

Artur ŻAK, Wojciech BURIAN

Instytut Metalurgii Żelaza im. St. Staszica

## SYMULACJA FIZYCZNA W SKALI LABORATORYJNEJ ODLEWANIA AMORFICZNYCH STOPÓW ŻELAZA

*Stopy amorficzne są nową grupą materiałów charakteryzującą się w zależności od składu chemicznego, wysoką wytrzymałością rzędu 3–4 GPa i twardością około 8–12 MPa. W artykule przedstawiono fizyczne i techniczne podstawy procesu wytwarzania masywnych stopów żelaza o strukturze amorficznej oraz podano wyniki prób odlewania materiałów amorficznych w procesie odlewania ciśnieniowego wykonanych za pomocą laboratoryjnego stanowiska do wytapiania i odlewania znajdującego się w Zespole Technologii i Aplikacji Wyrobów Instytutu Metalurgii Żelaza.*

*Słowa kluczowe:* stop amorficzny, stanowisko do odlewania masywnych stopów amorficznych

## PHYSICAL SIMULATION OF CASTING OF BULK IRON-BASED AMORPHOUS ALLOYS

*Amorphous alloys make a new class of materials exhibiting high strength up to 3–4 GPa and hardness up to 8–12 MPa. The paper presents physical and technical bases of the process for manufacturing of bulk amorphous Fe-based alloys. Technical assumptions for construction of experimental unit for melting and casting and results of experimental high pressure casting of new amorphous alloys are described. On the basis of the constructional assumptions the laboratory unit for melting and casting of amorphous alloys was built at Product Technology and Application Group in the Institute for Ferrous Metallurgy.*

*Key words:* amorphous alloy, unit for casting of bulk amorphous alloys

### 1. WPROWADZENIE

Potencjalnie szerokie zastosowanie amorficznych metali i stopów metali wynikające z ich właściwości, takich jak: wysoka wytrzymałość, twardość, sprężystość, odporność na ścieranie, odporność na korozję i specyficzne właściwości magnetyczne (stopy amorficzne są materiałami magnetycznie miękkimi wykazującymi niską stratność przemagnesowania) stwarzają szerokie pole do ich zastosowania w wielu dziedzinach techniki, m. in. na elementy mechaniczne (elementy silników, narzędzia skrawające), elementy o zwiększonej odporności na korozję (filtry, pojemniki na chemikalia), w elektrotechnice i elektronice (na rdzenie transformatorów, głowice nagrywające, przetworniki), w medycynie (implanty, narzędzia chirurgiczne) [1–16]. Ograniczeniem w powszechnym zastosowaniu wyrobów ze stopów amorficznych jest przede wszystkim wysoki koszt wytwarzania wynikający z dużych zawartości pierwiastków stopowych oraz wysokiego kosztu zastosowania specjalnych technik chłodzenia ze stanu ciekłego. Dla uzyskania wyrobów o grubości powyżej 1 mm konieczne jest zastosowanie rzadkich pierwiastków z grupy lantanowców, jak: Zr, Y, Er. W odniesieniu do możliwości zastosowania stopów amorficznych jako materiału konstrukcyjnego podstawowym problemem są trudności w uzyskaniu wyrobu o użytkowych wymiarach z zastosowaniem tanich technologii. Jednocześnie publikowane wyniki badań Ponnambalama i Poona [17], Inoue [18] i Lu i in. [19] wskazują, że nowo opracowane składy chemiczne stopów amorficznych na bazie

żelaza pozwalają uzyskać wyroby o średnicy do 12 mm z zastosowaniem szybkości chłodzenia do 100°C/s. Masywne stopy amorficzne (MSA) zawierające 48–49 % at. żelaza z dodatkami Cr, Mo, C, B i Er pozwalają w wyrobach o średnicy 4–6 mm uzyskać wytrzymałość na rozciąganie równą około 4000 MPa, przy wydłużeniu rzeczywistym mieszczącym się w zakresie od 0,1 do 0,25. W stopach na bazie żelaza zastosowanie dodatku itru w ilości 1–2% at. pozwala uzyskać strukturę w pełni amorficzną w próbce w postaci pręta o średnicy około 12 mm. Stop o składzie chemicznym  $Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9}Y_{1,5}$  (zawartości pierwiastków w % atomowych) wykazuje wytrzymałość na ściskanie równą 3000 MPa, wartość modułu Younga równą 258 GPa i twardość HV<sub>0,2</sub> równą 12,2 GPa (2300 HV). Należy zaznaczyć, że masywne wyroby o strukturze amorficznej wytwarzane są metodą eksperymentów laboratoryjnych i nie znalazły jeszcze przeniesienia na skalę przemysłową. Obecnie na skalę przemysłową wytwarzane są wyroby o strukturze amorficznej w postaci taśm o grubości do 200 μm metodą odlewania na wirujący bęben (melt spinning). Biorąc pod uwagę wysokie właściwości mechaniczne stopów amorficznych w IMŻ podjęto prace w kierunku opracowania składu chemicznego i technologii wytwarzania masywnych stopów amorficznych na bazie żelaza mogących stanowić materiał konstrukcyjny dla specjalnych zastosowań. Badania realizowane są w ramach projektu nr POIG.01.03.01-00-042/08-00 pt. „Technologie wytwarzania supertwardych materiałów nanostrukturalnych ze stopów żelaza

oraz ich zastosowanie w pancierzach pasywnych i pasywno-reaktywnych”.

Wyniki wcześniejszej pracy realizowanej w IMŻ [20] pokazały, że dla uzyskania wyrobu ze stali nanokrystaliczno-amorficznej niezbędny jest trój etapowy proces przygotowania stali do końcowego odlewania, obejmujący:

Przygotowanie i odlanie stopów wyjściowych w postaci dwu- lub trójskładnikowych stopów na bazie żelaza z wykorzystaniem dostępnych technologii stosowanych w produkcji stali,

Przygotowanie i odlanie stopów wstępnych na bazie stopów wyjściowych po uzupełnieniu składu chemicznego stali o dodatki stopowe z grupy lantanowców, jak: Zr, Y i Er oraz po kilkukrotnym przetopieniu w celu ujednorodnienia składu chemicznego,

Przygotowanie i odlanie wyrobu końcowego w postaci prętów, krążków i/lub płytek – odlewanie ciśnieniowe.

Opracowane założenia stanowiły bazę, na podstawie której zbudowano w Zespole Technologii i Aplikacji Wyrobów Instytutu Metalurgii Żelaza stanowisko umożliwiający zastosowanie technologii odlewania ciśnieniowego i jednoczesnego chłodzenia z szybkością zapobiegającą procesowi krystalizacji stopów, o odpowiednio dużej zdolności do amorfizacji.

## 2. FIZYCZNE POSTAWY WYTWARZANIA STOPÓW AMORFICZNYCH

Otrzymywanie stopów amorficznych związane jest z trzema regułami empirycznymi opracowanymi przez A. Inoue [18]:

- wieloskładnikowość stopu (w skład powinny wchodzić więcej niż 3 pierwiastki),
- znaczna różnica w rozmiarze promieni atomów głównych pierwiastków tworzących stop (powyżej 12%),
- ujemne ciepło mieszania pomiędzy głównymi składnikami.

Spełnienie wymienionych, reguł zapewnia dużą stabilność przechłodzonej cieczy oraz wysoką zdolność do zeszklenia (Glass Forming Ability – GFA).

Kolejnymi bardzo ważnymi parametrami określającymi zdolność stopu do przechodzenia w stan amorficzny są: zredukowana temperatura zeszklenia, krytyczna szybkość chłodzenia i wielkość obszaru przechłodzonego.

Zredukowana temperatura przejścia w stan szklisty definiowana jako:

$$T_G/T_m \quad (1)$$

gdzie:

- $T_G$  – temperatura przejścia w stan szklisty,
- $T_m$  – temperatura topnienia.

W celu zwiększenia zdolności stopu do przechodzenia w stan amorficzny, biorąc pod uwagę parametry temperaturowe należy dążyć do wzrostu wartości  $T_G$ , przy jednoczesnym zmniejszeniu wartości parametru  $T_m$ , w konsekwencji dążyć do tego, aby zredukowana temperatura przejścia w stan szklisty dążyła do 1. Wzrost wartości  $T_G/T_m$  powoduje zmniejszenie ilości ciepła, jaką należy odebrać od stopu w stanie ciekłym, aby znalazł się on w temperaturze przejścia w stan szklisty. MSA charakteryzują się wartością zredukowanej temperatury przejścia, powyżej 0,6.

Krytyczna szybkość chłodzenia  $R_C$  jest istotnym parametrem określającym zdolność stopu do zeszklenia, ponieważ jej zmniejszenie powoduje zwiększenie zdolności stopu do zeszklenia. W celu osiągnięcia struktury amorficznej w stopie należy schłodzić go z temperatury powyżej  $T_m$ , z szybkością równą lub większą  $R_C$  do temperatury  $T_G$ . Ponadto, parametr ten, decyduje o grubości otrzymywanych masywnych materiałów amorficznych ( $t_{max}$ ) ze względu na czas potrzebny na oddanie ciepła z całego przekroju chłodzonego stopu. Wartość krytycznej szybkości chłodzenia waha się między 0,10 K/s dla stopu Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> a 10<sup>6</sup> K/s dla stopów na bazie Fe, Co, Ni.

Obszar przechłodzony (obszar cieczy przechłodzonej) zdefiniowany jako:

$$\Delta T_X = T_X - T_G \quad (2)$$

gdzie:

- $\Delta T_X$  – obszar przechłodzony,
- $T_X$  – temperatura krystalizacji.

Zwiększenie tego obszaru powoduje oddalenie punktu zeszklenia od punktu krystalizacji stopu, co pozwala na obniżenie szybkości chłodzenia stopu po schłodzeniu go poniżej temperatury krystalizacji.

Z technologicznego punktu widzenia istotnymi trudnościami w procesie wytwarzania MSA jest zapewnienie wysokiej czystości metalurgicznej składników stopowych, wyeliminowanie segregacji pierwiastków zarówno w fazie ciekłej jak i w czasie krzepnięcia oraz ograniczenie zawartość tlenu w przypadku wykorzystania w stopach MSA pierwiastków ziem rzadkich o dużym powinowactwie do tlenu. Wysoka zawartość tlenu drastycznie ogranicza zdolność formowania stopów amorficznych w wyniku tworzenia się cząstek tlenków stanowiących miejsca zarodkowania faz krystalicznych [21].

## 3. TECHNOLOGIE WYTWARZANIA STOPÓW AMORFICZNYCH

Metody wytwarzania stopów amorficznych lub stopów amorficzno-nanokrystalicznych ze względu na postać końcowego wyrobu można ogólnie podzielić na dwie grupy [22, 23]:

- metody proszkowe,
- metody odlewnicze.

Grupa metod „proszkowych” podobnie jak w klasycznej metalurgii proszków obejmuje ciąg operacji technologicznych składający się z operacji wytwarzania proszków amorficznych, ich zagęszczania i spiekania. Metody „proszkowe” pozwalają na wytworzenie wyrobów masywnych o dowolnym kształcie i dużych wymiarach. Nowaligiczną operacją technologiczną w metodach „proszkowych” jest operacja mająca na celu otrzymanie proszku amorficznego o wymaganym składzie chemicznym i pożądanej granulacji. Najczęściej stosowanymi metodami wytwarzania proszków amorficznych są metody rozpylania ciekłego stopu za pomocą strumienia gazu, cieczy lub mieszanego strumienia gazu i cieczy, rozpylania odśrodkowego, stopowania mechanicznego lub mielenia cienkich taśm amorficznych wyprodukowanych metodą odlewania.

Druga grupa obejmuje zespół metod odlewniczych, w których stop amorficzny wytwarzany jest w posta-

ci litego wyrobu uzyskiwanego w wyniku ochłodzenia ciekłego stopu przez kontakt z podłożem dobrze odprowadzającym ciepło. W tej grupie można wyróżnić trzy główne techniki, a mianowicie:

- technikę natryskiwania ciekłego metalu na metalowe podłoże,
- technikę ciągłego odlewania na wirujący bęben lub pomiędzy dwa obracające się walce,
- odlewanie pod ciśnieniem do chłodzonej wlewnicy miedzianej.

Techniki natryskiwania oraz odlewania pomiędzy dwa obracające się walce ze względu na trudności w kontrolowaniu parametrów procesu oraz kształt otrzymywanych wyrobów mają zastosowanie jedynie do celów badawczych lub służą do wytwarzania półproduktów przeznaczonych do produkcji proszków amorficznych. Najbardziej rozpowszechnioną techniką wytwarzania wyrobów amorficznych jest ciągle odlewanie ciekłego stopu na powierzchnię wirującego bębna. Tym sposobem, ze stopów na bazie żelaza produkowane są taśmy o grubości w zakresie do 150  $\mu\text{m}$  stosowane na rdzenie transformatorów.

Dla uzyskania wyrobu o grubościach w zakresie od 1 mm do 10 mm konieczne jest zastosowanie stopu, którego skład chemiczny zapewnia uzyskanie niskiej temperatury topnienia oraz jak najniższej wartości temperatury eutektycznej, tzw. głębokiej eutektyki. W przypadku stopów o składzie eutektycznym i niskiej temperaturze topnienia przejście ze stanu ciekłego do stanu stałego wymaga odbioru mniejszej ilości ciepła w czasie krzepnięcia, co ułatwia uzyskanie struktury amorficznej przy mniejszych szybkościach chłodzenia w środku przekroju wyrobu.

### 3. ZAŁOŻENIA DO TECHNOLOGII I KONSTRUKCJI LABORATORYJNEGO STANOWISKA DO ODLEWANIA MASYWNYCH STOPÓW AMORFICZNYCH

W procesie wytwarzania masywnych wyrobów o strukturze amorficznej krytycznym elementem technologii jest zapewnienie dużej szybkości chłodzenia eliminującej lub ograniczającej proces krystalizacji w czasie przejścia ze stanu ciekłego w stan stały. W technologii wytwarzania wyrobów w postaci odlewów, szybkość chłodzenia na ich przekroju zależy od intensywności odbioru ciepła przez wlewnicę i parametrów cieplnych stali (współczynnika przewodzenia ciepła) determinujących przepływ ciepła w objętości odlewu. W tym przypadku czynnikami krytycznymi są wymiary i masa wyrobu. Jedynymi, znanymi obecnie sposobami uzyskania wyrobów o strukturze amorficznej o dużych wymiarach jest dobór składu chemicznego stopu i przygotowanie stanu wyjściowego stopu tak, aby uzyskać stop o jak najwyższej podatności do zeszklenia.

Biorąc pod uwagę wyniki pracy [20] przyjęto, że proces topienia wsadu będzie prowadzony metodą indukcyjną w atmosferze ochronnej gazów obojętnych lub w próżni oraz odlewanie prowadzone będzie metodą ciśnieniową do wlewnicy miedzianej o chłodzonych wodą ścianach. W przyjętej koncepcji technologii założono dwuetapowy proces uzyskania końcowego materiału. W etapie pierwszym na bazie stopów wyjściowych następuje wytworzenie stopu o pożądanym składzie, pole-

gające na uzupełnieniu stopu wyjściowego dodatkami pierwiastków z grupy lantanowców lub metali ziem rzadkich oraz zbilansowanie składu chemicznego w zakresie stopowych pierwiastków podstawowych oraz węgla, boru lub innych pierwiastków niemetalicznych. Produktem tego procesu będą wlewki o masie do 3 kg o założonym składzie chemicznym stanowiące wsad do procesu odlewania ciśnieniowego. Końcowym produktem procesu będą płytki o wymiarach 50 mm  $\times$  50 mm i grubości od 1 mm do 5 mm oraz pręty o średnicy od 1,0 mm do 10,0 mm i długości do 50 mm.

### 4. LABORATORYJNE STANOWISKO DO ODLEWANIA MASYWNYCH STOPÓW AMORFICZNYCH

Opracowane założenia stanowiły bazę, na podstawie której zbudowano w Zespole Technologii i Aplikacji Wyrobów Instytutu Metalurgii Żelaza stanowisko (LPS – moduł A3) umożliwiające zastosowanie technologii odlewania i jednoczesnego chłodzenia z szybkością zapobiegającą procesowi krystalizacji stopów, o odpowiednio dużej zdolności do amorfizacji.

Widok stanowiska do wytapiania i odlewania ciśnieniowego stopów amorficznych zamieszczono oraz wlewnicę do odlewania prętów i płytek zamieszczono na rysunkach 1 oraz 2 i 3.

Stanowisko składa się z następujących urządzeń:

- Generatorsa zasilającego segment do przygotowania stopów wstępnych i segment do przetapiania i odlewania,



Rys. 1. Stanowisko do wytapiania i odlewania ciśnieniowego stopów amorficznych (strona lewa i przód)

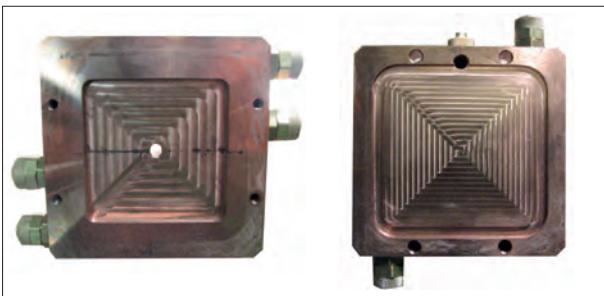
Fig. 1. Unit for melting amorphous alloys and casting under high pressure (left and front view)





Rys. 2. Widok wlewnicy do odlewania prętów o średnicy 10 mm i długości 50 mm

Fig. 2. Mould for casting bars of 10 mm diameter and 50 mm length



Rys. 3. Widok wlewnicy do odlewania płytek o wymiarach 50x50 mm i grubości 5 mm

Fig. 3. Mould for casting plates of 50x50 mm and 5 mm thickness

- Segmentu do przygotowania stopów wstępnych,
- Segmentu do przetapiania i odlewania złożonego z:
  - sekcji przetapiania,
  - sekcji przekazywania stopu ciekłego do wlewnicy,
  - sekcji wlewnicy.
- Systemu sterowania i układu pomiaru oraz rejestracji parametrów procesowych.

Urządzenie opisane powyżej zostało wykonane przez firmę ELKON.

## 5. SKŁAD CHEMICZNY MASYWNYCH STOPÓW AMORFICZNYCH NA BAZIE ŻELAZA

Biorąc pod uwagę warunki formowania się stopów amorficznych oraz publikowane dane odnośnie do właściwości mechanicznych uzyskiwanych dla różnych stopów na bazie żelaza zdecydowano, że skład chemiczny stali powinien zapewniać uzyskanie stopu charakteryzującego się jak najniższą wartością tempe-

ratury eutektycznej, tzw. głęboką eutektyką. Założono, że próby otrzymania masywnych wyrobów o strukturze amorficznej lub z dominującym udziałem tej fazy zostaną oparte na stopach żelaza i węgla oraz żelaza i boru uzupełnionych dodatkami, chromu, molibdenu i/lub manganu. W przypadku stopów o składzie eutektycznym i niskiej temperaturze topnienia przejście ze stanu ciekłego do stanu stałego wymaga odbioru mniejszej ilości ciepła w czasie krzepnięcia, co powinno ułatwić uzyskanie struktury amorficznej przy mniejszych szybkościach chłodzenia w środku przekroju wyrobu.

Analiza diagramów fazowych z wykorzystaniem programu ThermoCalc [24] wykazała, że dla uzyskania jak najniższej temperatury topnienia oraz niskiej temperatury eutektycznej zakresy zawartości poszczególnych pierwiastków stopowych w stopach na bazie żelaza powinny być następujące (w % masowych): 40–60% Fe, 2–4% C, 1–3% B, 20–30% Mo, 3–5% Co, 0–4% Cr, 0–10% Ni, 0–5% Si, 10–25% Mn, 2,5–3,5% Y lub 1,5–2,5% Er. Istotne jest uzyskanie w stopach wysokiej zawartości węgla i boru, które zapewniają uzyskanie stopu o niskiej temperaturze eutektycznej.

Do prób odlewania wybrano składy chemiczne stopów zamieszczone w tabelicy 1. Wytypowane składy charakteryzują się teoretycznie wysoką podatnością na zeszklenie oraz niską temperaturą topnienia. Wsadem do prób odlewania ciśnieniowego były fragmenty wlewków z wytopów wstępnych wytworzonych przez przetopienie żelaza armco z dodatkami stopowymi w postaci czystych pierwiastków Mo, Mn i Cr oraz żelazoboru i grafitu.

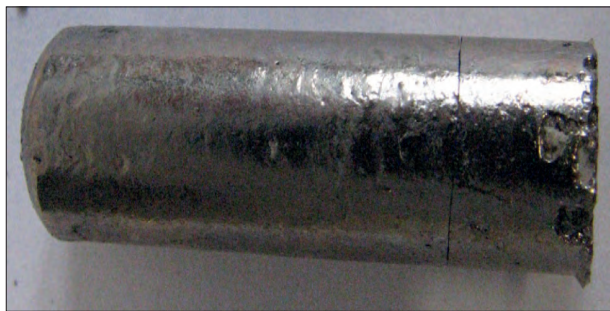
Po załadowaniu wsadu do tygla i uszczelnieniu komory pieca odpompowano powietrze do uzyskania ciśnienia 0,01 bara, a następnie wpompowano argon do ciśnienia 1 bara. Roztopienie wsadu ze stopów następowało w temperaturze około 1080–1250°C. Po roztopieniu wsadu ciekłe stopy podgrzewano do temperatury o około 100°C wyższej od temperatury likwidus. Wszystkie stopy w stanie ciekłym wytrzymywano w temperaturze przegrzania w czasie 2 minut. Po wytrzymaniu podnoszono wlewnicę do wylewu tygla, odpompowano argon z wlewnicy do uzyskania ciśnienia we wlewnicy równego 0,01 bara, zwiększono ciśnienie argonu w komorze do 3 barów i podnoszono zatyczkę. W czasie odlewania wlewnice chłodzone były wodą o temperaturze 8°C. Przykładowe fotografie odlanego pręta i płytki zamieszczono na rysunkach 4 i 5. Na zdjęciach wyraźnie widoczne są poprzeczne pęknięcia powstałe w procesie odlewania.

Wszystkie odlane wlewnice charakteryzowały się dużą kruchością. Już na etapie wyjmowania z wlewnicy następowało kruche pęknięcie prętów. Ze względu na dużą kruchość odlanych wlewków wyniki pomiaru twardości charakteryzowały się dużym rozrzutem. Średnia twar-

Tablica 1. Zaprojektowane składy chemiczne masywnych stopów amorficznych, % masowe

Table 1. Chemical compositions of bulk amorphous alloys (in wt.%)

Nr stopu	Fe	Mo	Mn	Cr	Co	C	B	Y	Obliczona temp. likwidus, °C (bez uwzględnienia Y)
1	50,9	24,3	11,8	4,1	3,8	3,7	1,2	0	1182
2	50,0	23,7	11,4	3,9	3,7	3,6	1,2	2,5	1180
3	54,2	26,1	10,6	4,0	–	3,7	1,2	0	1154
4	52,5	25,3	10,3	3,9	–	3,6	1,2	3,0	1150
5	42,1	15,7	–	15,7	–	3,7	1,8	2,0	1180



Rys. 4. Zdjęcie odlanego pręta o średnicy 10 mm ze stopu nr 2

Fig. 4. Bar of 10 mm diameter casted from master alloy No 2



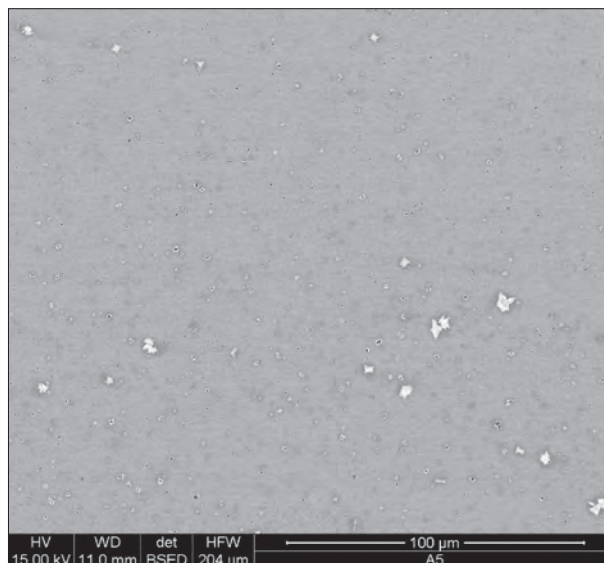
Rys. 5. Płytkę o wymiarach 50x50 mm i grubości około 5 mm odlana ze stopu 2

Fig. 5. Plate of 50x50mm and 5 mm diameter casted from master alloy No 2

dość stopów od 1 do 4 zawierała się w przedziale od 925 HV do 985 HV  $\pm 25,4$ . Wyniki obserwacji mikrostruktury uzyskanych odlewów pokazały, że na obecnym etapie prac nie udało się otrzymać wyrobów o dużych wymiarach o strukturze amorficznej metodą odlewania ciśnieniowego. Jedną z przyczyn jest wysoka niejednorodność składu chemicznego na przekroju poprzecznym oraz nie uzyskanie pożądanej zawartości itru. W przypadku stopu 2 wyniki analizy rentgenowskiej wykazały obecność śladowej zawartości itru. W analizie wykonanej metodą ICP stwierdzono, że zawartość itru jest równa około 0,03% masowych. Powstawanie pęknięć w odlanych prętach i płytkach jest spowodowane powstaniem naprężeń cieplnych związanych z szybkim odbieraniem ciepła z powierzchni prętów przez ścianki wlewnicy, co powoduje powstanie dużego gradientu temperatury na przekroju poprzecznym. Naprężenia cieplne w połączeniu z niejednorodnością materiału są bezpośrednią przyczyną pęknięcia materiału.

Równoległe z próbami odlewania ciśnieniowego wykonano eksperymenty odlewania odśrodkowego w piecu indukcyjnym Philips. Piec umożliwia stopienie materiału o masie do 40g w atmosferze argonu i jego odśrodkowe odlanie do miedzianej wlewnicy o masie

350 g. Prędkość obrotowa ramienia wynosi 5 obr./s. Próby odlewania odśrodkowego wykonano dla stopu 5 (tablica 1) uzyskując krążki o średnicy 40 mm i grubości 1 mm. Odlewanie krążków wykonano do wlewnicy o temperaturze otoczenia i po ochłodzeniu wlewnicy w ciekłym azocie. W tym przypadku temperatura wlewnicy bezpośrednio przed wprowadzeniem ciekłego stopu była równa około  $-130^{\circ}\text{C}$ . a zmierzona szybkość chłodzenia krążka o grubości 1 mm wynosiła około  $600^{\circ}\text{C/s}$ . Średnia twardość krążka była równa 1200 HV10. Obserwacje mikrostruktury krążków wykazały, że w przypadku krążka ze stopu 5 odlanego odlanego do wlewnicy schłodzonej w ciekłym azocie możliwe jest uzyskanie materiału o strukturze częściowo amorficznej. Cechą charakterystyczną struktury tego stopu



Rys. 6. Struktura krążka o grubości 1 mm ze stopu 5. Krążek odlany do wlewnicy schłodzonej ciekłym azotem

Fig. 6. Structure of disc of 1 mm thickness casted from alloy No 5. Disc was casted into mould cooled in liquid nitrogen



Rys. 7. Struktura obszaru pomiędzy wydzieleniami widocznymi na rysunku 6. Krążek o grubości 1 mm ze stopu 5 odlanego do wlewnicy schłodzonej ciekłym azotem

Fig. 7. Structure of area between precipitates shown in Fig. 6. Disc of 1mm thickness casted from alloy No 5 into mould cooled in liquid nitrogen



**Tablica 2. Wsad do wytopu o masie 220 g domieszkowanego itrem oraz zaplanowany i uzyskany skład stopu, % masowe**  
**Table 2. Charge for 220 g heat with yttrium addition and theoretical and obtained chemical alloy composition, in wt. %**

Lp.		Fe	Mo	Mn	Cr	Co	C	S	P	Al	Y	Uwagi
1	Zestawienie wsadu na stop 2	Fe armco 109,3 g	Mo 51,7 g	Mn 27,7 g	Cr 8,7 g	Co 8,1 g	Grafit 8,1 g	-	-	-	5,65 g	
2	Zaplanowany skład chemiczny stopu 2	49,5	23,7	11,4	3,9	3,7	3,6	-	-	-	2,5	
3	Uzyskany skład chemiczny stopu 2	43,3	32,2	8,45	9,3	3,56	3,13	0,040	0,005	0,002	0,03	Analiza metodą ICP
4	Uzyskany skład chemiczny stopu 2	50,8	23,2	11,5	4,23	3,83	3,15	nb	nb	0,09	ślady	Analiza rentgenowska

jest jednorodny nie ulegający trawieniu obszar pomiędzy wydzieleniami krystalitów zawierających Mo i Y (rys. 6 i 7). Podobne zachowanie zaobserwował Inoue dla amorficznych stopów na bazie żelaza [18]. Fakt ten może pośrednio wskazywać na amorficzną strukturę osnowy pomiędzy wydzieleniami krystalicznymi.

## 5. PODSUMOWANIE

Uruchomione stanowisko do wytapiania i odlewania ciśnieniowego stopów amorficznych umożliwia wykonanie stopów o złożonym składzie chemicznym i odlanie ich w postaci prętów o średnicy 5 i 10 mm lub płytek o grubości 5 mm. Stanowisko umożliwia powadzenie procesu wytapiania i odlewania w dużym zakresie parametrów takich jak:

- temperatura ciekłego stopu (do 2000°C),
- ciśnienia w komorze głównej (do 5 bar),

- podciśnienia we wlewnicy (próżnia do 1 bara),
- intensywność chłodzenia wlewnicy (możliwość zastosowania różnych mediów chłodzących).

Przeprowadzone próby wytapiania i odlewania prętów i płytek o maksymalnych wymiarach z wstępnie wytypowanych składów chemicznych nie pozwoliły na uzyskanie litych odlewów o strukturze amorficznej lub częściowo amorficznej. Pękanie odlewów jest związane z dużymi naprężeniami cieplnymi będącymi efektem znacznego gradientu temperatury pomiędzy zewnętrzną powierzchnią a rdzeniem odlewu oraz niejednorodnością składu chemicznego. Biorąc pod uwagę wyniki prób odlewania ciśnieniowego oraz odśrodkowego zdecydowano o modyfikacji konstrukcji wlewnic, tak aby możliwe było odlewanie prętów o średnicach od 1 mm do 5 mm i płytek o grubości 1 mm. Konieczna jest również modyfikacja składu stopu oraz parametrów przetapiania stopów przed odlewaniem w celu zwiększenia jednorodności chemicznej stopu ciekłego.

## LITERATURA

1. Inoue A., Shen B.L., Chang C.T., *Intermetallics* t. 14, 2006, s.936-944
2. Inoue A., Shen B.L., Koshiba H., Kato H., Yavari A.R., *Acta mater*, t. 52, 2004, s.1631-1637
3. Zhang Q., Zhang W., Inoue A., *Scripta Materialia*, t. 55, 2006, s.711-713
4. Inoue A., Shen B., *Materials Science and Engineering A*, t. 375-377, 2004, s.302-306
5. Sun W.S., Liang X.B., Kulik T., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, t. 299, 2006, s. 492-495
6. Gercsi Z.S., Mazaleyrat F., Kane S.N., Varga L.K., *Materials Science and Engineering A*, t. 375-377, 2004, s. 1048-1052
7. Chen Q., Shen J., Zhang D., Fan H., Sun J., McCartney DG., *Materials Science and Engineering A*, t. 433, 2006, s. 155-160
8. Inoue A., Takeuchi A., *Materials Science and Engineering A*, t. 375-377, 2004, s. 16-30
9. Wang Z.X., Wang R.J., Wang W.H., *Materials Letters*, t. 60, 2006, s. 831-833
10. Inoue A., Zhang W., Zhang T., Kurosaka K., *Acta Mater*, t. 49, 2001, s. 2645-2652
11. Yokoyama Y., Fukaura K., Inoue A., *Materials Science and Engineering A*, t. 375-377, 2004, s. 427-431
12. Asami K., Qin C.L., Zhang T., Inoue A., *Materials Science and Engineering A*, t. 375-377, 2004, s. 235-239
13. Inoue A., Shen B.L., Chang C.T., *Acta Mater.*, t. 52, 2004, s. 4093-4099
14. Kim Y.C., Lee J.C., Cha P.R., Ahn J.P., Fleury E., *Materials Science and Engineering A*, t. 437, 2006, s. 248-253
15. Chiriac H., Lupu N., *Materials Science and Engineering A*, t. 375-377, 2004, s. 255-259
16. Salimon A.I., Ashby M.F., Brechet Y., Greer A.L., *Materials Science and Engineering A*, t. 375-377, 2004, s. 385-388.
17. Ponnambalam V., Poon S.J.: *Applied Physics Letters*, t. 83,2003, nr 6, s. 1131-1133
18. Inoue A., *Acta Materialia*, t. 48, 2000, nr 1, s. 279-306
19. Lu Z.P., Liu C.T., Thompson J.R., Porter W.D.: *Physical Review Letters*, t. 92, 2004, s 245503-1-245503-4
20. Burian W., Żak A., Krztoń H.: *Sprawozdanie IMŻ z pracy S0-0675*, grudzień 2008, niepublikowane
21. Luo C.V. Zhao Y.H., Xi X.K. i In.: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 325, s. 185-188
22. Davies H.A.: *Metallic glass formation. Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths a. Co, 1983
23. Inoue A., Hashimoto K.: *Amorphous a. Nanocrystalline Materials, Preparation, properties and applications*, Springer, 2001
24. Burian W., Żak A., Niżnik B.: *Sprawozdanie IMŻ z pracy PS-0001-02-03-01*, czerwiec 2010, niepublikowane