuzyjnymi na granicach ziarn i dlatego jego udział w odkształceniu zaznacza się szczególnie w warunkach podwyższonej temperatury i przy małej prędkości odkształcania (poślizg dyfuzyjny).

Jedną z technologii wytwarzania materiałów drobnokrystalicznych jest metoda oparta na szybkiej krystalizacji metali i stopów (**RS – Rapid Solidification**). W krańcowym przypadku, przy odpowiednio dobranym składzie chemicznym i odpowiednio dużej prędkości chłodzenia, można uzyskać materiał amorficzny (szkło metaliczne) [6, 7]. Ze względu na brak możliwości poślizgu dyslokacyjnego w amorficznym materiale uzyskuje się szczególnie wysokie własności wytrzymałościowe przy praktycznie całkowitym braku plastyczności materiału.

Wśród materiałów RS można wyróżnić stopy aluminium, które wykazują strukturę szklisto-krystaliczną, zapewniającą niewielką plastyczność materiału. Przykładem może być cienka taśma ze stopu aluminium RS 442 odlewana w warunkach szybkiej krystalizacji, której strukturę pokazano na rys. 1 [8]. Szkło metaliczne, widoczne pomiędzy ziarnami aluminium o nerwowatym kształcie, zawiera główne dodatki stopowe m.in. Si, Fe, Cu z domieszką Ti, Zr. W tym przypadku, po sprasowaniu pociętej taśmy w odpowiednim pojemniku, można stosować proces wyciskania „na gorąco” celem konsolidacji plastycznej materiału i uzyskania wyrobu o większych wymiarach. Jednakże wysoka temperatura wyciskania najczęściej prowadzi do rozpadu fazy szklistej i utworzenia dyspersyjnych wydzielen typowych dla stabilnego układu równowagi. Podczas starzenia uzyskuje się dodatkowe zwiększenie własności mechanicznych materiału [9, 10].

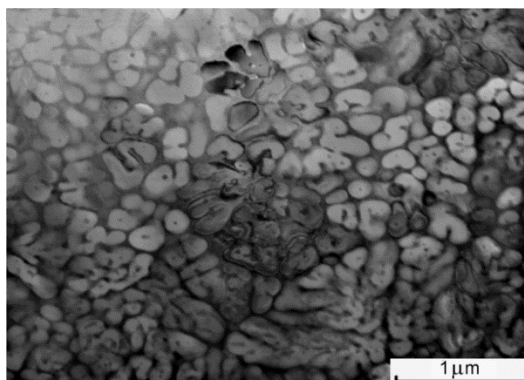
relation. As grain size decreases further, to below ~10nm, an inverse relationship can be observed as a flow stress drops [4,5]. Mentioned effect is usually ascribed to the growing role of slip on grain boundaries with simultaneously limited dislocation slip due to a rise in the stresses required to emit and displace dislocations in very small grains. Slip on grain boundaries is controlled by diffusive processes on grain boundaries, which is why its share in strain is particularly marked at elevated temperatures and low strain rates (diffusive slip).

One of the methods for manufacturing fine-crystalline materials is a method based on rapid solidification (RS) of metals and alloys. In the extreme case, when the chemical composition is properly selected and the cooling rate is appropriately high, amorphous material (metallic glass) can be obtained [6,7]. Due to the absence of dislocation glide in amorphous material, the strength and hardness of the material are particularly high, while the plasticity is very low.

Aluminum alloys that exhibit a mixed glassy and polycrystalline structure, providing low plasticity of the material, can be distinguished among RS materials. One example can be a thin tape made of RS 442 aluminum alloy, cast under rapid solidification conditions. Its structure is shown in Fig. 1 [8]. Metallic glass mainly contains alloying agents: Si, Fe, Cu, with an admixture of Ti, Zr, among others, which can be seen between kidney-shaped aluminum grains. In this case, after the cut tape is pressed in the appropriate container, a “hot” extrusion process can be applied to obtain a bulk product with relatively large dimensions. However the high temperature of extrusion usually leads to decomposition of the vitreous phase and to the formation of dispersive precipitates typical of a stable equilibrium system. Additional improvement of a material’s mechanical properties is achieved over the course of ageing [9, 10].

W większości przemysłowych stopów aluminium uzyskanie fazy szklistej jest bardzo ograniczone. Z tego względu szybką krystalizację wykorzystuje się w praktyce przede wszystkim w celu rozdrobnienia składników strukturalnych i uzyskania wysokich własności, przy dostatecznej plastyczności niezbędnej w procesach plastycznego kształtowania wyrobów.

In most industrial aluminum alloys, the possibility of glassy structure development is very limited. For this reason, rapid solidification is employed in practice in order to, above all, refine structural components and obtain high properties, along with plasticity sufficiently high for plastic forming processes.



Rys. 1. Obraz TEM struktury szybko-krystalizowanego stopu aluminium RS 442 – widoczne jasne ziarna krystaliczne aluminium o nerkowatym kształcie oraz szara amorficzna osnowa pomiędzy nimi, którą jest szkło metaliczne zawierające oprócz aluminium główne dodatki stopowe [8]

Fig. 1. TEM image of the structure of rapidly solidified RS 442 aluminum alloy – light, kidney-shaped, crystalline aluminum grains can be seen, along with a grey amorphous matrix between them, which is metallic glass containing alloying elements and aluminum [8]

Prędkość krystalizacji zależy od szybkości odprowadzania ciepła podczas chłodzenia i ciepła wydzielanego podczas krystalizacji. Z tego względu najlepiej korzystać z rozdrobnionych form zestalonego wyrobu takich, jak cienkie taśmy odlewane na intensywnie chłodzony podkład z miedzi albo proszków metalicznych uzyskiwanych metodą rozpylania ciekłego metalu chłodzonych w osłonie obojętnego gazu (strumień sprężonego argonu, lub azotu). Na rys. 2 pokazano schematycznie dwie metody wytwarzania rozdrobnionych form szybko-krystalizowanych stopów: odlewanie cienkiej taśmy na wirujący bęben miedziany zapewniający szybkie odprowadzenie ciepła krystalizacji oraz metodę rozpylania ciekłego metalu na wirujący bęben (ang. *Spray Deposition*). W tym drugim przypadku ważne jest, aby krople cieczy nie uległy krystalizacji przed uderzeniem w powierzchnię bębna i mogły utworzyć cienkie płatki metaliczne

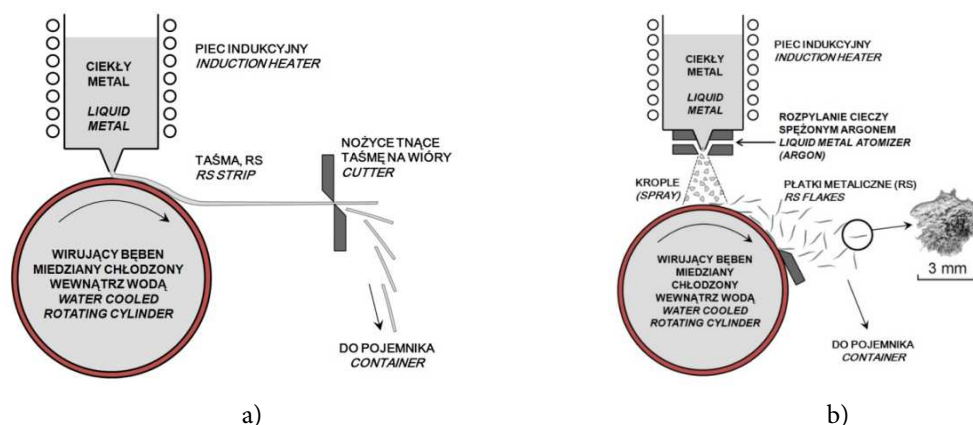
The rate of solidification depends on the rate of heat removal during cooling and the heat emitted during crystallization. For this reason, it is best to use refined forms of a solidified product, such as thin tapes cast onto an intensively cooled copper base, or metallic powders obtained by spraying liquid metal, cooled in neutral gas atmosphere (stream of compressed argon or nitrogen). Fig. 2 presents the schemes of mentioned methods for manufacturing refined forms of RS alloys: casting of a thin metallic ribbon onto a spinning copper drum, ensuring rapid removal of crystallization heat, and metal spray deposition onto a spinning drum. In the latter case, it is important that liquid droplets do not crystallize before hitting the drum's surface, where they can form thin, RS, metallic flakes with thicknesses of 0.05–0.2 mm (an image of a flake is shown in Fig. 2b). Droplets of sprayed metal can

RS o grubości 0,05–0,2 mm (obraz płatką pokazano na rys. 2b). Krople rozpylonej cieczy metalicznej można również krystalizować, chłodząc je w osłonie gazu obojętnego (azot, argon), lub rzadziej, kierując strumień sprayu do wody. Ziarna proszku uzyskują wtedy w przybliżeniu kulisty kształt [11].

Po uzyskaniu silnie rozdrobnionego materiału RS niezbędna jest jego konsolidacja, najczęściej wymagająca wstępnego sprasowania, odgazowania próżniowego i wyciskania wsadu z możliwie dużym współczynnikiem redukcji przekroju. Wpływ temperatury tych procesów jest krytyczny ze względu na cel, którym jest utrzymanie drobnoziarnistej struktury proszkowych produktów RS (proszków lub pociętych kawałków taśm RS). Zbyt wysoka temperatura procesów konsolidacyjnych prowadzi do dużego rozrostu ziarn, a w materiałach stopowych do zmiany rodzaju i morfologii wydzielen, zwłaszcza ich niepożądanego koagulacji. Z drugiej strony zastosowanie zbyt niskiej temperatury utrudnia dyfuzyjne procesy, ograniczając konsolidację wyłącznie do mechanicznego łączenia się metalicznych cząstek. Wytrzymałość takiego wyrobu jest wtedy niewspółmiernie niska w porównaniu z oczekiwanym efektem silnie rozdrobnionych składników struktury. Ważnym czynnikiem zwiększającym adhezyjne połączenie składników proszkowych podczas wyciskania jest sposób przygotowania wstępnie sprasowanego wsadu (próżniowe odgazowanie), a w szczególności możliwie duże odkształcenie wynikające m.in. z redukcji przekroju w procesie wyciskania. W warunkach intensywnego odkształcenia w strefie płynięcia plastycznego następuje pęknięcie zewnętrznych powłok tlenkowych na powierzchniach cząstek granulatu (proszku) i odsłonięcie „czystej” powierzchni metalu. Proces ten znacząco ułatwia zarówno mechaniczne połączenie cząstek typu adhezyjnego, jak i zwiększa skuteczność procesu dyfuzji przez granice łączonych cząstek w procesie ich konsolidacji. W efekcie połączenia dyfuzyjnego własności mechaniczne wyrobu wzrastają znacznie skuteczniej niż w przypadku połączenia wyłącznie adhezyjnego.

also be solidified by cooling them in a shield of neutral gas (nitrogen, argon), or less commonly, by directing the spray into water. Powder grains are then endowed with an approximately spherical shape [11].

After obtaining a highly refined RS material, it must be consolidated, which typically requires preliminary pressing, vacuum degasification and extrusion of the stock with a high enough cross-section reduction to receive the well-consolidated material. The influence of the processing temperature is critical considering the objective, which is to preserve the fine-grained structure of RS powder (powders or cut pieces of RS ribbons). An excessive temperature of consolidation processes leads to large grain growth, and in alloys, to a change in the type and morphology of precipitates, particularly their undesirable coagulation. On the other hand, an insufficiently high temperature impedes diffusive processes, limiting consolidation solely to mechanical joining of metallic RS powder granules. The strength of such a product is incommensurably small in comparison to the expected effect of highly refined structural components. The method of preparing the pre-pressed stock, including vacuum degasification, and high enough strain arising from cross-section reduction in the extrusion process, are important factors that increase adhesive joining of powder components during extrusion. Under conditions of intensive strain, in the zone of plastic flow, external oxide film on RS granules cracks and “pure” metal surfaces become revealed. This process significantly facilitates both mechanical and adhesive joining of particles, and it also improves the effectiveness of diffusion through boundaries of joined particles in the process of their consolidation. As an effect of diffusive joining, the product’s mechanical properties are improved much further than in the case of adhesive joining by itself.



Rys. 2. Przykłady metod szybkiej krystalizacji materiałów metalicznych: (a) odlewanie taśmy na chłodzony bęben miedziany, (b) rozpylanie ciekłego metalu i krystalizacja kropli na wirującym bębnie chłodzonym wodą

Fig. 2. Examples of rapid solidification methods applied to metals: (a) casting of a thin metallic ribbon on a cooled copper drum, (b) spray deposition of liquid metal and droplet crystallization on a spinning, water-cooled drum

Drugim ważnym aspektem szybkiej krystalizacji jest tworzenie się silnie rozdrobnionych wydzielen, wykazujących często cechy faz metastabilnych, w tym również kwasikryształów [12–14]. Temperaturowa odporność silnie rozdrobnionych składników struktury, zwłaszcza w zakresie rozrostu ziarna i koagulacji wydzielen, jest ważną cechą szybko-krystalizowanych materiałów, która może decydować o ich zastosowaniu w produkcji wyrobów przeznaczonych do długotrwałej pracy w podwyższonej temperaturze. Można wyróżnić co najmniej trzy rodzaje stopów aluminium o odmiennej reakcji struktury i własności na działanie podwyższonej temperatury:

- (1) stopy RS, w których morfologia wydzielen praktycznie nie ulega zmianie w podwyższonej temperaturze, np. stopy aluminium serii 4000 (Al-Si);
- (2) stopy RS, w których silnie rozdrobnione wydzielenia ulegają powolnej koagulacji w temperaturze znacznie ponad 400°C – np. stopy aluminium zawierające dodatki Fe, Mn, Ni, Co;
- (3) stopy RS aluminium serii 7000, 2000, 6000 wykazujące małą stabilność wydzielen i wielkości ziarna w podwyższonej temperaturze.

Przykłady skutków działania podwyższonej temperatury na strukturę i własności materiałów wytwarzanych ze stopów aluminium w oparciu o metodę szybkiej krystalizacji zostaną omówione w dalszej części opracowania. Prezentowany zakres informacji obejmuje przede wszystkim ba-

Another important aspect of solid solidification is the formation of highly refined precipitates, often exhibiting qualities of metastable phases, including quasi-crystals [12–14]. The temperature resistance of highly refined structural components, particularly with respect to grain growth and coagulation of precipitates, is an important feature of RS materials that may predispose them for applications in the manufacture of products intended for work at elevated temperatures for long periods of time. At least three types of aluminum alloys with differing effect of annealing temperature on RS material structure and properties can be distinguished:

- (1) RS alloys, in which the morphology of precipitates is practically unchanged at elevated temperature, e.g. 4000-series aluminum alloys (Al-Si);
- (2) RS alloys in which highly refined precipitates undergo slow coagulation at temperatures significantly over 400°C – e.g. aluminum alloys containing Fe, Mn, Ni, Co additives;
- (3) 7000-, 2000- and 6000-series RS aluminum alloys, exhibiting low stability of precipitates and grain size at elevated temperature.

Examples of the effects of annealing at elevated temperature on the structure and properties of RS materials produced from aluminum alloys will be discussed later in this article. The presented scope of information covers, above all, studies of RS materials produced at the laboratories

dania materiałów RS, które wytworzono w laboratoriach Nihon University w Tokio i poddano badaniom w ramach współpracy naukowej z Wydziałem Metali Nieżelaznych AGH w Krakowie.

2. STOPY ALUMINIUM RS O STABILNEJ MORFOLOGII SKŁADNIKÓW STRUKTURY

Wśród odlewniczych stopów aluminium duże zastosowanie praktyczne znalazły podeutektyczne stopy Al-Si. Ze względu na dużą twardość i kruchość wydzielen krzemu materiał odlewany wykazuje bardzo małą plastyczność, praktycznie uniemożliwiającą przeróbkę plastyczną wyrobów. Stopy aluminium zawierające zwiększoną ilość dodatku krzemu (nadeutektyczne) są stosowane np. na odlewy korpusów silników spalinowych. Cenną zaletą w tym przypadku jest dobra lejność stopu niezbędna w procesie odlewania wyrobów o złożonym kształcie oraz niska rozszerzalność cieplna, bardzo pożądana dla długotrwałej eksploatacji silników spalinowych [15, 16]. Rozszerzalność cieplna zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości krzemu. Z tego powodu poszukiwanie nowych metod wytwarzania wysokokrzemowych stopów aluminium przy równoczesnym rozdrobnieniu ziarn krzemu stwarza możliwość znaczącego zwiększenia wykorzystania wysokokrzemowych stopów aluminium w praktyce technologicznej.

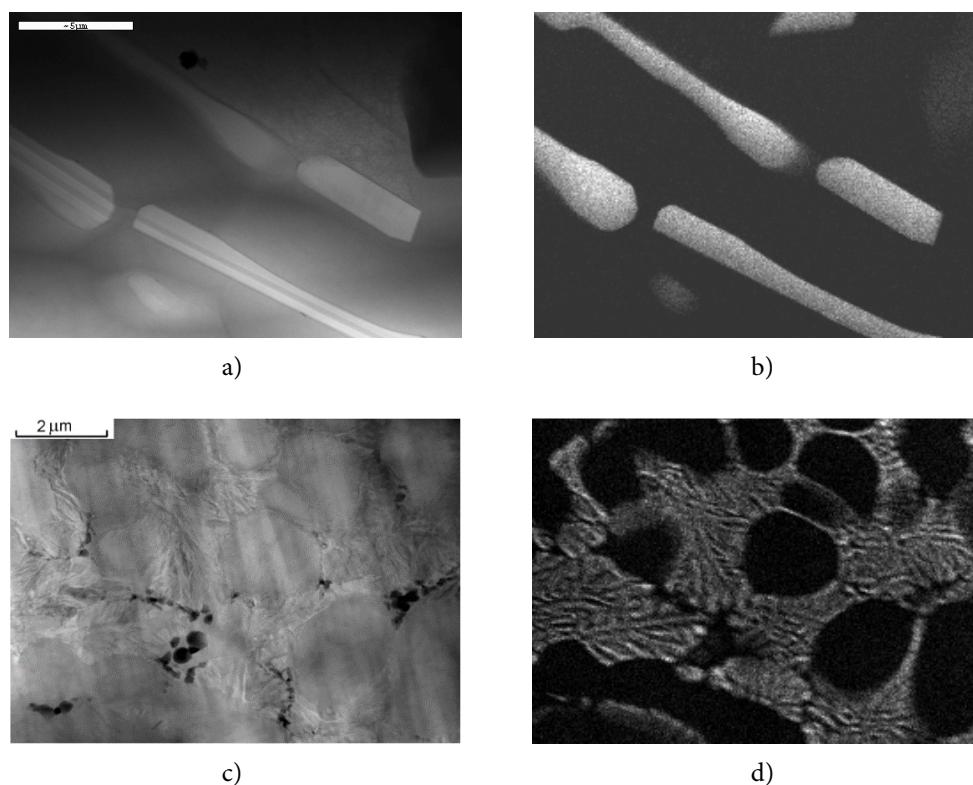
Ważną cechą stopów Al-Si jest wysoka stabilność morfologii składników struktury w podwyższonej temperaturze. Uzyskanie silnego efektu rozdrobnienia wydzielen krzemu jest możliwe w warunkach szybkiej krystalizacji, np. przy zastosowaniu przetopu warstwy przypowierzchniowej odlewu wysokoenergetyczną wiązką lasera [17]. Na rys. 3 pokazano przykładowe obrazy struktury stopu Al-11%Si obserwowane metodą STEM i rozkład krzemu w eutektyce Al/Si uzyskany metodą STEM/EDS. Skanowanie powierzchni próbki wysokoenergetyczną wiązką laserową powoduje, że jezioro ciekłego metalu po przemieszczeniu się wiązki w nowe położenie krzepnie bardzo szybko wskutek odprowadzania ciepła do wnętrza chłodnej i masywnej próbki. Tworzące się wydzielenia krzemu w eutektyce są wielokrotnie mniejsze niż wewnątrz nieprzetopionego materiału.

of Nihon University in Tokyo, conducted jointly within the framework of scientific cooperation with the Faculty of Non-Ferrous Metals at AGH University of Science and Technology in Kraków.

2. RS ALUMINUM ALLOYS WITH A STABLE MORPHOLOGY OF STRUCTURAL COMPONENTS

Among casting aluminum alloys, sub-eutectic Al-Si alloys have found many practical applications. Due to the high hardness and brittleness of silicon precipitates, the cast material exhibits very low plasticity, rendering plastic forming of products practically impossible. Aluminum alloys containing elevated silicon content (hypereutectic alloys) are applied as e.g. castings of combustion engine bodies. In this case, the alloy's good castability, required in the process of casting products of complex shape, and low thermal expansion, very desirable from the perspective of long-term operation of combustion engines, are valuable advantages [15, 16]. Thermal expansion decreases as silicon content increases. For this reason, the search for new methods of manufacturing high-silicon aluminum alloys while simultaneously refining silicon grains creates the potential to increase the applications of high-silicon aluminum alloys in technological practice are required.

High morphological stability of structural components at elevated temperature is an important quality feature of Al-Si alloys. Achieving a strong effect of silicon precipitate refinement is possible under rapid solidification conditions, e.g. by melting of the near-surface layer of the cast with a high-energy laser beam [17]. Fig. 3 shows the structure of Al-11%Si alloy, observed in STEM microscopy, and silicon distribution in the Al/Si eutectic obtained by STEM/EDS. Surface scanning of a sample with a high-energy laser beam causes the pool of liquid metal to solidify very rapidly after the beam moves to a new position, as a result of heat transfer into the interior of the cool and massive sample. The silicon precipitates that form in the eutectic are many times smaller than those inside the unmelted material.



Rys. 3. Rozkład krzemu w eutektyce Al/Si obserwowanej w stopie Al-11%Si: (a) obraz STEM struktury odlewu; (b) rozkład Si w obszarze struktury pokazanej na rys. (a); (c) obraz STEM struktury w przypowierzchniowej warstwie odlewu przetopionej wiązką laserową; (d) rozkład Si w obszarze struktury pokazanej na rys. (c) [17]

Fig. 3. Silicon distribution in the Al/Si eutectic, observed in Al-11%Si alloy: (a) STEM image of casting structure; (b) Si distribution in the area of the structure shown in Fig. (a); (c) STEM image of structure in the near-surface layer of the cast that was re-melted by a laser beam; (d) Si distribution in the area of the structure shown in Fig. (c) [17]

Oryginalnym przykładem może być również lity materiał uzyskany z szybko-krystalizowanych płatków RS ponadeutektycznego stopu aluminium 6061 + 26%Si, które wytworzono metodą pokazaną na rys. 2b [18, 19]. Wprowadzenie dodatku krzemu w ilości 26% mas. powoduje, że w warunkach tradycyjnego odlewania do form piaskowych lub do kokil metalowych powstają duże i kruche wydzielania krzemu pierwotnego, a także gruboziarnista eutektyka Al/Si. Ze względu na znikomą plastyczność wyrobów odlewanych z wysokokrzemowych stopów aluminium nie poddaje się ich kształtowaniu metodami przeróbki plastycznej.

Szybka krystalizacja połączona z konsolidacją płatków RS w procesie prasowania i wyciskania pręta metodą KOBO ($\lambda = 19$) prowadzi nie tylko do rozdrobnienia wydzielen krzemu – bez zauważalnego rozdzielenia na kryształy krzemu pierwotnego i eutektycznego – ale również do uzyskania submikronowych ziarn osnowy. Jak wynika z opublikowanych badań, silne roz-

The material obtained from RS flakes of hypereutectic 6061 + 26%Si aluminum alloy, produced according to the method shown in Fig. 2b, is another original example [18,19]. The addition of silicon in the amount of 26% wt. results in the formation of large and brittle primary silicon precipitates as well as a coarse-grained Al/Si eutectic under conditions of traditional casting into sand or metal molds. Due to the negligible plasticity of cast products from high-silicon aluminum alloys, they are not formed by methods involving plastic strain.

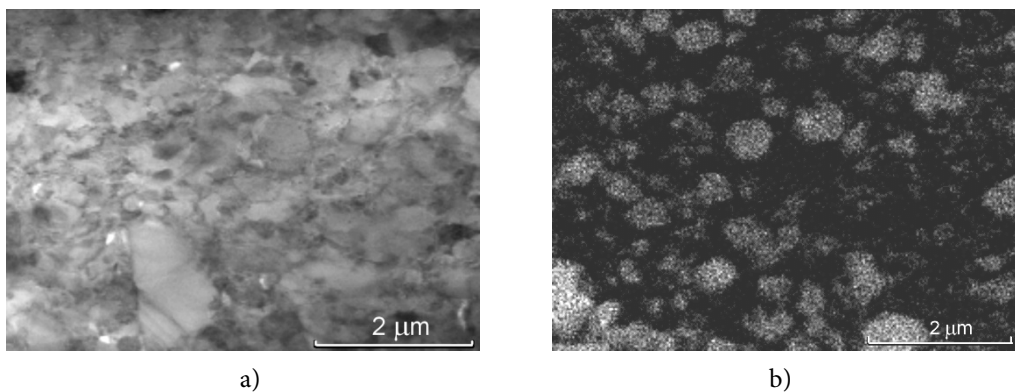
Rapid solidification combined with mechanical consolidation of RS flakes in the pressing and KOBO rod extrusion process ($\lambda = 19$) not only leads to refinement of silicon precipitates – without a noticeable division into primary and eutectic silicon – but also to the formation of sub-micron matrix grains. It was shown that strong refinement of structural components in these al-

drobnienie składników strukturalnych w tych stopach, zwłaszcza wydzielen Si, znacząco zwiększa plastyczność materiału pomimo dużej zawartości krzemu.

Na rys. 4 pokazano przykład struktury (STEM) i rozkładu wydzielen Si w przecie wyciskanym metodą KOBO ($\lambda = 19$) z wstępnie sprasowanego wsadu z płatków stopu aluminium RS 6061 + 26% Si [19]. Zastosowana metoda KOBO stwarza możliwości konsolidacji plastycznej proszków RS lub wiórów RS w procesie wyciskania bez konieczności wstępnego nagrzewania wsadu do wysokiej temperatury, a specyficzny charakter płynięcia plastycznego umożliwia uzyskanie spójnego materiału z użyciem dużego odkształcenia (redukcja przekroju połączona z przemiennym skręcaniem) [20–23]. Na rys. 5 pokazano przykład rury o średnicy 14 mm i grubości ścianki 1 mm wyciskanej metodą KOBO ze stopu RS 6061 + 26% Si, ze stopniem przerobu $\lambda = 33$ [19]. W dostępnej literaturze nie znaleziono informacji nt. technologii wytwarzania podobnych wyrobów z wysokokrzemowych stopów aluminium.

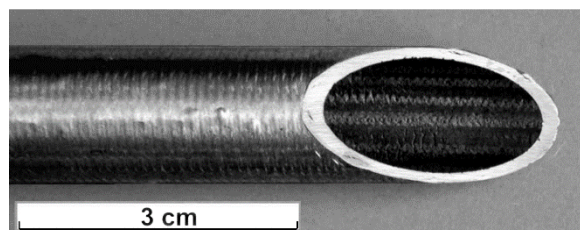
loys, particularly Si precipitates, increases the material's plasticity significantly despite the high silicon content.

Fig. 4 presents an example of the structure (STEM) and distribution of Si precipitates in a rod extruded according to the KOBO method ($\lambda = 19$) from pre-pressed stock made of RS 6061 + 26% Si aluminum alloy flakes [19]. The applied KOBO method creates possibilities of plastic consolidation of RS powders or RS chips by extrusion without the need for pre-heating of the stock to high temperature, and the specific intense plastic flow in this process enables obtainment of a cohesive material through the application of high strain (cross-section reduction is combined with alternating torsion) [20–23]. Fig. 5 shows an example of a pipe 14 mm in diameter, with a wall thickness of 1 mm, extruded according to the KOBO method from RS 6061 + 26% Si alloy, with a cross-section reduction ratio of $\lambda = 33$ [19]. No information on the subject of technology for producing similar products from high-silicon aluminum alloys was found in the available literature.



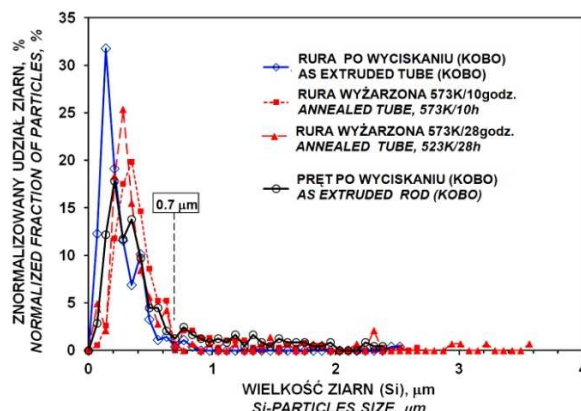
Rys. 4. Struktura pręta wytworzonego metodą KOBO ze stopu RS 6061 + 26% Si: (a) obraz struktury (STEM), (b) przykład rozkładu krzemu (STEM/EDS)

Fig. 4. Structure of rod produced by the KOBO method from RS 6061 + 26% Si alloy: (a) image of structure (STEM), (b) example of silicon distribution (STEM/EDS)



Rys. 5. Rura ze stopu RS 6061 + 26% Si wytworzona metodą KOBO ($\lambda = 33$) [19]

Fig. 5. Pipe made from RS 6061 + 26% Si alloy produced by the KOBO method ($\lambda = 33$) [19]



Rys. 6. Histogram rozkładu cząstek Si w próbkach wyciskanych materiałów RS: rury i pręta oraz w próbkach wyciętych z pręta i wyżarzonych 10 godz. i 28 godz. w 523°C [19]

Fig. 6. Histogram of Si particle distribution in samples of extruded RS materials: pipe and rod, and in samples cut out from the rod annealed for 10 hours and 28 hours at 523°C [19]

Wyżarzanie uzyskanych wyrobów ze stopu RS 6061 + 25%Si – rury ($\lambda = 33$) lub pręta ($\lambda = 19$) – praktycznie nie powoduje zmiany wielkości wydzielen krzemowych ani ich pęknięcia. Ponadto, histogram pokazany na rys. 6 wskazuje, że wielkość większości ziarn Si nie przekracza 0,7 μm zarówno dla materiału po wyciskaniu, jak i dla próbek wyżarzanych w 300°C/28 godz. [19].

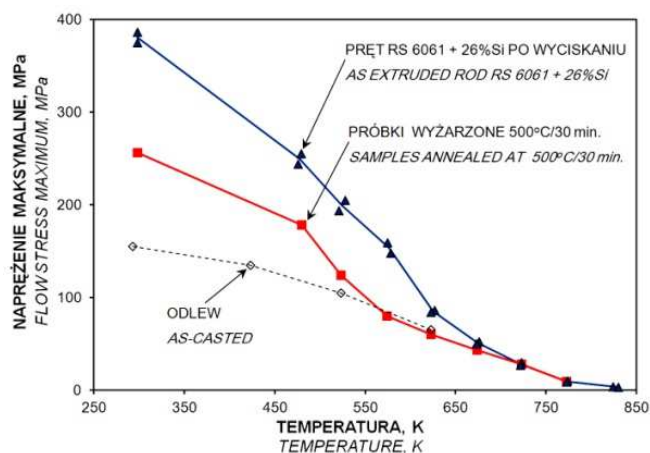
Ultra-drobnodziarnista struktura skutkuje wysokimi własnościami mechanicznymi stopu RS. Na rys. 7 pokazano wpływ temperatury odkształcania na maksymalne naprężenie uzyskane w próbie ściskania próbek wyciętych z pręta (RS 6061 + 26%Si), a także wyżarzonych w temperaturze 500°C/30 min (RS 6061+26%Si – 500°C/30 min). Dla porównania pokazano również wyniki dla porównawczego stopu po odlewaniu w warunkach przemysłowych (dane dla stopu Al-25%Si-1%Cu-1%Ni-1%Mg-0,4%Cu-0,5%Fe z pracy [24]).

Niższa wartość naprężenia uplastyczniającego próbek RS po wyżarzaniu w 500°C/30 min wynika głównie z procesu zdrowienia; nie obserwowano zauważalnych zmian morfologii wydzielen krzemu. Stan naprężeń w próbie jednoosiowego ściskania znacznie ogranicza pęknięcie próbek w porównaniu z próbą jednoosiowego rozciągania. Pomimo to próbki z materiału odlewane, odkształcane w próbie ściskania w temperaturze $\leq 150^\circ\text{C}$, ulegały pęknięciu przed osiągnięciem deklarowanego odkształcenia $\varepsilon_t \approx 0,4$.

Annealing of obtained products made from RS 6061 + 25%Si alloy – pipe ($\lambda = 33$) or rod ($\lambda = 19$) – causes practically no change in the size of silicon precipitates and no cracking of these precipitates was detected. Moreover, the histogram shown in Fig. 6 indicates that the size of the majority of Si grains does not exceed 0.7 μm , both for as extruded material and for samples annealed at 300°C/28 hours [19].

This ultra-fine structure results in high mechanical properties of the RS alloy. Fig. 7 shows the effect of deformation temperature on maximum flow stress obtained in the compression test of samples cut out from the rod (RS 6061 + 26%Si) and of samples annealed at 500°C/30 min (RS 6061 + 26%Si – 500°C/30 min). For comparison, results are also shown for a comparative alloy after casting under industrial conditions (data for Al-25%Si-1%Cu-1%Ni-1%Mg-0.4%Cu-0.5%Fe alloy from work [24]).

The lower flow stress value of RS samples after annealing at 500°C/30 min. mainly arises from the recovery process; no visible changes in silicon precipitate morphology were observed. The stress state in the uniaxial compression test lead to significantly limited cracking of the samples in comparison to the uniaxial tensile test. Despite this, samples of the cast material that were deformed at a temperature $\leq 150^\circ\text{C}$ in the compression test cracked before reaching the declared strain $\varepsilon_t \approx 0.4$.



Rys. 7. Wpływ temperatury odkształcania materiałów ze stopu aluminium 6061+26%Si na maksymalne naprężenie uplastyczniające podczas ściskania w zakresie $\epsilon_t \leq 0,4$ (prędkość odkształcania $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) [19]

Fig. 7. Effect of deformation temperature on maximum flow stress for 6061+26%Si aluminum alloy deformed by compression within the range $\epsilon_t \leq 0.4$ (strain rate $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

3. STOPY ALUMINIUM RS O UMIARKOWANEJ STABILNOŚCI STRUKTURY W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE

Przemysłowe wyroby ze stopów aluminium zawierających dodatki metali z grupy pierwiastków przejściowych takich, jak Fe, Ni, Co, Mn, Zr, Cr nie nadają się do obróbki cieplnej przede wszystkim ze względu na brak wystarczająco dużej zmiany rozpuszczalności w roztworze stałym. Dodatki Zr, Cr stosuje się w praktyce przemysłowej w celu zmniejszenia tendencji do rozrostu ziarna. Dyspersyjne wydzielenia faz aluminiowo-chromowych i aluminiowo-cykonowych tworzą się w procesie odlewniczym, a ich wpływ na zwiększenie własności mechanicznych polega przede wszystkim na hamowaniu migracji granic ziarn i zapobieganiu rozrostowi ziarn podczas wysokotemperaturowej przeróbce plastycznej i obróbki cieplnej. Dodatek magnezu, który stosowano w badanych stopach RS, na ogół nie przekraczał 5% i prowadził do umocnienia roztworowego stopu bez tworzenia dodatkowych faz zawierających magnez. Stosowane dodatki stopowe takie, jak Fe, Ni, Co, Mn w procesie odlewania tworzą stosunkowo duże i kruche wydzielenia, które znacznie ograniczają procesy kształtowania plastycznego ze względu na pękanie materiału. Zastosowanie w tym przypadku metody szybkiej krystalizacji daje możliwość

3. RS ALUMINUM ALLOYS WITH MODERATE STRUCTURAL STABILITY AT ELEVATED TEMPERATURE

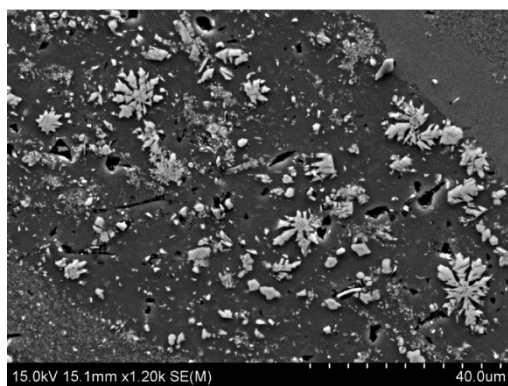
Industrial products made from aluminum alloys containing alloying metals from the group of transitional elements such as Fe, Ni, Co, Mn, Zr, Cr are not suitable for heat treatment due to the lack of sufficiently high change in the solid solution's solubility, above all. Additions of Zr, Cr are applied in industrial practice in order to reduce the tendency of grains to grow. Dispersive precipitates of aluminum-chromium and aluminum-zirconium phases are formed in the casting process, and their effect of improving mechanical properties is based, above all, on inhibiting grain boundary migration and preventing grain growth during high-temperature plastic forming and heat treatment. The addition of magnesium, which was applied in the studied RS alloys, generally did not exceed 5% and resulted in solution strengthening of the alloy without the formation of additional magnesium-containing phases. Addition of alloying elements such as Fe, Ni, Co, Mn form relatively large and brittle precipitates in the casting process, which significantly limit plastic forming processes due to cracking of the material. In this case, the application of the rapid solidification technique results in forma-

uzyskania dużej dyspersji wydzielen. Ze względu na małe wymiary wydzielen nie obserwuje się ich pęknięcia podczas przeróbki plastycznej materiału.

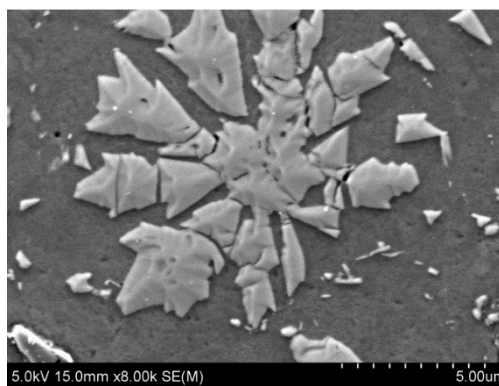
Na rys. 8a i rys. 8b przedstawiono przykład struktury stopu RS Al-3%Mg-8%Fe uzyskanego metodą pokazaną na rys. 2b. Symetria gwiazdzistych wydzieleni aluminiowo-żelazowych wynika najprawdopodobniej ze wzrostu wydzielen na zarodkach wykazujących 10-krotną symetrię typową dla kwazikryształów. Ten szczególny rodzaj kwazikrystalicznej struktury wydzieleni obserwowano w wielu szybko-krystalizowanych stopach aluminium, w szczególności zawierających dodatki Mn, Fe [25–28]. Po mechanicznej konsolidacji płatków (prasowanie, odgazowanie próżniowe i wyciskanie w 400°C) obserwacje przy niedużym powiększeniu ujawniają szczególny obraz struktury pokazany na rys. 8c i rys. 8d. Obraz przypominający słoje na przekroju pnia drzewa wynika ze zróżnicowania morfologii wydzieleni w pojedynczych płatkach RS: im mniejsza kropla ulega krystalizacji, tym drobniejsze wydzielenia powstają w pojedynczym płatku RS. Lokalne zróżnicowanie morfologii wydzieleni wskutek niejednorodnej szybkości krzepnięcia może wystąpić nawet w pojedynczym płatku tak, jak widać na rys. 8a. Zróżnicowanie szybkości krzepnięcia w pojedynczej kropli wynika nie tylko z pojemności cieplnej kropli i szybkości odprowadzania ciepła do otoczenia, ale też jest skutkiem wydzielania ciepła krystalizacji, które hamuje ruch frontu krystalizacji [11].

tion of highly dispersed particles. Due to the small size of precipitates, cracking of particles during plastic forming is not observed.

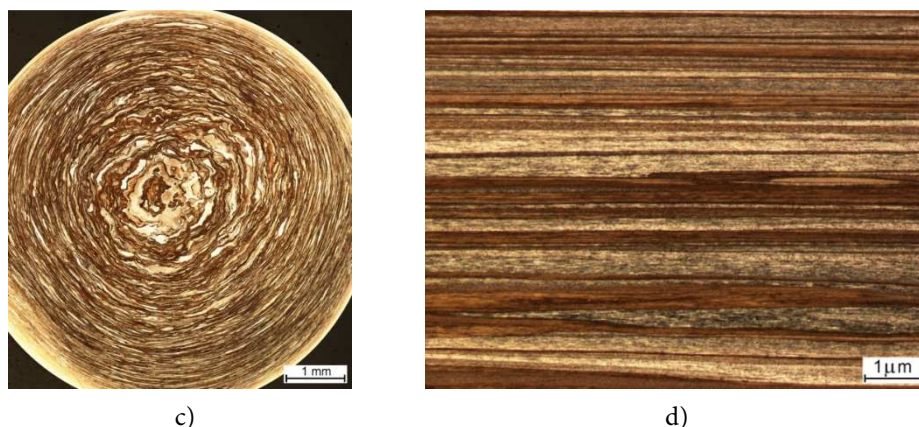
Fig. 8a and Fig. 8b present examples of the structure of RS Al-3%Mg-8%Fe alloy obtained according to the method shown in Fig. 2b. The symmetry of star-shaped aluminum-iron precipitates is probably due to growth of precipitates on nuclei exhibiting 10-fold symmetry, as is typical of quasi-crystals. This particular type of quasi-crystalline precipitate structure has been formerly observed in many rapidly solidified aluminum alloys, particularly in those containing additions of Mn, Fe [25–28]. After mechanical consolidation of flakes (pressing, vacuum degasification and extrusion at 400°C), observations at low magnification reveal the specific picture of the structure shown in Fig. 8c and Fig. 8d. The image, resembling rings on the cross-section of a tree trunk, are the result of varying precipitate morphology in individual RS flakes: the smaller the droplet that is solidified, the finer the precipitates that are formed in a single RS flake. As a result of non-uniform solidification rate, local variation of precipitate morphology may occur even within a single flake, as seen in Fig. 8a. Variation of solidification rate within a single droplet is not only due to the droplet's thermal capacity and rate of heat transfer to its surroundings but is also the result of crystallization heat emission, which inhibits movement of the crystallization front [11].



a)

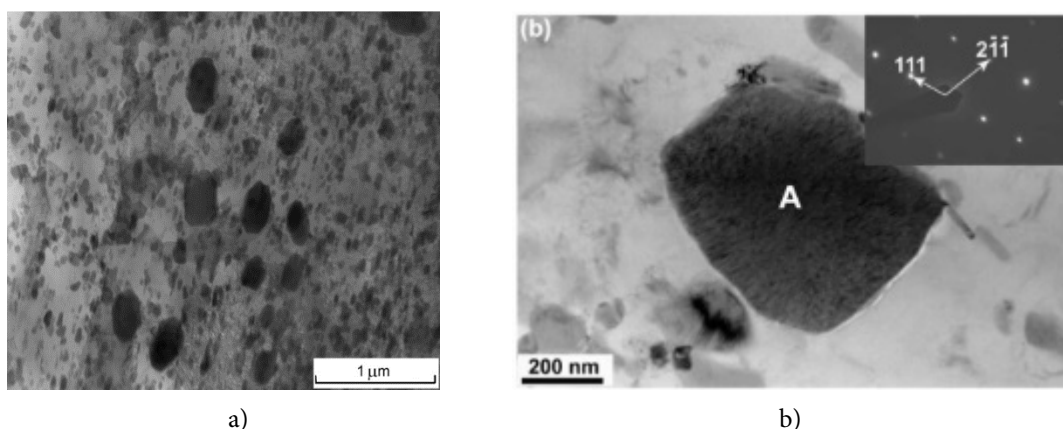


b)



Rys. 8. Struktura szybkoekrystalizowanych stopów RS Al-8%Fe-3%Mg: (a) struktura wzdłużnego przekroju pręta RS Al-8%Fe-3%Mg z widoczną symetrią gwiaździstych wydzieliń aluminio-żelazowych charakterystyczną dla 10-krotnej symetrii kwazikryształów, (b) powiększony obraz jednego z wydzieliń (SEM), (c) struktura wyciskanego na gorąco pręta ze stopu RS Al-4%Fe-5%Mg – przekrój poprzeczny i (d) przekrój wzdłużny (mikroskopia świetlna)

Fig. 8. Structure of RS Al-8%Fe-3%Mg alloys: (a) structure of longitudinal cross-section of RS Al-8%Fe-3%Mg rod with visible symmetry of star-shaped aluminum-iron precipitates, typical of 10-fold quasi-crystal symmetry, (b) magnified image of one of the precipitates (SEM), (c) structure of hot-extruded RS Al-4%Fe-5%Mg alloy rod – cross-section and (d) longitudinal section (light microscopy)



Rys. 9. Struktura stopu RS Al-4%Fe-5%Mg po wyciskaniu w 400°C: (a) obraz STEM, (b) obraz TEM i dyfrakcja z wydzielenia A potwierdzająca strukturę $Al_{13}Fe_4$ [29]

Fig. 9. Structure of RS Al-4%Fe-5%Mg alloy as extruded at 400°C: (a) STEM image, (b) TEM image and diffraction image from precipitate A confirming $Al_{13}Fe_4$ structure [29]

Konsolidacja plastyczna płatków RS wykonana metodą prasowania próżniowego i wyciskania w 400°C powoduje, że w otrzymanych prętach ze stopów Al-Fe i Al-Fe-Mg nie stwierdza się obecności kwazikryształów, lecz wyłącznie wydzielenia stabilnej fazy $Al_{13}Fe_4$ (Al_3Fe) tak, jak pokazano na rys. 9 [29]. Podobnie jak w przypadku stopów RS zawierających dodatki żelaza, również w prętach ze stopów RS zawierających dodatki Mn, Co nie obserwowano struktur metastabilnych, w tym kwazikryształów [30–32]. Dla przykładu na rys. 10a pokazano ob-

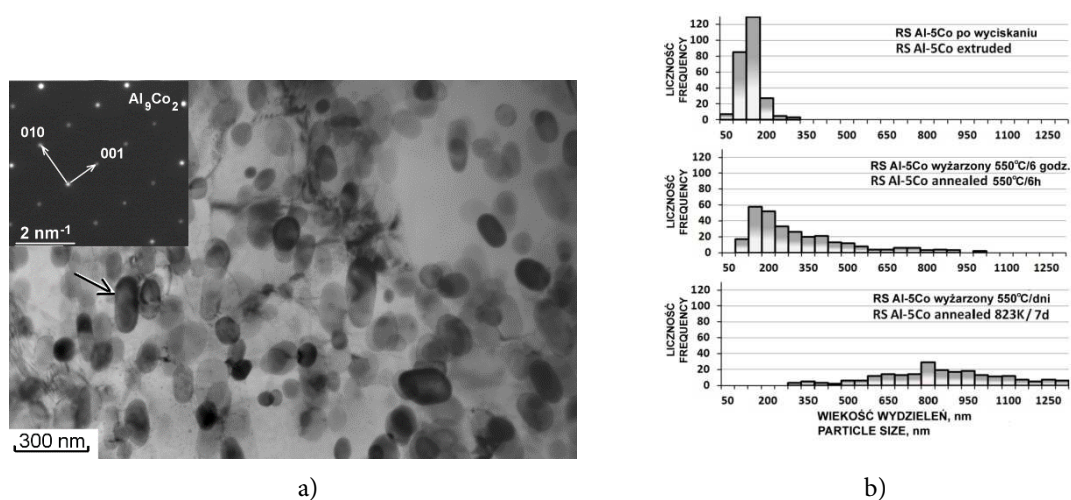
Plastic consolidation of RS flakes performed by vacuum pressing and extrusion at 400°C results in formation of the stable $Al_{13}Fe_4$ (Al_3Fe) (Fig. 9 [29]) phase without any quasi-crystals in Al-Fe and Al-Fe-Mg alloys. Similarly, as in the case of RS alloys with iron content, no metastable structures, including quasi-crystals, were observed in rods made from RS alloys containing additions of Mn, Co [30–32]. As an example, Fig. 11 presents the TEM and diffraction image of the structure (STEM) and Fig. 10b the diffraction from the Al_9Co_2 precipitate in RS Al-5%Co

raz struktury (STEM) i na rys. 10b dyfrakcją z wydzielenia Al_9Co_2 w stopie RS Al-5%Co. Wielkość tych wydzielen w materiale przemysłowym (odlew wyciskany na gorąco) jest wielokrotnie większa, a duża kruchość wydzielen prowadzi do ich pęknięcia podczas procesu wyciskania [32]. Natomiast w stopach szybko-krystalizowanych nie stwierdzono tendencji do pęknięcia małych wydzielen Al_9Co_2 podczas przeróbki plastycznej.

Ważną zaletą szybko-krystalizowanych materiałów stopowych jest stabilność morfologii wydzielen w czasie obróbki cieplno-plastycznej. W stopach RS Al-5%Co i Al-5%Co-5%Mg testowano stabilność wydzielen Al_9Co_2 , wyznaczając próbki w $550^\circ C$ przez 6 godz. i 7 dni, oceniając następnie charakterystyczne histogramy rozkładu wielkości wydzielen pokazane na rys. 10b. Wyniki wskazują na zauważalny rozrost wydzielen, ale ich wielkości wciąż są nieporównywalnie mniejsze niż w materiale wytworzonym w warunkach przemysłowych, czyli po odlewaniu i wyciskaniu „na gorąco”.

alloy. The size of these precipitates in industrial material (hot-extruded casting) is many times greater, and the high brittleness of these precipitates leads them to the cracking during the extrusion process [32]. Meanwhile, no tendency of small Al_9Co_2 precipitates to crack was observed in rapidly solidified alloys during plastic forming.

Morphological stability of precipitates during thermo-mechanical processing is an important advantage of RS alloys. The stability of Al_9Co_2 precipitates in Al-5%Co and Al-5%Co-5%Mg RS alloys was tested by annealing of samples at $550^\circ C$ for 6 hours and 7 days, after which characteristic histograms of precipitate size distribution, shown in Fig. 10b, were assessed. The results indicate noticeable precipitate growth, but their sizes are still incomparably smaller than in material manufactured under industrial conditions, i.e. after casting and hot extrusion.



Rys. 10. Wpływ wyżarzania w $550^\circ C$ na morfologię wydzielen w szybko-krystalizowanym stopie RS Al-5%Co: (a) obraz TEM i dyfrakcja potwierdzająca strukturę wydzielenia typu Al_9Co_2 zaznaczonego na obrazie struktury, (b) histogram rozkładu wydzielen w materiale po wyciskaniu oraz próbek RS Al-5%Co poddanych dodatkowo wyżarzaniu w temperaturze $550^\circ C$ przez 6 godzin i 168 godz. (7 dni) [32]

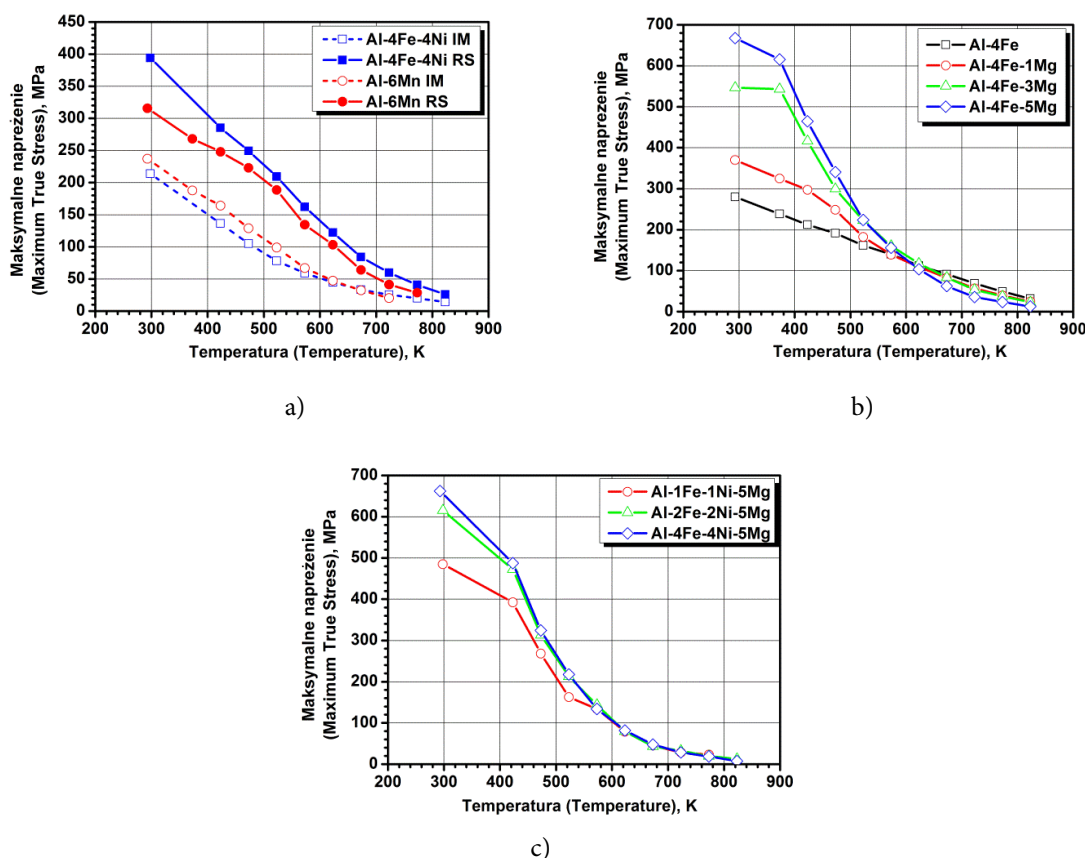
Fig. 10. The effect of annealing at $550^\circ C$ on the precipitate morphology in rapidly solidified Al-5%Co alloy: (a) TEM image and diffraction image confirming the structure of a Al_9Co_2 precipitate, marked on the image of the structure (TEM/SAD), (b) histogram of precipitates distribution in as extruded RS Al-5%Co and Al-5%Co-5%Mg alloys, samples annealed at $550^\circ C$ for 6 hours and 168 hours (7 days) [32]

Podobny problem związany z pękaniem dużych wydzielen podczas przeróbki plastycznej stwierdzono w przypadku stopów Al-Fe-Ni i Al-Mn odlewanych i wyciskanych w warunkach tradycyjnej technologii przemysłowej [30, 31, 33–35].

A similar problem related to cracking of large precipitates during plastic forming was observed in the case of Al-Fe-Ni and Al-Mn alloys cast and extruded under conditions of traditional in-

Trudności w kształtowaniu plastycznym stopów aluminium zawierających dodatki stopowe takie, jak Mn, Fe, Ni, Co, Mo są ogólnie znanym problemem technologicznym. Jak wynika z badań stopów wytworzonych z użyciem szybkiej krystalizacji, silne rozdrobnienie wydzielań po zastosowaniu szybkiej krystalizacji efektywnie zwiększa plastyczność materiałów wskutek m.in. zaniku kruchego pęknięcia wydzielań. Na rys. 11 przedstawiono przykłady wykresów pokazujących wpływ temperatury i składu chemicznego stopów serii Al-Fe-Ni, Al-Fe-Ni-Mg lub Al-Mn na maksimum naprężenia uplastyczniającego w próbie ściskania.

difficulties in plastic forming of aluminum alloys containing alloying elements such as Mn, Fe, Ni, Co, Mo are a generally known technological problem. As demonstrated by studies of alloys produced by means of rapid solidification, efficient refinement of precipitates effectively increases the plasticity of materials mostly due to the disappearance of brittle fracturing of precipitates. Fig. 11 illustrate the effect of deformation temperature and chemical composition of Al-Fe-Ni-, Al-Fe-Ni-Mg and Al-Mn-series alloys on the maximum flow stress in the compression test.



Rys. 11. Wpływ temperatury odkształcania na właściwości szybko-krystalizowanych stopów serii Al-Fe-Ni, Al-Fe-Ni-Mg oraz Al-Mn: (a) porównanie maksymalnego naprężenia uplastyczniającego w zależności od temperatury odkształcania w próbie ściskania dla stopów szybko-krystalizowanych (RS – Rapid Solidification) i handlowych (IM – Industrial Material) [30, 33], (b) wpływ dodatku magnezu na wartość maksymalnego naprężenia uplastyczniającego stopów Al-Fe-Mg [29], (c) wpływ dodatku żelaza oraz niklu na wartość maksymalnego naprężenia uplastyczniającego [33–35]

Fig. 11. Effect of deformation temperature on the properties of rapidly solidified Al-Fe-Ni-, Al-Fe-Ni-Mg- and Al-Mn-series alloys: (a) comparison of the maximum flow stress vs. deformation temperature in compression test for rapidly solidified (RS) and commercial (IM – Industrial Material) alloys [30, 33], (b) influence of magnesium addition on the maximum flow stress of Al-Fe-Mg alloys [29], (c) influence of the addition of iron and nickel on the maximum flow stress value [33–35]

Wartość naprężenia uplastyczniającego stopów RS jest znacznie większa w porównaniu z ma-

The maximum flow stress for RS alloys is significantly higher in comparison to industrial ma-

teriałem przemysłowym IM w szerokim zakresie temperatury odkształcania (rys. 11a). Również dodatek magnezu, który wchodzi do roztworu stałego w osnowie aluminiowej, skutecznie zwiększa umocnienie roztworowe materiału (rys. 11b). W tym przypadku, jak również w kilku innych stopach zawierających dodatek magnezu, stwierdzono jednak odwrotny efekt: powyżej $\sim 400^\circ\text{C}$ – zwiększenie zawartości magnezu obniża naprężenie płynięcia plastycznego. Przyczyną jest najprawdopodobniej zmiana temperatury homologicznej ($T/T_{\text{topnienia}}$) pod wpływem wzrostu zawartości magnezu w stopie, co wiąże się również obniżeniem temperatury *solidus* (początek topnienia przy nagrzewaniu).

W szybko-krystalizowanych stopach Al-Fe-Ni, podobnie jak w stopach przemysłowych, po wyciskaniu „na gorąco” występują wydzielania stabilnej fazy potrójnej FeNiAl_9 (przy stężeniu molowym Fe:Ni $\approx 1:1$) [33–38]. Nieznaczna przewaga molowego udziału Fe w badanych stopach, która wynika z założonej stałej proporcji masowej Fe:Ni = 1:1, nie spowodowała tworzenia się zauważalnych ilości dodatkowych wydzieleni typu Al_3Fe . Wzrost ilości dodatków stopowych Fe, Ni, powoduje wzrost ilości wydzieleni i wzrost naprężeń uplastyczniających (rys. 11c). Nie stwierdzono, aby wzrost stężenia Fe i Ni miało zauważalny wpływ na stopień rozdrobnienia wydzieleni.

Na rys. 12a pokazano strukturę pręta ze stopu RS Al-4Fe-4Ni-5Mg wyciskanego w 400°C . Wielkość wydzieleni może się nieco różnić zależnie od obserwowanego obszaru cienkiej folii co sugeruje, że powstały w oddzielnych płatkach RS krystalizujących z różną prędkością. Należy podkreślić, że podczas badań strukturalnych (TEM, STEM) nie stwierdzono jakichkolwiek śladów wyznaczających pierwotną granicę między konsolidowanymi płatkami poza wspomnianym już zróżnicowaniem wielkości wydzieleni. Świadczy to o dobrze dobranych warunkach konsolidacji płatków RS i dobrej spójności materiału. Na rys. 12b pokazano rozkład pierwiastków (Ni, Fe, Mg) w próbce RS Al-4Fe-4Ni-5Mg odkształconej zgniotem $\varepsilon_t \approx 0,4$ podczas próby ściskania w temperaturze 500°C . Obserwacje TEM ujawniły skutki intensywnej dynamicznej odzyskiwania widoczne w rozkładzie dyslokacji oraz brak jakichkolwiek oznak pęknięcia lub zauwa-

terial (IM) within a broad range of deformation temperature (Fig. 11a). The addition of magnesium, which enters the solid solution in the aluminum matrix, also effectively improves the material's solution strengthening (Fig. 11b). In this case however, as well as in several other alloys with magnesium content, the opposite effect was observed: above $\sim 400^\circ\text{C}$ – increasing magnesium content results in decreased flow stress values. The reason for this is most probably a change of the homologous temperature (T/T_{melting}) due to increased magnesium content in the alloy, which is also linked to a reduction of solidus temperature (beginning of melting during heating).

In rapidly solidified Al-Fe-Ni alloys, similarly as in industrial materials, precipitates of the stable ternary FeNiAl_9 phase (with molar concentration Fe:Ni $\approx 1:1$) are present after hot extrusion [33–38]. The slight predominance of the molar share of Fe in the studied alloys, which results from the assumed constant mass proportion of Fe:Ni = 1:1, did not cause the formation of a noticeable amount of additional Al_3Fe precipitates. An increasing of Fe, Ni alloying addition results in formation of higher volume fraction of precipitates, and higher flow stress during deformation process (Fig. 11c). It was found that an increase of Fe and Ni concentration do not have a noticeable influence on the degree of precipitate refinement.

Structure of a RS Al-4Fe-4Ni-5Mg rod extruded at 400°C is shown in Fig. 12a. The size of precipitates may vary slightly depending on the observed area of the thin foil, which point to different solidification rate of individual RS flakes. It should be emphasized that during TEM and STEM observations, no traces of any kind primary boundaries between consolidated flakes were found; only the differences in particles morphology were observed. This indicates that the conditions of RS flake consolidation were properly selected and the material was well consolidated. Fig. 12b presents the distribution of elements (Ni, Fe, Mg) in a RS Al-4Fe-4Ni-5Mg sample deformed with $\varepsilon_t \approx 0.4$ during a compression test at 500°C . TEM investigations revealed the effects of intensive dynamic recovery visible in the dislocation distribution, as well as the absence of any signs of fracturing or observable change in the shape of precipitates that would be pro-

załnej zmiany kształtu wydzieleni proporcjonalnej do odkształcenia. Analiza EDS wykazała we wszystkich wydzieleniach obecność zarówno niklu, jak i żelaza (FeNiAl_9), przy równomiernym braku Mg, który znajduje się w osnowie poza wydzieleniami. Tak jak w badaniach strukturalnych TEM, STEM dla innych materiałów RS, nie obserwowano w omawianym materiale jakichkolwiek oznak niedoskonałości granic między płatkami RS (brak tlenków, zanieczyszczeń lub mikroporów), co świadczy o bardzo skutecznym mechaniczno-dyfuzyjnym połączeniu płatków w warunkach zastosowanych metod mechanicznej konsolidacji.

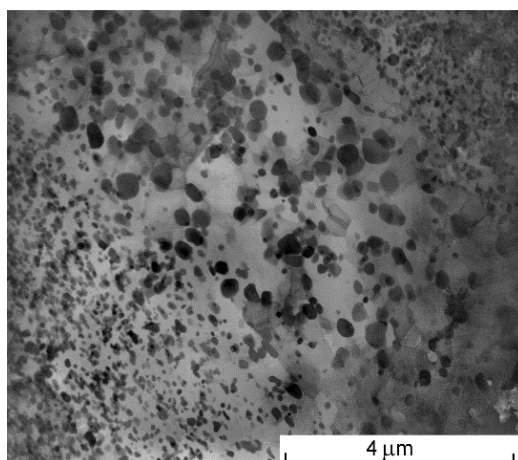
Podsumowując wyniki badań, można wysunąć ogólne wnioski:

1. zwiększenie dodatku Fe, Ni oraz zastosowanie szybkiej krystalizacji prowadzi do zwiększenie naprężenia uplastyczniającego ocenianego w dowolnej temperaturze odkształcania;
2. dodatek Mg zwiększa własności wytrzymałościowe w temperaturze poniżej $\sim 400^\circ\text{C}$, a w wyższej temperaturze efekt jest odwrotny. Podobny wpływ dodatku Mg na zależność naprężenia od temperatury obserwowano również dla pozostałych stopów zawierających dodatki Co, Fe, Mn. Obniżenie naprężeń uplastyczniających powyżej $\sim 400^\circ\text{C}$ można przypisać niższej temperaturze homologicznej stopów aluminium zawierających dodatek Mg (temperatura topnienia maleje wraz ze wzrostem zawartości Mg w roztworze stałym).

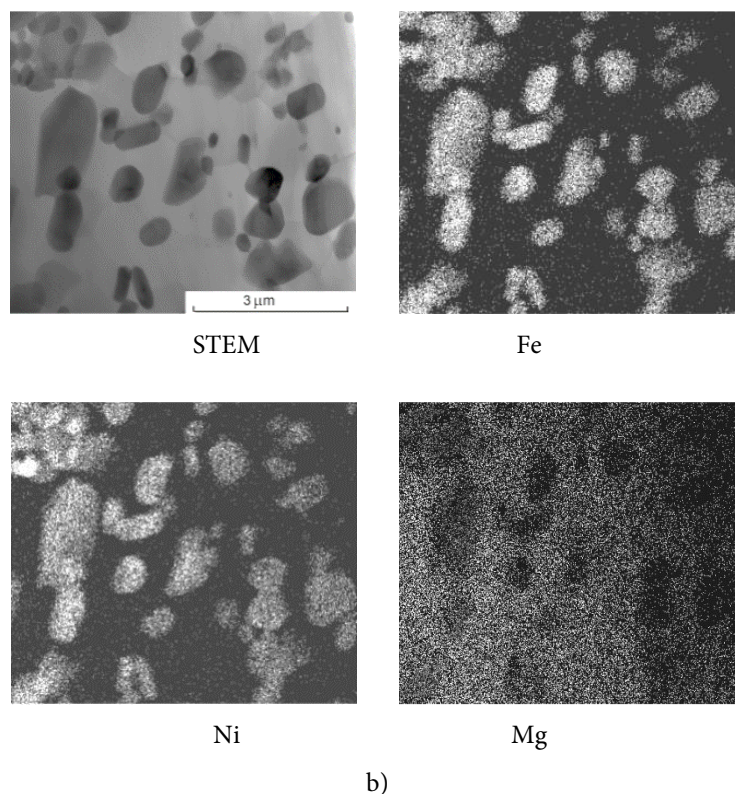
portional to strain. EDS analysis showed the presence of both nickel and iron (FeNiAl_9) in all precipitates, with the simultaneous absence of Mg, which is found in the matrix outside of precipitates. As in TEM structural investigations, STEM investigations of other RS materials also did not reveal any signs of imperfect boundaries between RS flakes within the discussed material (no oxides, contaminants or micropores), which indicates very effective mechanical and diffusive consolidation of the flakes under the conditions of applied mechanical consolidation methods.

To summarize research results, the following general conclusions can be put forward:

1. *increasing of Fe, Ni content and applying rapid solidification leads to an increase in the flow stress at any deformation temperature;*
2. *the addition of Mg improves strength properties at a temperature below $\sim 400^\circ\text{C}$, however opposite effect is observed at higher temperatures. A similar influence of Mg content on the stress to temperature function was also observed in other alloys containing alloying elements as Co, Fe, Mn. The reduction of flow stresses above $\sim 400^\circ\text{C}$ can be ascribed to the lower homologous temperature of aluminum alloys with Mg content (melting temperature decreases as Mg content in the solid solution increases).*



a)



Rys. 12. Struktura pręta wyciskanego ze stopu RS Al-4Fe-4Ni-5Mg: (a) obraz STEM, (b) obraz STEM i rozkład pierwiastków Fe, Ni, Mg w próbce odkształconej w 500°C zgniotem $\varepsilon_t \approx 0,4$ (STEM/EDS)

Fig. 12. Structure of as extruded RS Al-4Fe-4Ni-5Mg alloy: (a) STEM image, (b) STEM image and distribution of elements Fe, Ni, Mg in a sample deformed at 500°C with true strain of $\varepsilon_t \approx 0.4$ (STEM/EDS)

4. STOPY ALUMINIUM RS O MAŁO STABILNEJ STRUKTURZE PODCZAS WYŻARZANIA

Do tej grupy można zaliczyć stopy, które w typowym procesie technologicznym poddawane są utwardzaniu wydzieleniowemu. Przykładem są stopy aluminium serii 7000, 2000, 6000, które w warunkach przemysłowych poddaje się zwykle umocnieniu w procesie starzenia. Umocnienie wywołane wydzieleniem dyspersyjnych faz metastabilnych jest jednak nietrwałe przy eksploatacji wyrobów w warunkach podwyższonej temperatury ze względu na przestarczenie stopu związane z koagulacją wydzielen lub wręcz ich rozpuszczenie powyżej temperatury *solvus*. Z tego powodu przyjęto, że należą one do grupy stopów o temperaturowo niestabilnych własnościach i strukturze.

4. RS ALUMINUM ALLOYS WITH A STRUCTURE OF LOW STABILITY DURING ANNEALING

This group includes alloys that are subjected to precipitation hardening in a typical technological process. 7000, 2000 and 6000 series aluminum alloys are an example, as they are mainly hardened in the aging process under industrial conditions. However, strengthening caused by precipitation of dispersive, metastable phases is impermanent when products operate at elevated temperatures due to overaging of the alloy as a result of precipitate coagulation or even dissolution above solvus temperature. For this reason, it was accepted that they belong to the group of alloys with temperature-unstable properties and structures.

Szybka krystalizacja stopów jednofazowych daje możliwość umocnienia wyrobów przede wszystkim wskutek rozdrobnienia ziarna [39]. W przypadku materiałów ze stopów aluminium umacnianych wydzieleniowo, zastosowanie szybkiej krystalizacji może być motywowane potrzebą uzyskania nie tylko silnie rozdrobnionych składników struktury (w tym wielkości ziarna), ale również przesylenia stopu, które daje możliwość dodatkowego umocnienia wyrobu w procesie starzenia.

Pozornie osiągnięcie oczekiwanego celu wydaje się proste: po szybkim ochłodzeniu jednorodnej cieczy można oczekiwać uzyskanie równie jednorodnego roztworu stałego o bardzo małym ziarnie. Ale procesy przemian fazowych przy szybkiej krystalizacji na ogół odbiegają od ogólnie znanych opisów podręcznikowych i wywierają odmienny od oczekiwanego wpływ na zmianę własności w porównaniu z typowymi wyrobami przemysłowymi.

Jedną z metod RS stosowanych w warunkach przemysłowych jest proces wytwarzania masywnych wyrobów ze stopów serii 7000 i in., który polega na rozpylaniu ciekłego stopu na czołową powierzchnię obracającego się walca, z równoczesnym intensywnym chłodzeniem jego drugiego końca i powolnym wysuwaniem skryzalizowanego materiału na zewnątrz komory krystalizacji [40–43]. Powyższą technologię nazywaną OSPRAY[®] wykorzystuje się również do wytwarzania kompozytów zbrojonych proszkami ceramicznymi [44]. Otrzymywane tą metodą odlewy ze stopów aluminium charakteryzują się bardzo małą wielkością ziarna i praktycznie brakiem segregacji składników stopowych [45]. Szybkość krystalizacji zwykle ocenia się na ok. 10^{40} C/s, ale podana wartość niewątpliwie jest znacznie większa niż w metodzie pokazanej na rys. 2b. W warunkach metody OSPRAY[®] uzyskuje się częściowy efekt przesylenia roztworu stałego, co umożliwia dodatkowe starzenie stopu [46].

Szczególnie duża prędkość krystalizacji płatków RS wytwarzanych metodą pokazaną na rys. 2b, oceniana na $5 \cdot 10^{50}$ C/s [47], prowadzi jednak do odmiennej struktury niż w materiałach wytworzonych metodą OSPRAY[®]. Przykładem mogą być stopy Mezo10 i Mezo20 (oznaczenia

Rapid solidification of single-phase alloys makes it possible to strengthen products mostly by refining of the grain size [39]. In the case of precipitation-hardened aluminum alloys, the application of rapid solidification may be motivated by the need to obtain not only highly refined structural components (including grain size), but also supersaturation of the alloy, which makes it possible to additionally strengthen the product in the aging process.

Achieving this goal is seemingly simple: after a rapid solidification, one would expect to obtain an equally homogeneous solid solution with very small grain size. Unfortunately, phase transformation processes that appear during rapid solidification often deviate from generally known textbook descriptions and have a different than expected influence on properties in comparison to typical industrial products.

One of the RS methods applied under industrial conditions is the process of manufacturing massive products from 7000-series alloys and alloys from other series, which is based on spraying the liquid alloy onto the face surface of intensively cooled base. Simultaneously, the base and growing RS cast is slowly moved out of the crystallization chamber [40–43]. This technology, called OSPRAY[®], is also used to manufacture composites reinforced with ceramic powders [44]. Aluminum alloy castings obtained by means of this method are characterized by very small grain size and practically no segregation of alloying elements [45]. The crystallization rate is usually assessed to be approx. 10^{40} C/s, but this value is undoubtedly much larger than in the method shown in Fig. 2b. Under the conditions of the OSPRAY[®] method, the partial effect of solid solution supersaturation is obtained, which enables additional aging of the alloy [46].

However, the particularly high solidification rate of RS flakes produced by the method shown in Fig. 2b, assessed to be $5 \cdot 10^{50}$ C/s [47], leads to a different structure than in materials produced by the OSPRAY[®] method. Mezo10 and Mezo20 alloys are an example of this (designations accor-

według norm japońskich, z serii stopów 7000) [14, 48, 49]. Dodatki stopowe Zn, Mg tworzą fazę η (Zn_2Mg), która łatwo rozpuszcza się w roztworze stałym podczas wyżarzania powyżej $\sim 460^\circ C$. Podczas starzenia tworzące się metastabilne wydzielenia η' o dużym stopniu dyspersji powodują znaczny wzrost umocnienia stopu. Dodatek Mn, tak jak stosowany w przypadku stopu Mezo20, ma na celu nie tylko umocnienie stopu, ale przede wszystkim zapobieganie rozrostowi ziarna podczas obróbki cieplnej. Uważa się, że w stopach przemysłowych tworzące się wydzielenia Al_6Mn są na tyle stabilne w podwyższonej temperaturze, że praktycznie nie biorą udziału w zmianach umocnienia podczas obróbki cieplnej (przesycanie-starzenie).

Jak wspomniano wcześniej, podczas szybkiej krystalizacji jednorodnej cieczy ze stopu serii 7000 można by oczekiwać utworzenia się jednorodnego przesyconego roztworu stałego Zn, Mg, Mn w aluminium. Wyniki obserwacji strukturalnych pokazują jednak zdecydowanie odmienny obraz struktury, charakteryzujący się dużą ilością wydzieleni zawierających wymienione składniki stopowe.

Na rys. 13 pokazano strukturę płątka szybko krystalizowanego stopu Mezo10. Analiza składu chemicznego metodą EDS wykazała, że większość wydzieleni zawiera główne składniki stopu, tj. Zn, Mg; niektóre wykazują obecność Mn, którego zawartość w stopie była znikoma [14]. Cechą charakterystyczną wydzieleni jest ich budowa krystalograficzna. Dyfrakcja (SAD) pokazana na rys. 13b, uzyskana z jednego z wydzieleni, wskazuje na 10-krotną symetrię typową dla kwazikryształów [25–28, 51, 55].

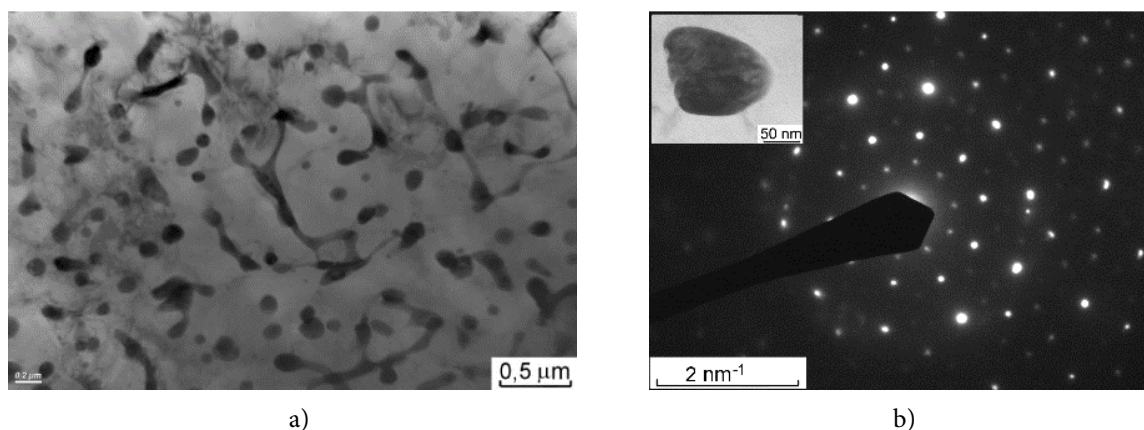
Płatki RS Mezo10 i Mezo20 konsolidowano plastycznie w procesie prasowania i wyciskania w $400^\circ C$ oraz metodą KOB0 niewymagającą wstępnego nagrzewania wsadu. W warunkach wyciskania w podwyższonej temperaturze obserwuje się rozrost wydzieleni i zmianę ich budowy krystalograficznej na typową strukturę tworzącą się w warunkach praktycznie stabilnych termodynamicznie (wydzielenia η' , η (Zn_2Mg) i T ($Al_2Mg_3Zn_3$)).

ding to Japanese standards, from the 7000 series of alloys) [14, 48, 49]. Alloying elements such as Zn, Mg form the η phase (Zn_2Mg), which easily dissolves in the solid solution during annealing above $\sim 460^\circ C$. During aging, the metastable, highly dispersive η' precipitates are formed which lead to significant strengthening of the alloy. The Mn alloying ingredient, as applied to the Mezo20 alloy, is intended not only to strengthen the alloy, but also to prevent grain growth during heat treatment. In commercial alloys, the Al_6Mn phase is considered to be highly stable at elevated temperatures; therefore, they practically do not take part in hardening changes during heat treatment (supersaturation-aging).

As mentioned earlier, one would expect that rapid solidification of supersaturated aluminum alloy of 7000 series should result in formation of supersaturated solid solution of Zn, Mg and Mn in aluminum. However, the results of structural investigations reveal a decidedly different picture of the structure, characterized by a large amount of precipitates containing the aforementioned alloying elements.

Fig. 13 shows the structure of RS flake of Mezo10 alloy. EDS analysis of the chemical composition showed that the majority of precipitates contain the main alloying elements, i.e. Zn, Mg; some contain Mn, which had negligible content in the alloy [14]. The crystallographic structure of precipitates is one of their characteristic features. The diffraction image (SAD) shown in Fig. 13b, obtained from one of the precipitates, indicates 10-fold symmetry typical of quasi-crystals [25–28, 51, 55].

RS Mezo10 and Mezo20 flakes were consolidated by cold pressing followed by conventional extrusion at $400^\circ C$ or KOB0 extrusion, which does not require preheating of the charge. Under conditions of extrusion at elevated temperature, growth of precipitates is observed, along with a change of their crystallographic structure into a typical structure that forms under conditions that are practically thermodynamically stable (η' , η (Zn_2Mg) and T ($Al_2Mg_3Zn_3$) precipitates).



Rys. 13. Struktura szybko-krystalizowanego płatką stopu Mezo10: (a) obraz struktury (TEM), (b) dyfrakcja (SAD) z wydzielenia pokazanego w narożu rysunku

Fig. 13. Structure of a rapidly solidified flake of Mezo10 alloy: (a) image of the structure (TEM), (b) diffraction image (SAD) of the precipitate shown in the corner of the image

Uważa się, że stopy serii 7000 – zwłaszcza poddane obróbce cieplnej lub cieplno-plastycznej – wykazują praktycznie najwyższe własności wytrzymałościowe spośród wszystkich stopów aluminium. Należy podkreślić, że wytwarzanie wyrobów z szybko-krystalizowanych stopów nie zawsze prowadzi do uzyskania bardzo dużego wzrostu własności mechanicznych. Na rys. 14 pokazano dla przykładu wyniki pomiaru maksymalnego naprężenia uplastyczniającego stopów RS Mezo10 i RS Mezo20 testowanych w próbie ściskania w zakresie temperatury 20–500°C z prędkością $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($\epsilon_t \leq 0,4$) [14, 49]. Próby przeprowadzono, stosując próbki materiału bezpośrednio po wyciskaniu oraz próbki dodatkowo przesycone w 500°C/30 min. Stwierdzono, że przesylenie próbek nieznacznie zmniejsza opór plastyczny w czasie odkształcania, który obniża się monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury. Dla porównania pokazano wyniki podobnego testu dla przemysłowego stopu aluminium 7039. O ile naprężenie uplastyczniające próbek wyciskanych (7039) maleje monotonicznie wraz z temperaturą odkształcania, o tyle wykres ϵ_t vs. T dla próbek przesyconych (7039 ST) wykazuje wyraźny wzrost naprężenia w zakresie 150–250°C. W tym zakresie temperatury odkształcania umocnienie materiału jest spowodowane procesem wydzielenia dynamicznego.

7000-series alloys – particularly when subjected to heat treatment or thermomechanical operations – are considered to have the highest strength properties among all aluminum alloys in practice. It should be emphasized that manufacturing products from rapidly solidified alloys does not always lead to achievement of very large improvement of mechanical properties. As an example, Fig. 14 shows the results of maximum flow stress measurements of RS Mezo10 and RS Mezo20 alloys received during compression tests within the temperature range of 20–500°C at a constant strain rate of $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($\epsilon_t \leq 0.4$) [14, 49]. Tests were performed for as extruded samples, and samples additionally supersaturated at 500°C/30 min. It was determined that supersaturation of the samples slightly reduces plastic resistance during deformation, which decreases monotonically as temperature increases. The results of a similar test for 7039 industrial aluminum alloy have been presented for comparison. While the flow stress of extruded samples (7039) decreases monotonically along with deformation temperature, the ϵ_t vs. T function for supersaturated samples (7039 ST) shows a clear increase in stress within the range of 150–250°C. In this deformation temperature range, material strengthening is caused by the dynamic precipitation process.

Analiza strukturalna efektu wydzielania dynamicznego w próbkach RS Mezo10 ST ujawniła specyficzną cechę szybko-krystalizowanego stopu: w procesie przesycaenia nie uzyskano pełnego rozpuszczenia wydzielen. W stopach serii 7000 stosuje się na ogół przesycaenie w temperaturze 465–470°C, natomiast w próbki RS Mezo10 przesycaeno w 500°C/30 min. W tych warunkach można oczekiwać całkowitego rozpuszczenia wydzielen Zn₂Mg. Obserwacje strukturalne próbki SR Mezo10 ujawniły złożoną morfologicznie strukturę materiału (rys. 15a). Część obszaru cienkiej folii wykazywała duże podobieństwo rozkładu wydzielen do typowych obrazów struktury szybko-krystalizowanych płatków RS Mezo10, w których widoczne są względnie duże wydzielenia Zn₂Mg (obszar zaznaczony „B” na rys. 15b). W pozostałej części obszaru, zaznaczonego „A”, widoczne są typowe wydzielenia η' zarodkujące homogenicznie wewnątrz ziarn i na podgranicach (rys. 15c). Nasuwa się wniosek, że w czasie wyżarzania w wysokiej temperaturze lokalnie rozrastające się ziarna powodują rozpuszczanie wydzielen na migrującej granicy ziarna. Jest to spowodowane dużą szybkością dyfuzji wzdłuż granic ziarn, co w połączeniu z chwilowym zatrzymaniem granicy na wydzieleniach wymusza intensywne rozpuszczanie wydzielen stykających się z granicą. W ten sposób po przesycaeniu jedynie część objętości materiału może ulegać umocnieniu wskutek wydzielania dynamicznego (rys. 15b – obszar „A” po przesycaeniu i rys. 15c – obszar „A” z wydzieleniami η'). Natomiast w części „B” proces zarodkowania nowych wydzielen η' jest bardzo ograniczony ze względu na istniejące wydzielenia Zn₂Mg, które – rozrastając się – skutecznie zapobiegają homogenicznemu zarodkowaniu nowych wydzielen. Migracja granic jest niewątpliwie hamowana również przez wtrącenia tlenu aluminium, trudno-wykrywalne badaniami TEM, które zostały wprasowane w materiał podczas mechanicznej konsolidacji płatków RS. Z tego powodu trudno osiągnąć równomierne przesycaenie materiału przed procesem starzenia.

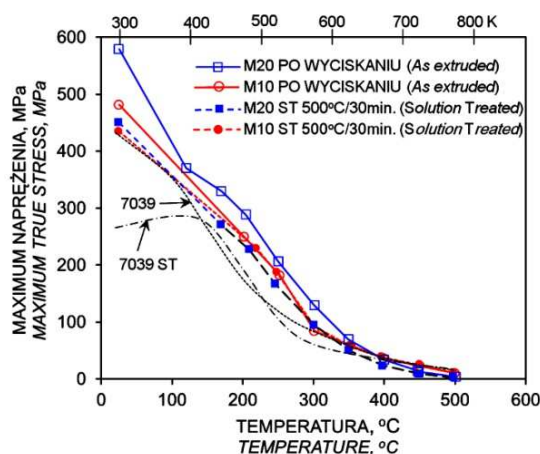
Materiały ze stopów RS Mezo10 i RS Mezo20 wyciskano w różnych warunkach: część sprasowanych płatków RS wyciskano tradycyjnie w 400°C (wyciskanie współbieżne), drugą

Structural analysis of the dynamic precipitation effect in RS Mezo10 ST samples revealed a specific feature of the rapidly solidified alloy: complete dissolution of precipitates was not achieved in the supersaturation process. Supersaturation of 7000-series alloys is generally performed at 465–470°C, while the RS Mezo10 sample was solution treated at 500°C/30 min. Under these conditions, complete dissolution of Zn₂Mg precipitates can be expected. Structural observations of the RS Mezo10 sample revealed a morphologically complex structure of the material (Fig. 15a). Part of the area of the thin film exhibited high similarity of precipitate distribution to typical pictures of the structure of rapidly solidified RS Mezo10 flakes, in which relatively large Zn₂Mg precipitates are visible (area marked “B” in Fig. 15b). In the remaining part of the area, marked “A”, typical η' precipitates are visible, nucleating homogeneously inside grains and on sub-boundaries (Fig. 15c). The conclusion that can be drawn from this is that locally expanding grains cause dissolution of precipitates on the migrating grain boundary during annealing at high temperature. This is due to the high rate of diffusion along grain boundaries, which, in combination with temporary stopping of the boundary on precipitates, inevitably leads to intense dissolving of precipitates adjacent to grain boundary. In this way, only part of the material’s volume can be strengthened by dynamic precipitation after supersaturation (Fig. 15b – area “A” after supersaturation and Fig. 15c – area “A” with η' precipitates). Meanwhile, in part “B”, the nucleation process of new η' precipitates is very limited due to existing Zn₂Mg precipitates, which effectively prevent homogeneous nucleation of new precipitates as they expand. Boundary migration is undoubtedly impeded by inclusions of aluminum oxide, difficult to detect by TEM, which were compressed in the material during mechanical consolidation of RS flakes. For this reason, it is difficult to achieve uniform supersaturation of the material before the aging process.

RS Mezo10 and RS Mezo20 alloys were extruded under different conditions: a part of pressed RS flakes were extruded traditionally at

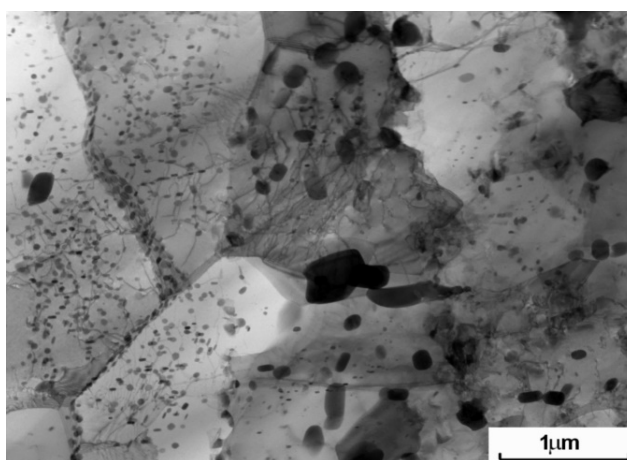
część wyciskano metodą KOBO, oczekując zmniejszenia efektu koagulacji wydzielen (wyciskanie bez wstępnego nagrzewania wsadu RS). Z badań TEM/STEM/EDS/EDS wynika, że cechy strukturalne wynikające z szybkiej krystalizacji praktycznie zanikają po wyciskaniu tradycyjnym. Natomiast zastosowanie metody KOBO skutecznie zapobiega nadmiernemu rozrostowi wydzielen [14, 48, 49].

400°C (direct extrusion), and the other part was extruded using the KOBO method, expected to reduce the precipitate coagulation effect (extrusion without preheating of RS stock). TEM/STEM/EDS investigations show that the structural features arising from rapid solidification practically disappear after traditional extrusion. Meanwhile, application of the KOBO method effectively prevents excessive precipitate growth [14, 48, 49].

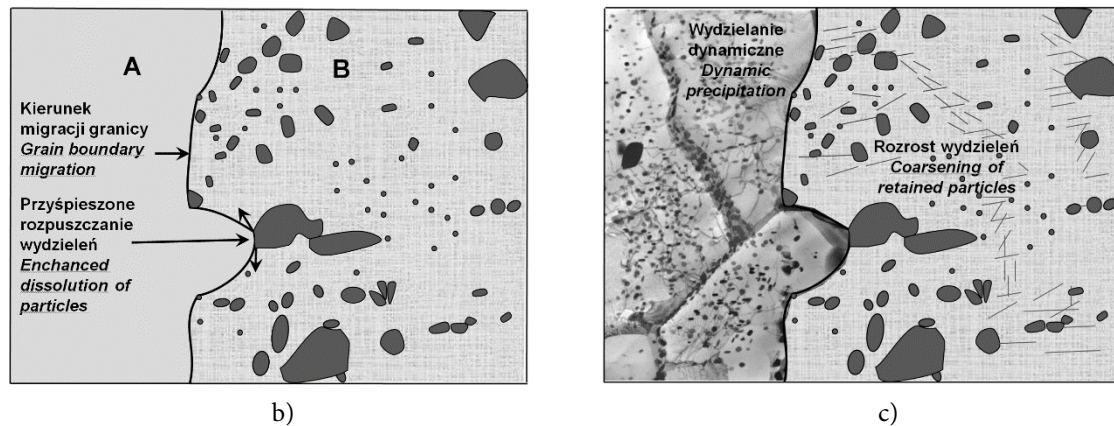


Rys. 14. Wpływ temperatury odkształcania na wartość maksymalnego naprężenia w czasie próby ściskania w zakresie $\epsilon_t \leq 0,4$ dla stopów wyciskanych metodą KOBO: Mezo10, Mezo20 oraz przemysłowego stopu aluminium 7039; próbki wycięto z materiału bezpośrednio po wyciskaniu – „M20 extruded”, „M10 extruded”, „7039”, drugą serię próbek oznaczonych „ST” przesycono wstępnie w temperaturze 500°C/30 min. [14, 49]

Fig. 14. Influence of deformation temperature on maximum true stress value during compression tests within the range of $\epsilon_t \leq 0.4$ for KOBO-extruded alloys: Mezo10, Mezo20, and 7039 industrial aluminum alloy; samples were cut from as extruded materials – “M20 extruded”, “M10 extruded”, “7039”, and the second series of samples, designated “ST”, were solution treated at 500°C/30 min. [14, 49]



a)



Rys. 15. Struktura pręta wyciskanego metodą KOBO – pręt przesycony w 500°C/30min i odkształcony w próbie ściskania (warunki odkształcenia: 300°C, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_t \approx 0,4$): (a) obraz struktury (STEM) [14], (b) schemat obrazu struktury po wyżarzeniu 500°C/30 min. i przesyconiu, (c) schemat struktury po starzeniu w czasie odkształcania

Fig. 15. Structure of KOBO-extruded rod – rod supersaturated at 500°C/30min and deformed in compression test (deformation conditions: 300°C, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_t \approx 0.4$): (a) image of structure (STEM) [14], (b) scheme of the structure after annealing at 500°C/30 min. and supersaturation, (c) scheme of the structure after aging during deformation process

5. WNIOSKI

Szybka krystalizacja stopów aluminium jest skuteczną metodą rozdrobnienia składników strukturalnych, która pozwala uzyskać wzrost własności plastycznych i mechanicznych materiału. W szczególności w stopach aluminium zawierających dodatki stopowe takie, jak Si, Fe, Ni, Mn, Mo, podczas tradycyjnego odlewania, tworzą się duże, twarde i kruche wydzielenia powodujące pękanie materiału w warunkach przemysłowych technologii przeróbki plastycznej. Silne rozdrobnienie wydzieli w procesie szybkiej krystalizacji praktycznie całkowicie zapobiega ich pękaniu, zwiększając tym samym możliwość uzyskania znacznych odkształceń w typowych procesach przetwórczych.

Umocnienie wydzieleniowe szybko-krystalizowanych stopów aluminium z dodatkami takimi, jak Si, Fe, Ni, Mn, Mo jest na ogół mniej skuteczne niż stopów serii 2000, 6000, 7000 umocnionych w procesie starzenia. Jednak ich zaletą jest stosunkowo duża stabilność morfologii wydzieli w szerokim zakresie temperatury, co stwarza możliwości stosowania tych materiałów w produkcji wyrobów przeznaczonych do pracy w podwyższonej temperaturze. W odróżnieniu od stopów zawierających stabilne wydzielenia, wyroby wykonane ze stopów umacnianych wydzieleniowo w procesie starze-

5. CONCLUSIONS

Rapid solidification of aluminum alloys is an effective method of refining structural components, making it possible to achieve improvement of the plasticity and mechanical properties. In particular, large, hard and brittle precipitates which are formed in aluminum alloys containing alloying elements like Si, Fe, Ni, Mn, Mo during traditional casting, causing the material's cracking under the conditions of industrial plastic forming technologies. High refinement of precipitates in the rapid solidification process practically entirely prevents them from fracturing, thus improving the potential for achieving significant strains in typical forming processes.

Precipitation hardening of rapidly solidified aluminum alloys with alloying elements such as Si, Fe, Ni, Mn, Mo is generally less effective than in the case of 2000-, 6000- and 7000-aluminum alloy series strengthened in the aging process. However, the advantage of such RS alloys is relatively high stability of precipitate morphology within a wide temperature range, which creates the possibility of applying these materials in manufacturing of products intended for work at elevated temperatures. In contrast to alloys containing stable precipitates, products made from alloys precipitation hardened in the aging process

nia charakteryzują się małą trwałością własności mechanicznych w podwyższonej temperaturze ze względu na ogólnie znany efekt przestarzenia.

Szybka krystalizacja stopów aluminium serii 7000, które w warunkach typowej technologii poddaje się zabiegom starzenia, nie zawsze prowadzi do uzyskania przesyconego roztworu stałego. Przy stosowaniu bardzo dużej szybkości chłodzenia, w płatkach szybko-krystalizowanego stopu tworzą się wydzielenia o wielkości 0,05–0,15 μm , zawierające podstawowe dodatki stopowe (Zn, Mg, ewentualnie Mn). Dlatego poddanie materiału umocnieniu w typowym zabiegu starzenia jest mało skuteczne.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy dedykują niniejszą pracę pamięci naszego mentora i wieloletniego współpracownika, Pana Profesora Junichi Kaneko, który zmarł w sierpniu 2017 roku. Był głównym inicjatorem prowadzonej współpracy naukowej, wnosząc nieoceniony wkład w opracowanie metod wytwarzania szybko-krystalizowanych stopów i analizę zależności między strukturą a ich własnościami. Pragniemy również skierować nasze podziękowania do Prof. Makoto Sugamata oraz współpracowników z Nihon University w Tokio za wieloletnią współpracę naukową i eksperymentalną. Dziękujemy współautorom naszych badań w AGH, których publikacje zostały omówione w niniejszym opracowaniu. Pracę finansowano z badań statutowych um. nr 11.11.180.653.

LITERATURA

- [1] Siwecki T., L. Blaz, S. Pettersson. 1999. „Effect of TMPC Parameters on the Strength Properties in Modified V-Nb-Mo Steels”. Proceedings of The ASM Material Solutions Conference on „Steel for Fabricated Structures” Cincinnati, Ohio, USA, 1-4 November 1999, edit. R.I.Asfahani, R.L.Bodnar, American and Steel Institute: 87–94.
- [2] Siwecki T., L. Blaz, S. Pettersson. 2000. „Improving Properties in V-Nb Microalloyed Steels Modified with Mo”. Mat. konf. 4th Intern. Conf. on HSLA Steels, 2000, Xi'an, China „HSLA STEELS'2000”

are characterized by low stability of mechanical properties at elevated temperature due to the generally known overaging effect.

Rapid solidification of 7000-series aluminum alloys, which are subjected to aging operations under typical technological conditions, does not always lead to obtainment of a supersaturated solid solution. Application of high cooling rate results in formation of precipitates of 0.05–0.15 μm in size, containing primary alloying elements (Zn, Mg, potentially Mn). Thus, the strengthening effect for the material is not very effective after typical aging operation.

ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to dedicate this paper to Professor Junichi Kaneko, our mentor, friend, and co-worker who passed away in August 2017. Professor Kaneko was instrumental in initiating this research and has made seminal contributions to the alloy fabrication techniques and understanding the structure-property relationship in RS materials. We are also grateful to Professor Makoto Sugamata for his involvement and contribution to the joint research program and our co-workers at the Nihon University laboratories in Tokyo, Japan, for the manufacturing of RS alloys. Last but not least, we wish to thank our Polish co-workers and colleagues for their help and contribution to this research program. Financial support under grant no 11.11.180.653 is kindly acknowledged.

REFERENCES

- [1] Siwecki T., L. Blaz, S. Pettersson. 1999. „Effect of TMPC Parameters on the Strength Properties in Modified V-Nb-Mo Steels”. Proceedings of The ASM Material Solutions Conference on „Steel for Fabricated Structures” Cincinnati, Ohio, USA, 1-4 November 1999, edit. R.I.Asfahani, R.L.Bodnar, American and Steel Institute: 87–94.
- [2] Siwecki T., L. Blaz, S. Pettersson. 2000. „Improving Properties in V-Nb Microalloyed Steels Modified with Mo”. Proceedings of 4th Intern. Conf. on HSLA Steels, 2000, Xi'an, China „HSLA STEELS'2000”

- edit. G.Liu, F.Wang, Z.Wang, H.Zhang, The Chinese Society for Metals, Metallurgical Industry Press: 504–510.
- [3] Nowotnik A., L. Błaż, T. Siwecki. 2005. „Interaction of phase transformation and deformation process during hot deformation of 0.16%C steel”. *Defect and Diffusion Forum* 237–240: 1240–1245.
- [4] Kumar K.S., H. Van Swygenhoven, S. Suresh. 2003. „Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys”. *Acta Materialia* 51: 5743–5774.
- [5] Suryanarayana C. 2012. „Mechanical behavior of emerging materials”. *Materials Today* 15 (11): 486–498.
- [6] Inoue A. 2000. „Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys”. *Acta materialia* 48: 279–306.
- [7] Zhang Y. 2008. „Inhomogeneous deformation in metallic Glasses”. *Materials Science and Technology* 24 (4): 379–391.
- [8] Błaż L., H. Dybiec – praca niepublikowana.
- [9] Motyka M., T. Tokarski, W. Ziaja, M. Wędrychowicz, J. Sieniawski. 2015. „Development of mechanical properties of plastically consolidated RS442 aluminum alloy by heat treatment methods”. *Metal Forming* 56 (4): 335–342.
- [10] Ziaja W., M. Motyka, T. Tokarski, J. Sieniawski. 2015. „High cycle fatigue strength of plastically consolidated aluminium alloys”. *Metal Forming* 56 (4): 343–357.
- [11] Trivedi R., F. Jin, I.E. Anderson. 2003. „Dynamical evolution of microstructure in finely atomized droplets of Al-Si alloys”. *Acta Materialia* 51: 289–300.
- [12] Winiarski B., L. Błaż. 2004. „Quasicrystals in rapid solidified aluminum alloys”. *Mat. konf. Materiały i technologie XXI wieku*, 165–168. Katowice: Wyd. Politechniki Śląskiej.
- [13] Grushko B., T.Ya. Velikanova. 2004. „Structural Studies of materials, Formation of Quasicrystals and Related Structures in Systems of Aluminum with Transition Metals. I. Binary Systems Formed by Aluminum with 3d Metals”. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 43 (1–2): 72–86.
- [14] Błaż L., M. Sugamata, G. Wloch, J. Sobota, A. Kula. 2010. „Structure and consolidation of rapidly solidified Meso10 alloy flakes”. *Journal of Alloys and Compounds* 506: 179–187.
- [15] Sobczak J. 2001. *Kompozyty metalowe*. Kraków–Warszawa: Instytut Odlewnictwa, Instytut Transportu Samochodowego.
- [16] Kainer K.U. (Ed.). 2006. *Metal Matrix Composites; Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. WILEY-VCH.
- [17] Błaż L., Dziadoń A. – dane niepublikowane.
- [18] Kula A., M. Sugamata, J. Kaneko, L. Błaż, G. Wloch, J. Sobota, W. Bochniak. 2008. „Extrusion of rapidly solidified 6061 + 26 wt% Si alloy”. *Mat. konf. EMC 2008*, S. Richter, A. Schwedt (Eds.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg, *Materials Science* (2): 455–456.
- edit. G.Liu, F.Wang, Z.Wang, H.Zhang, The Chinese Society for Metals, Metallurgical Industry Press: 504–510.
- [3] Nowotnik A., L. Błaż, T. Siwecki. 2005. „Interaction of phase transformation and deformation process during hot deformation of 0.16%C steel”. *Defect and Diffusion Forum* 237–240: 1240–1245.
- [4] Kumar K.S., H. Van Swygenhoven, S. Suresh. 2003. „Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys”. *Acta Materialia* 51: 5743–5774.
- [5] Suryanarayana C. 2012. „Mechanical behavior of emerging materials”. *Materials Today* 15 (11): 486–498.
- [6] Inoue A. 2000. „Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys”. *Acta materialia* 48: 279–306.
- [7] Zhang Y. 2008. „Inhomogeneous deformation in metallic Glasses”. *Materials Science and Technology* 24 (4): 379–391.
- [8] Błaż L., H. Dybiec – unpublished work.
- [9] Motyka M., T. Tokarski, W. Ziaja, M. Wędrychowicz, J. Sieniawski. 2015. „Development of mechanical properties of plastically consolidated RS442 aluminum alloy by heat treatment methods”. *Metal Forming* 56 (4): 335–342.
- [10] Ziaja W., M. Motyka, T. Tokarski, J. Sieniawski. 2015. „High cycle fatigue strength of plastically consolidated aluminium alloys”. *Metal Forming* 56 (4): 343–357.
- [11] Trivedi R., F. Jin, I.E. Anderson. 2003. „Dynamical evolution of microstructure in finely atomized droplets of Al-Si alloys”. *Acta Materialia* 51: 289–300.
- [12] Winiarski B., L. Błaż. 2004. „Quasicrystals in rapid solidified aluminum alloys”. *Proceedings Materiały i technologie XXI wieku*, 165–168. Katowice: Wyd. Politechniki Śląskiej.
- [13] Grushko B., T.Ya. Velikanova. 2004. „Structural Studies of materials, Formation of Quasicrystals and Related Structures in Systems of Aluminum with Transition Metals. I. Binary Systems Formed by Aluminum with 3d Metals”. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 43 (1–2): 72–86.
- [14] Błaż L., M. Sugamata, G. Wloch, J. Sobota, A. Kula. 2010. „Structure and consolidation of rapidly solidified Meso10 alloy flakes”. *Journal of Alloys and Compounds* 506: 179–187.
- [15] Sobczak J. 2001. *Kompozyty metalowe*. Kraków–Warszawa: Instytut Odlewnictwa, Instytut Transportu Samochodowego.
- [16] Kainer K.U. (Ed.). 2006. *Metal Matrix Composites; Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. WILEY-VCH.
- [17] Błaż L., Dziadoń A. – unpublished data.
- [18] Kula A., M. Sugamata, J. Kaneko, L. Błaż, G. Wloch, J. Sobota, W. Bochniak. 2008. „Extrusion of rapidly solidified 6061 + 26 wt% Si alloy”. *Proceedings EMC 2008*, S. Richter, A. Schwedt (Eds.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg, *Materials Science* (2): 455–456.

- [19] Blaz L., M. Sugamata, J. Kaneko, J. Sobota, G. Wloch, W. Bochniak, A. Kula. 2009. „Structure and properties of 6061 + 26 mass% Si aluminum alloy produced via coupled rapid solidification and KOBO-extrusion of powder”. *Journal of Materials Processing Technology* 209: 4329–4336.
- [20] Bochniak W., L. Błaż, A. Korbel. 2010. „Nano Grained Structure in KOBO Extruded Bulk Products”. *Journal of Nano Research* 10: 11–17.
- [21] Blaz L., P. Lobry, M. Zygmunt-Kiper, J. Koziel, G. Wloch, S. Dymek. 2015. „Strain rate sensitivity of Al-based composites reinforced with MnO₂ additions”. *Journal of Alloys and Compounds* 619: 652–658.
- [22] Bochniak W., K. Marszowski, A. Korbel. 2005. „Theoretical and practical aspects of the production of thin-walled tubes by the KOBO method”. *Journal of Materials Processing Technology* 30: 44–53.
- [23] Korbel A., W. Bochniak, P. Ostachowski, L. Błaż. 2011. „Visco-Plastic Flow of Metal in Dynamic Conditions of Complex Strain Scheme”. *Metallurgical and Materials Transactions A* (42A): 2011–2881.
- [24] Pietrowski S. 1997. *Siluminy tłokowe. Krzepnięcie metali i stopów. Monografia. Zeszyt 29*. Katowice: Wyd. PAN.
- [25] Shechtman D., J. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. 1984. „Metallic Phase with Long-Range orientational order and no translational symmetry”. *Physical Review Letters* 53 (20): 1951–1954.
- [26] Saksl K., V. Dalibor, F. Hermann. 2007. „Quasi-crystal–crystal structural transformation in Al–5 wt.%Mn Alloy”. *Journal of Materials Science* 42: 7198–7201.
- [27] Ranganathan S., K. Chattopadhyay, A. Singh, K.F. Kelton. 1997. „Decagonal Quasicrystals”. *Progress in Materials Science* 41: 195–240.
- [28] Singh A., S. Ranaganathan, L.A. Bendersky. 1997. „Quasicrystalline phases and their approximants in Al–Mn–Zn alloys”. *Acta materialia* 45 (12): 5327–5336.
- [29] Kula A., L. Blaz, P. Kusper, M. Sugamata. 2015. „Mechanical and structural characterization of rapidly solidified Al–Fe–Mg alloys”. *Solid State Phenomena* 231: 11–18.
- [30] Kula A., L. Blaz, P. Lobry. 2016. „Structure and properties studies of rapidly solidified Al–Mn alloys”. *Key Engineering Materials* 682: 199–204.
- [31] Lobry P., L. Błaż, M. Sugamata, A. Kula. 2011. „Effect of rapid solidification on structure and mechanical properties of Al–6Mn–3Mg alloy”. *Archives of Materials Science and Engineering* 49 (2): 97–102.
- [32] Zygmunt-Kiper M., L. Blaz, M. Sugamata. 2013. „Effect of magnesium addition and rapid solidification procedure on structural and mechanical properties of Al–Co alloy”. *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (2): 399–406.
- [33] Kula A., L. Blaz, M. Sugamata. 2011. „Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al–Fe–Ni–Mg alloys”. *Materials Science Forum* 674: 165–170.
- [19] Blaz L., M. Sugamata, J. Kaneko, J. Sobota, G. Wloch, W. Bochniak, A. Kula. 2009. „Structure and properties of 6061 + 26 mass% Si aluminum alloy produced via coupled rapid solidification and KOBO-extrusion of powder”. *Journal of Materials Processing Technology* 209: 4329–4336.
- [20] Bochniak W., L. Błaż, A. Korbel. 2010. „Nano Grained Structure in KOBO Extruded Bulk Products”. *Journal of Nano Research* 10: 11–17.
- [21] Blaz L., P. Lobry, M. Zygmunt-Kiper, J. Koziel, G. Wloch, S. Dymek. 2015. „Strain rate sensitivity of Al-based composites reinforced with MnO₂ additions”. *Journal of Alloys and Compounds* 619: 652–658.
- [22] Bochniak W., K. Marszowski, A. Korbel. 2005. „Theoretical and practical aspects of the production of thin-walled tubes by the KOBO method”. *Journal of Materials Processing Technology* 30: 44–53.
- [23] Korbel A., W. Bochniak, P. Ostachowski, L. Błaż. 2011. „Visco-Plastic Flow of Metal in Dynamic Conditions of Complex Strain Scheme”. *Metallurgical and Materials Transactions A* (42A): 2011–2881.
- [24] Pietrowski S. 1997. *Siluminy tłokowe. Krzepnięcie metali i stopów. Monografia. Zeszyt 29*. Katowice: Wyd. PAN.
- [25] Shechtman D., J. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. 1984. „Metallic Phase with Long-Range orientational order and no translational symmetry”. *Physical Review Letters* 53 (20): 1951–1954.
- [26] Saksl K., V. Dalibor, F. Hermann. 2007. „Quasi-crystal–crystal structural transformation in Al–5 wt.%Mn Alloy”. *Journal of Materials Science* 42: 7198–7201.
- [27] Ranganathan S., K. Chattopadhyay, A. Singh, K.F. Kelton. 1997. „Decagonal Quasicrystals”. *Progress in Materials Science* 41: 195–240.
- [28] Singh A., S. Ranaganathan, L.A. Bendersky. 1997. „Quasicrystalline phases and their approximants in Al–Mn–Zn alloys”. *Acta materialia* 45 (12): 5327–5336.
- [29] Kula A., L. Blaz, P. Kusper, M. Sugamata. 2015. „Mechanical and structural characterization of rapidly solidified Al–Fe–Mg alloys”. *Solid State Phenomena* 231: 11–18.
- [30] Kula A., L. Blaz, P. Lobry. 2016. „Structure and properties studies of rapidly solidified Al–Mn alloys”. *Key Engineering Materials* 682: 199–204.
- [31] Lobry P., L. Błaż, M. Sugamata, A. Kula. 2011. „Effect of rapid solidification on structure and mechanical properties of Al–6Mn–3Mg alloy”. *Archives of Materials Science and Engineering* 49 (2): 97–102.
- [32] Zygmunt-Kiper M., L. Blaz, M. Sugamata. 2013. „Effect of magnesium addition and rapid solidification procedure on structural and mechanical properties of Al–Co alloy”. *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (2): 399–406.
- [33] Kula A., L. Blaz, M. Sugamata. 2011. „Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al–Fe–Ni–Mg alloys”. *Materials Science Forum* 674: 165–170.

- [34] Kula A., L. Blaz, M. Sugamata. 2012. „Structural and mechanical features of rapidly solidified Al-2Fe-2Ni-5Mg alloy”. *Solid State Phenomena* 186: 279–282.
- [35] Kula A., L. Blaz, M. Sugamata. 2015. „An analysis of the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al-1Fe-1Ni-5Mg alloy”. *Key Engineering Materials* 641: 3–9.
- [36] Kula A., L. Blaz, G. Włoch, M. Sugamata. 2010. „Wpływ szybkiej krystalizacji na strukturę i własności stopu Al-4Fe-4Ni”. *Mat. konf. Intern. Conf. AMT Zakopane 2010, Inżynieria Materiałowa* 31 (3/2010): 550–553.
- [37] Kula A., M. Sugamata, L. Blaz. 2013. „The effect of rapid solidification on the structure and mechanical properties of Al-Fe-Ni-Mg based alloys”, 2133–2139. *Materials Science & Technology International Conf.*, October 27–31, 2013, Montreal, Quebec Canada, Advanced Manufacturing Technologies.
- [38] Kula A., L. Blaz. 2015. „Structure and properties of aluminum alloys with additions of transition metals produced via coupled rapid solidification and hot extrusion”. *Mat. konf. International Conference METAL 2015, Jun 3rd – 5th 2015, Brno, Czech Republic, EU*.
- [39] Tokarski T., Ł. Wzorek, H. Dybiec. 2012. „Microstructure and plasticity of hot deformed 5083 aluminum alloy produced by rapid solidification and hot extrusion”. *Archives of Metallurgy and Materials* 57 (4): 1253–1259.
- [40] De Sanctis M. 1991. „Structure and properties of rapidly solidified ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu alloys produced by spray deposition”. *Materials Science and Engineering A* 141: 103–121.
- [41] Salamci E., R.F. Cochrane. 2002. „Investigation of secondary phase particles in spray deposited 7000 series aluminium alloys”. *Materials Science and Technology* 18: 1445–1452.
- [42] Salamci E., R.F. Cochrane. 2003. „Microstructure and mechanical properties of spray deposited and extruded 7000 series aluminium alloys”. *Materials Science and Technology* 19: 1130–1136.
- [43] Salamci E. 2004. „Calorimetric and transmission electron microscopy studies of spray deposited Al-Zn-Mg-Cu alloys”. *Materials Science and Technology* 20: 859–863.
- [44] Mallick P.K. 1997. *Composites Engineering Handbook*. New York, USA: Marcel Dekker, Inc.
- [45] Li H., F. Cao, S. Guo, Y. Jia, D. Zhang, Z. Liu, P. Wang, S. Scudino, J. Sun. 2017. „Effects of Mg and Cu on microstructures and properties of spray-deposited Al-Zn-Mg-Cu alloys”. *Journal of Alloys and Compounds* 719: 89–96.
- [46] Wang F., B. Xiong, Y. Zhang, B. Zhu, H. Liu, Z. Zhang, Z. Wang. 2007. „Age-hardening characteristic of an Al-Zn-Mg-Cu alloy produced by spray deposition”. *Rare Metals* 26 (2): 163–168.
- [34] Kula A., L. Blaz, M. Sugamata. 2012. „Structural and mechanical features of rapidly solidified Al-2Fe-2Ni-5Mg alloy”. *Solid State Phenomena* 186: 279–282.
- [35] Kula A., L. Blaz, M. Sugamata. 2015. „An analysis of the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al-1Fe-1Ni-5Mg alloy”. *Key Engineering Materials* 641: 3–9.
- [36] Kula A., L. Blaz, G. Włoch, M. Sugamata. 2010. „Effect of rapid solidification on the structure and mechanical properties of Al-4Fe-4Ni alloy”. *Proceedings of Intern. Conf. AMT Zakopane 2010, Inżynieria Materiałowa* 31 (3/2010): 550–553.
- [37] Kula A., M. Sugamata, L. Blaz. 2013. „The effect of rapid solidification on the structure and mechanical properties of Al-Fe-Ni-Mg based alloys”, 2133–2139. *Materials Science & Technology International Conf.*, October 27–31, 2013, Montreal, Quebec Canada, Advanced Manufacturing Technologies.
- [38] Kula A., L. Blaz. 2015. „Structure and properties of aluminum alloys with additions of transition metals produced via coupled rapid solidification and hot extrusion”. *Proceedings of International Conference METAL 2015, Jun 3rd – 5th 2015, Brno, Czech Republic, EU*.
- [39] Tokarski T., Ł. Wzorek, H. Dybiec. 2012. „Microstructure and plasticity of hot deformed 5083 aluminum alloy produced by rapid solidification and hot extrusion”. *Archives of Metallurgy and Materials* 57 (4): 1253–1259.
- [40] De Sanctis M. 1991. „Structure and properties of rapidly solidified ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu alloys produced by spray deposition”. *Materials Science and Engineering A* 141: 103–121.
- [41] Salamci E., R.F. Cochrane. 2002. „Investigation of secondary phase particles in spray deposited 7000 series aluminium alloys”. *Materials Science and Technology* 18: 1445–1452.
- [42] Salamci E., R.F. Cochrane. 2003. „Microstructure and mechanical properties of spray deposited and extruded 7000 series aluminium alloys”. *Materials Science and Technology* 19: 1130–1136.
- [43] Salamci E. 2004. „Calorimetric and transmission electron microscopy studies of spray deposited Al-Zn-Mg-Cu alloys”. *Materials Science and Technology* 20: 859–863.
- [44] Mallick P.K. 1997. *Composites Engineering Handbook*. New York, USA: Marcel Dekker, Inc.
- [45] Li H., F. Cao, S. Guo, Y. Jia, D. Zhang, Z. Liu, P. Wang, S. Scudino, J. Sun. 2017. „Effects of Mg and Cu on microstructures and properties of spray-deposited Al-Zn-Mg-Cu alloys”. *Journal of Alloys and Compounds* 719: 89–96.
- [46] Wang F., B. Xiong, Y. Zhang, B. Zhu, H. Liu, Z. Zhang, Z. Wang. 2007. „Age-hardening characteristic of an Al-Zn-Mg-Cu alloy produced by spray deposition”. *Rare Metals* 26 (2): 163–168.

- [47] Sugamata M., J. Kaneko, H. Fuji, M. Kubota. 2000. „Effect of Mg addition on the structures and mechanical properties of rapidly solidified Al-transition metal alloys”. *Materials Science Forum* 331–337: 1157–1162.
- [48] Blaz L., M. Sugamata, G. Wloch, J. Sobota, A. Kula. 2008. „Consolidation of rapidly solidified Meso10 alloy powders”. Proceedings of the conference – VI Seminarium naukowe „Zintegrowane studia podstaw deformacji plastycznej metali” PLASTMET’2008, Edit.: Sekcja Procesów Przeróbki Plastycznej Komitetu Metalurgii PAN, Sekcja Mechaniki Materiałów Komitetu Mechaniki PAN.
- [49] Blaz L., M. Sugamata, A. Kula, G. Wloch, J. Sobota. 2012. „Mechanical consolidation of rapidly solidified Meso 20 alloy – structure and mechanical properties”. *Journal of Alloys and Compounds* 520: 105–113.
- [50] Ishimasa T., Y. Kaneko, H. Kaneko. 2003. „New group of stable icosahedral quasicrystals: structural properties and formation conditions”. *Journal of Non-Crystalline Solids* 334&335: 1–7.
- [51] Chang H.J., E. Fleury, G.S. Song, W.T. Kim, D.H. Kim. 2004. „Formation of quasicrystalline phases in Al-rich Al–Mn–Be alloys”. *Journal of Non-Crystalline Solids* 334&335: 12–16.
- [47] Sugamata M., J. Kaneko, H. Fuji, M. Kubota. 2000. „Effect of Mg addition on the structures and mechanical properties of rapidly solidified Al-transition metal alloys”. *Materials Science Forum* 331–337: 1157–1162.
- [48] Blaz L., M. Sugamata, G. Wloch, J. Sobota, A. Kula. 2008. „Consolidation of rapidly solidified Meso10 alloy powders”. Proceedings of the conference – VI Seminarium naukowe „Zintegrowane studia podstaw deformacji plastycznej metali” PLASTMET’2008, Edit.: Sekcja Procesów Przeróbki Plastycznej Komitetu Metalurgii PAN, Sekcja Mechaniki Materiałów Komitetu Mechaniki PAN.
- [49] Blaz L., M. Sugamata, A. Kula, G. Wloch, J. Sobota. 2012. „Mechanical consolidation of rapidly solidified Meso 20 alloy – structure and mechanical properties”. *Journal of Alloys and Compounds* 520: 105–113.
- [50] Ishimasa T., Y. Kaneko, H. Kaneko. 2003. „New group of stable icosahedral quasicrystals: structural properties and formation conditions”. *Journal of Non-Crystalline Solids* 334&335: 1–7.
- [51] Chang H.J., E. Fleury, G.S. Song, W.T. Kim, D.H. Kim. 2004. „Formation of quasicrystalline phases in Al-rich Al–Mn–Be alloys”. *Journal of Non-Crystalline Solids* 334&335: 12–16.

