Politechnika Wrocławska

WYBRANE MASYWNE AMORFICZNE I NANOKRYSTALICZNE STOPY NA BAZIE ŻELAZA - WYTWARZANIE, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

mgr inż. Marzena Tkaczyk

Promotorzy: dr hab. inż. Jerzy Kaleta, prof. nadzw. PWr
dr hab. Wanda Halina Ciurzyńska, prof. nadzw. PCz
Opiekun: dr Mariusz Hasiak

Plan prezentacji

- Cel i teza pracy
- Wprowadzenie
- Badany materiał
- Badania struktury materiałów

  (XRD,EDS/SEM, AFM, TEM)
- Badania właściwości mechanicznych materiałów

  (twardość Vickers'a, nanotwardość, statyczna próba ściskania)
- Badania właściwości magnetycznych
- Badania odporności na korozję elektrochemiczną
- Wnioski

Metaliczne stopy krystaliczne i amorficzne

Teza pracy

Możliwe jest wytworzenie stopów na bazie żelaza składających się z fazy amorficznej i nanokrystalicznej charakteryzujących się bardzo dobrymi własnościami magnetycznymi i/lub mechanicznymi bezpośrednio w trakcie procesu ich wytwarzania techniką szybkiego chłodzenia

Cel pracy

Celem przedsięwzięcia jest wytworzenie masywnych amorficznych stopów z wydzieleniami fazy nanokrystalicznej na bazie żelaza, identyfikacja ich własności mechanicznych i magnetycznych oraz analiza wpływu zmian mikrostruktury na własności mechaniczne i magnetyczne wytworzonych stopów

Laboratorium Materiałów Amorficznych i Nanokrystalicznych

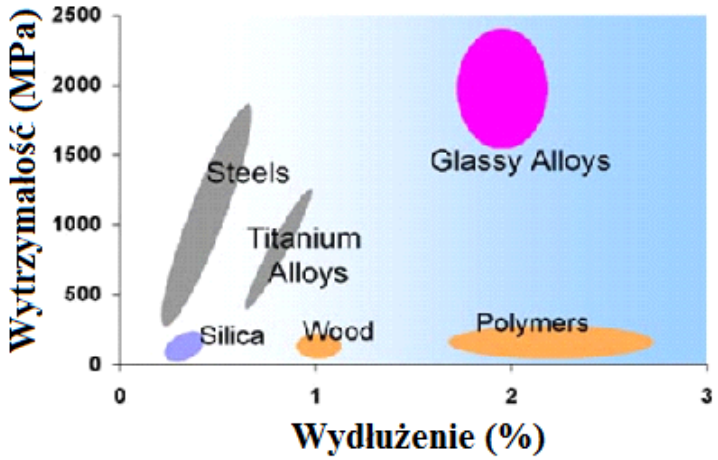
Arc-melter

Stopy masywne

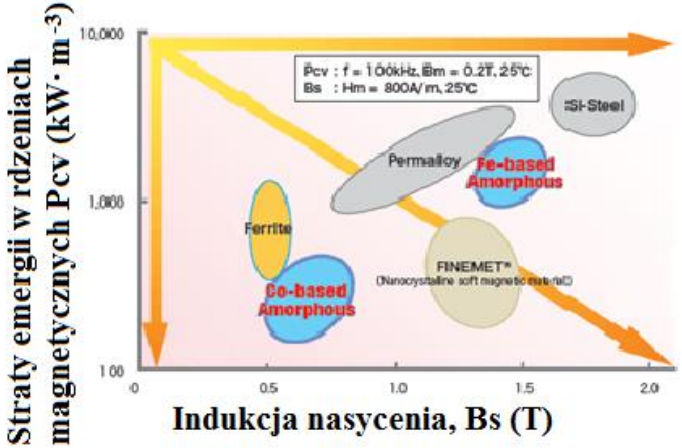
Cienkie taśmy

Melt-spiner

Unikatowe własności mechaniczne i magnetyczne stopów

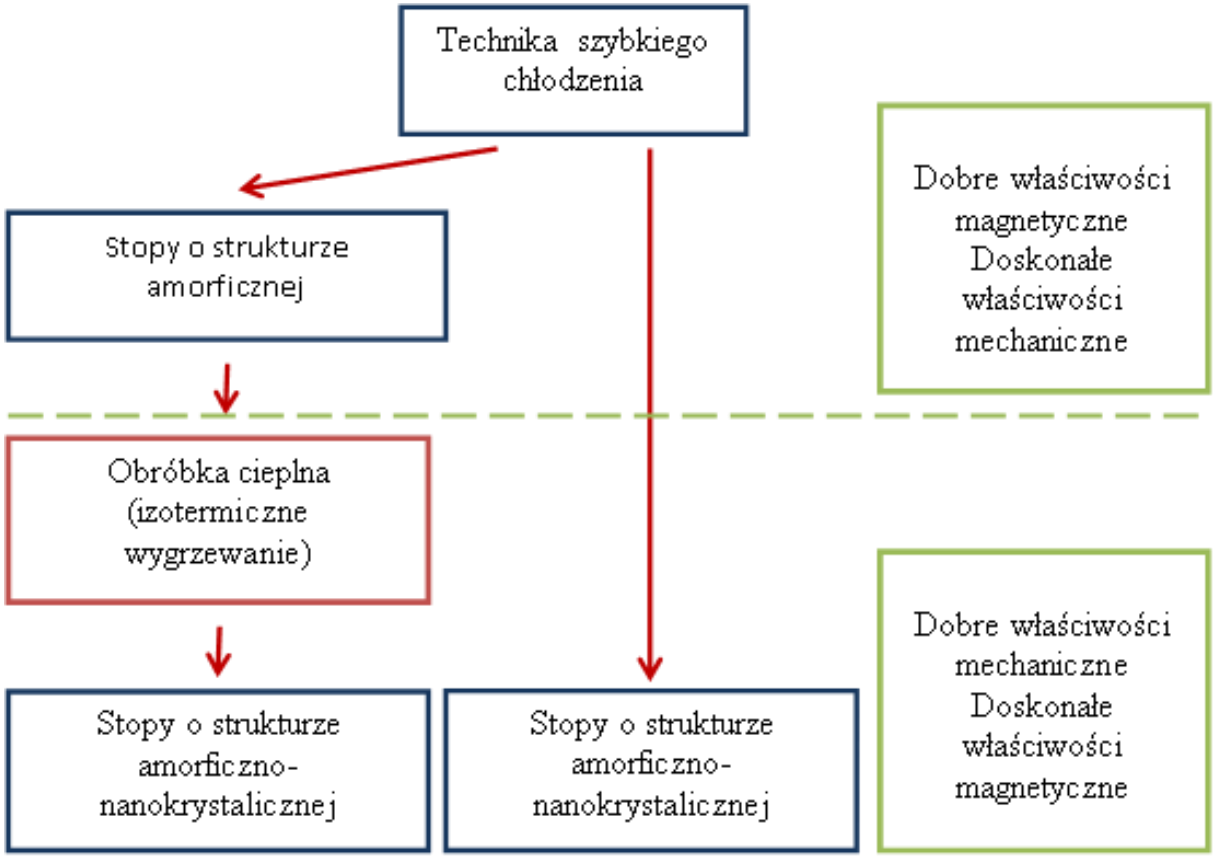


Stosunek wytrzymałości do wydłużenia dla różnych grup materiałów



Indukcja nasycenia i straty energii w rdzeniach magnetycznych dla różnych stopów

Amorficzne i nanokrystaliczne stopy metaliczne - wytwarzanie



Masywne stopy amorficzne – zasady tworzenia [1]

- stop musi posiadać przynajmniej trzy komponenty z różną wielkością atomową,
- dwa z komponentów muszą być metaliczne,
- całkowita zawartość metaloidów powinna stanowić ok. 20 % atm.,
- różnice między średnicami atomów trzech głównych pierwiastków muszą być większe niż 12% [2]

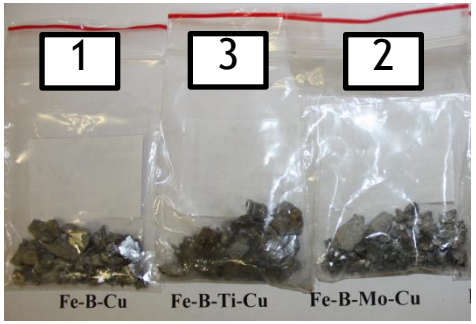
[1] T. D. Shen, R.B. Schwarz, Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching, Applied Physics Letters 75 (1999).

[2] A. Inoue, High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates, Mater. Trans. Japan. Inst. Metals 36 (1995).

Badane materiały

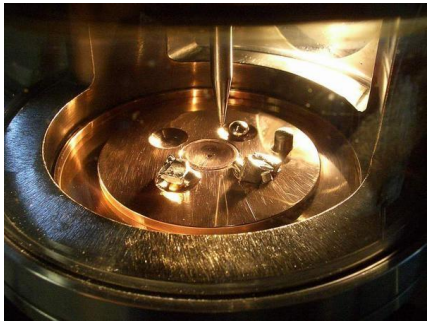
Składy materiałów [% at.]:

1. $Fe_{79}B_{20}Cu_1$
2. $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$
3. $Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu_1$
4. $Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$

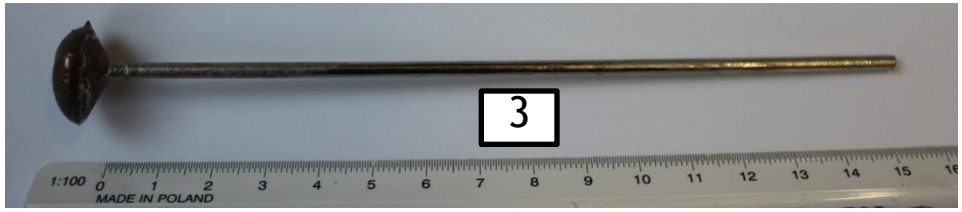


Próbki przed przetopieniem

Próbki przed odlewaniem zasysającym



Arc-melter



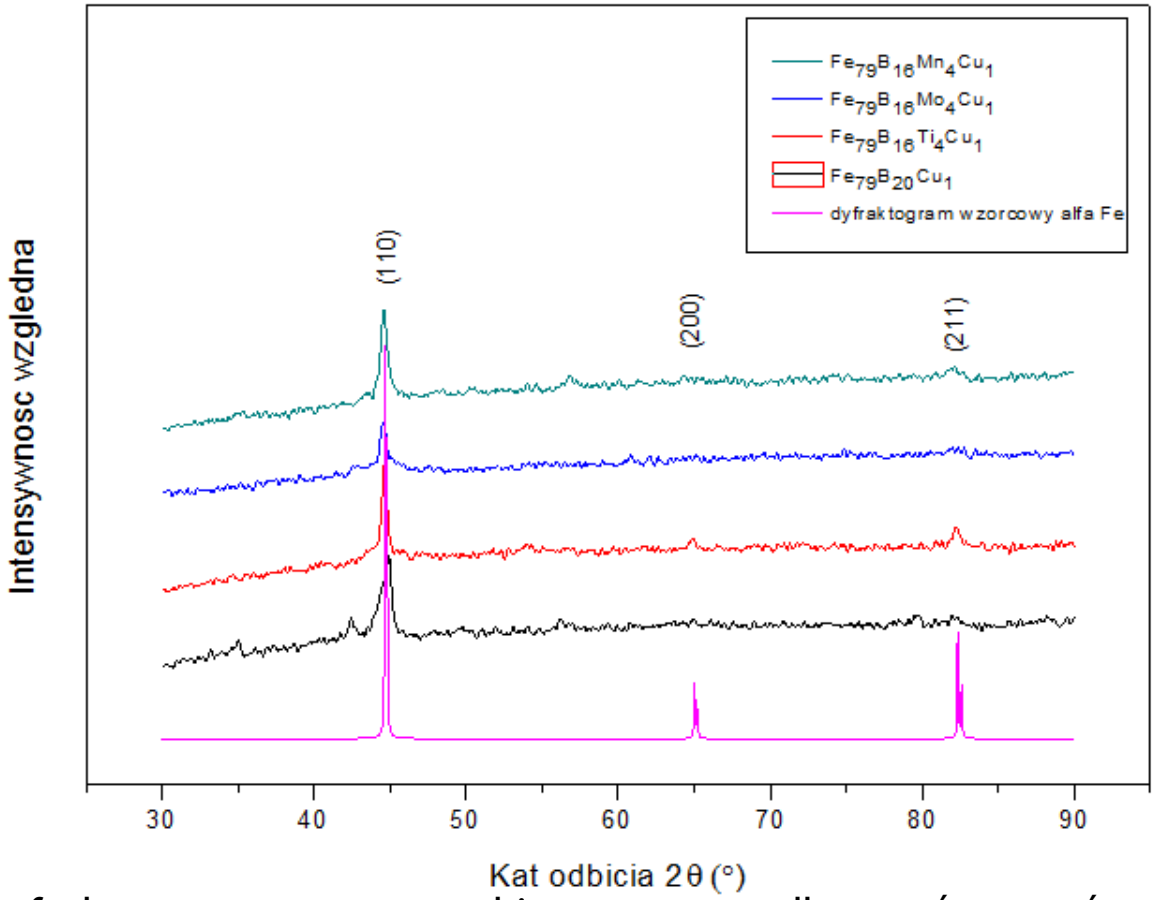
Pręt $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$ o średnicy 3 mm

Badany materiał - II seria

Składy materiałów [% at.]:

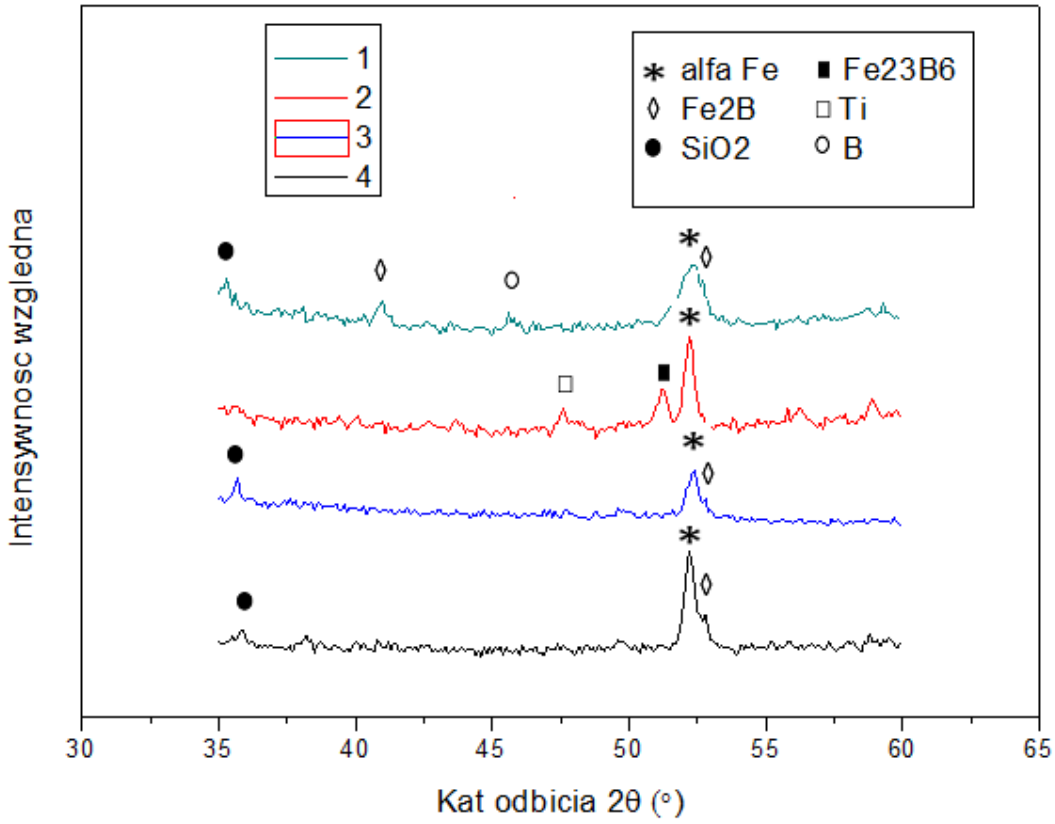
1. $Fe_{83}B_{16}Cu_1$
2. $Fe_{76}B_{16}Ti_4Zr_3Cu_1$
3. $Fe_{76}B_{16}Mo_4Zr_3Cu_1$
4. $Fe_{76}B_{16}Mn_4Zr_3Cu_1$

Wyniki badań - struktura materiałów (XRD) - I seria



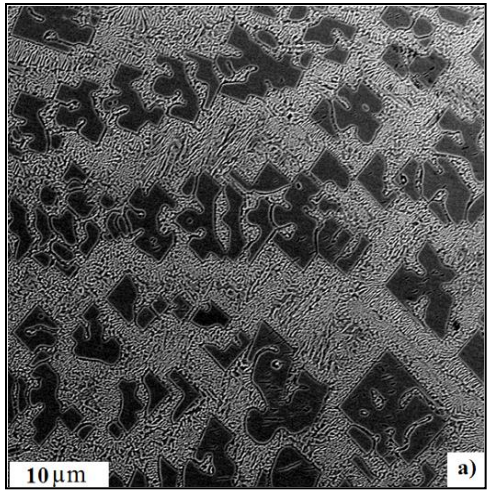
Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla stopów stopów: $Fe_{79}B_{20}Cu_1$, $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$, $Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu1$ i $Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$

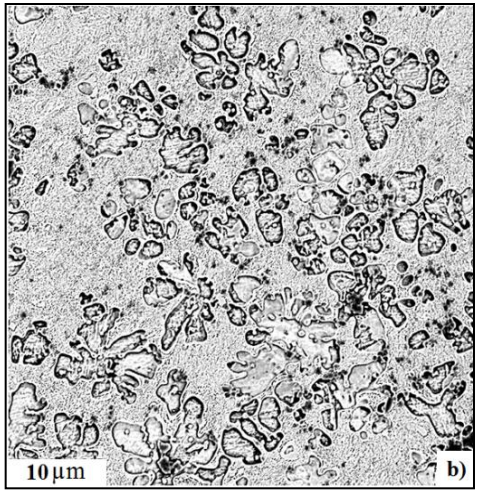
Wyniki badań - struktura materiałów (XRD) - II seria

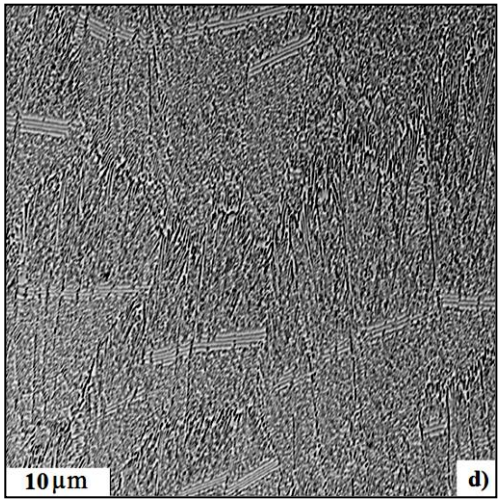


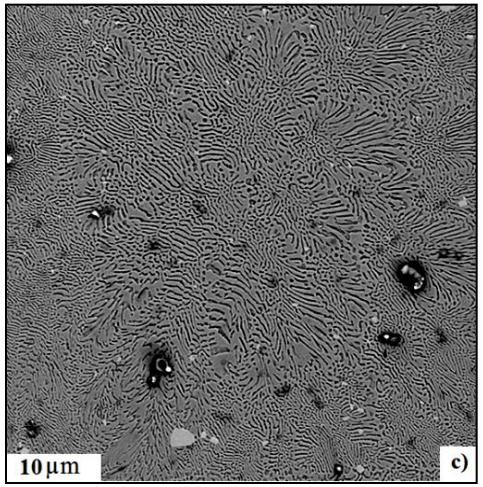
Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla stopów $Fe_{83}B_{16}Cu_1$ (1), $Fe_{76}B_{16}Ti_4Zr_3Cu_1$ (2), $Fe_{76}B_{16}Mn_4Zr_3Cu_1$ (3) i $Fe_{79}B_{16}Mo_4Zr_3Cu_1$ (4).

Wyniki badań – struktura materiałów (SEM) – I seria



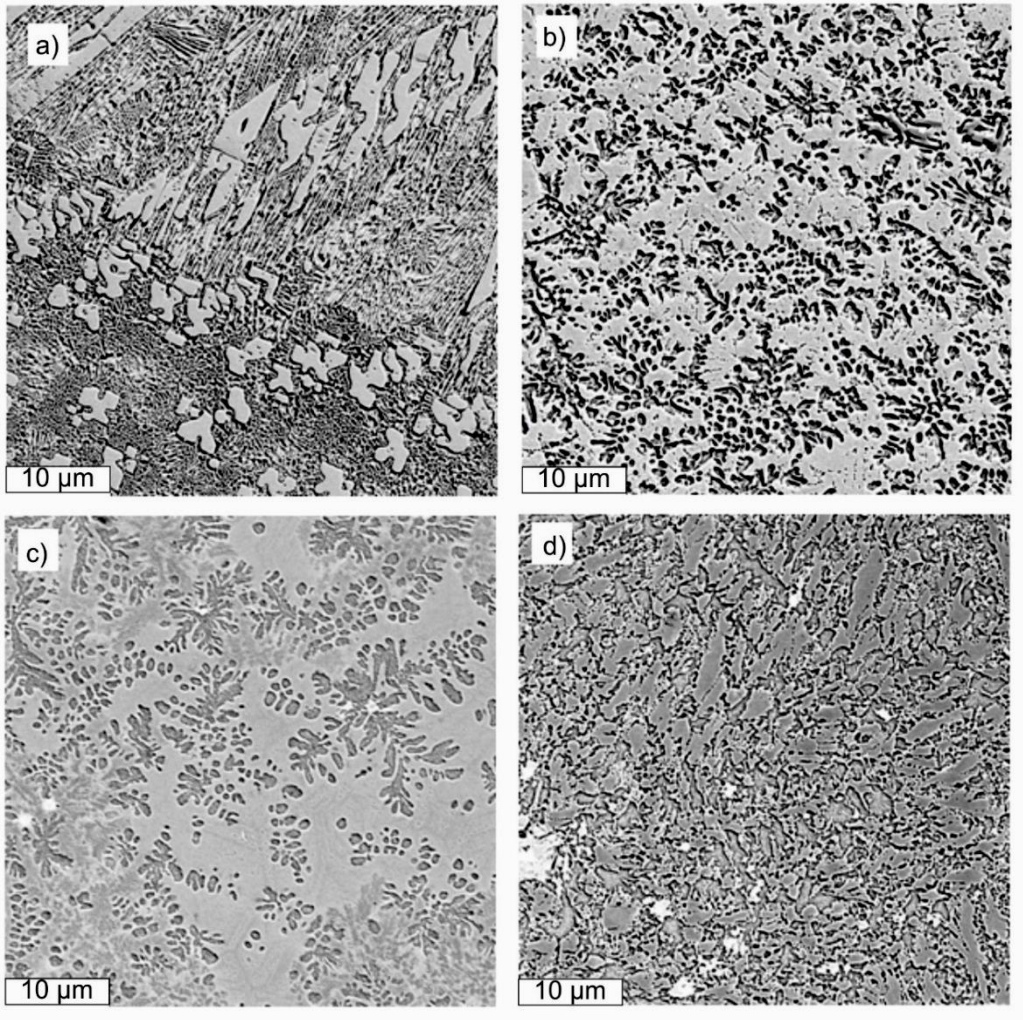






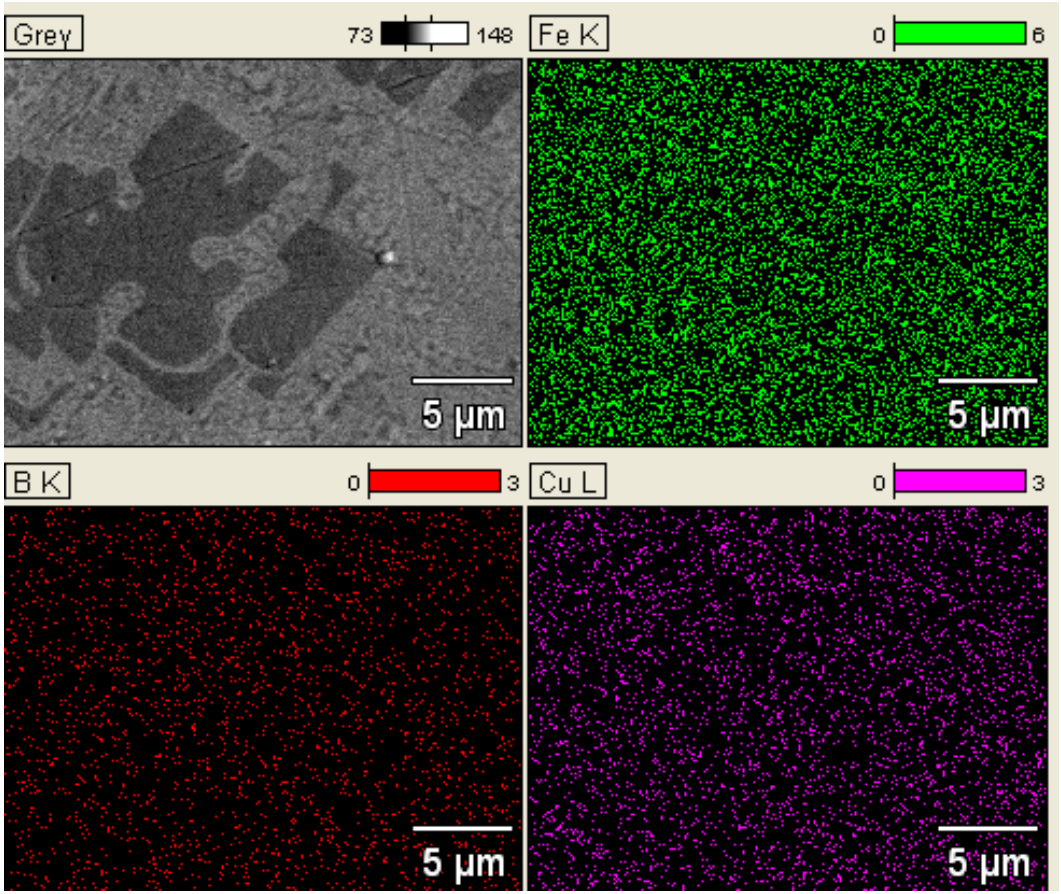
Obrazy powierzchni stopów uzyskane za pomocą SEM dla stopów $Fe_{79}B_{20}Cu_1$ (a), $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$ (b), $Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu_1$ (c) i $Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$ (d).

Wyniki badań - struktura materiałów (SEM) – II seria

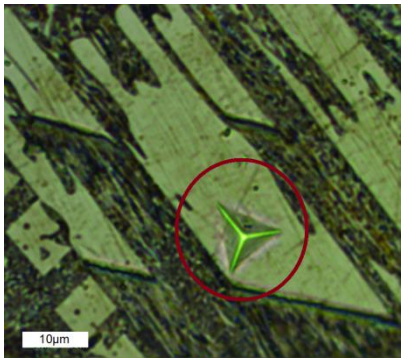


Obrazy powierzchni uzyskane za pomocą SEM dla stopów $Fe_{83}B_{16}Cu_1$ (a), $Fe_{76}B_{16}Ti_4Zr_3Cu_1$ (b), $Fe_{76}B_{16}Mo_4Zr_3Cu_1$ (c) i $Fe_{79}B_{16}Mn_4Zr_3Cu_1$ (d).

Wyniki badań - struktura materiałów (EDS/SEM)



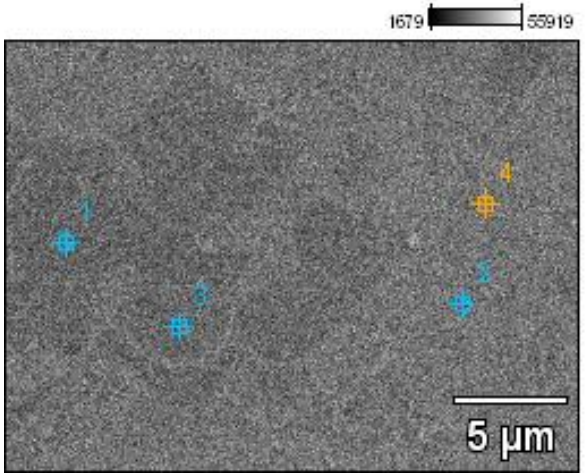
Analiza EDS dla stopu $Fe_{79}B_{20}Cu_1$.



Przykładowy odcisk wgłębnika Berkovich'a wykonany w „geometrycznym" wydzieleniu w stopie $Fe_{79}B_{20}Cu_1$.

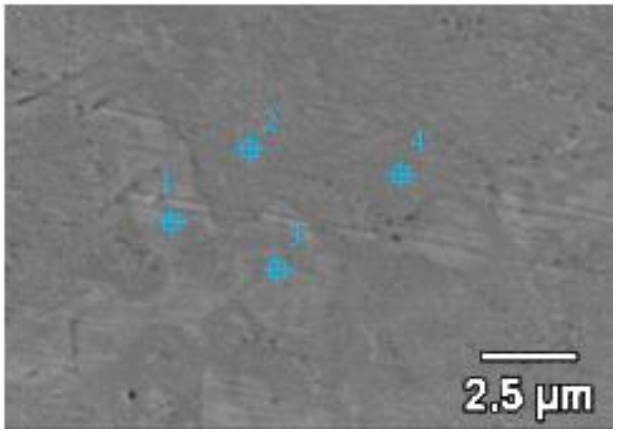
Wyniki badań - struktura materiałów (EDS/SEM)

a)



Punkt	Pierwiastek (% atm.)		
	Żelazo	Bor	Miedź
1	61,18	38,82	-
2	97,31	-	2,68
3	62,88	37,12	-
4	96,23	-	3,77

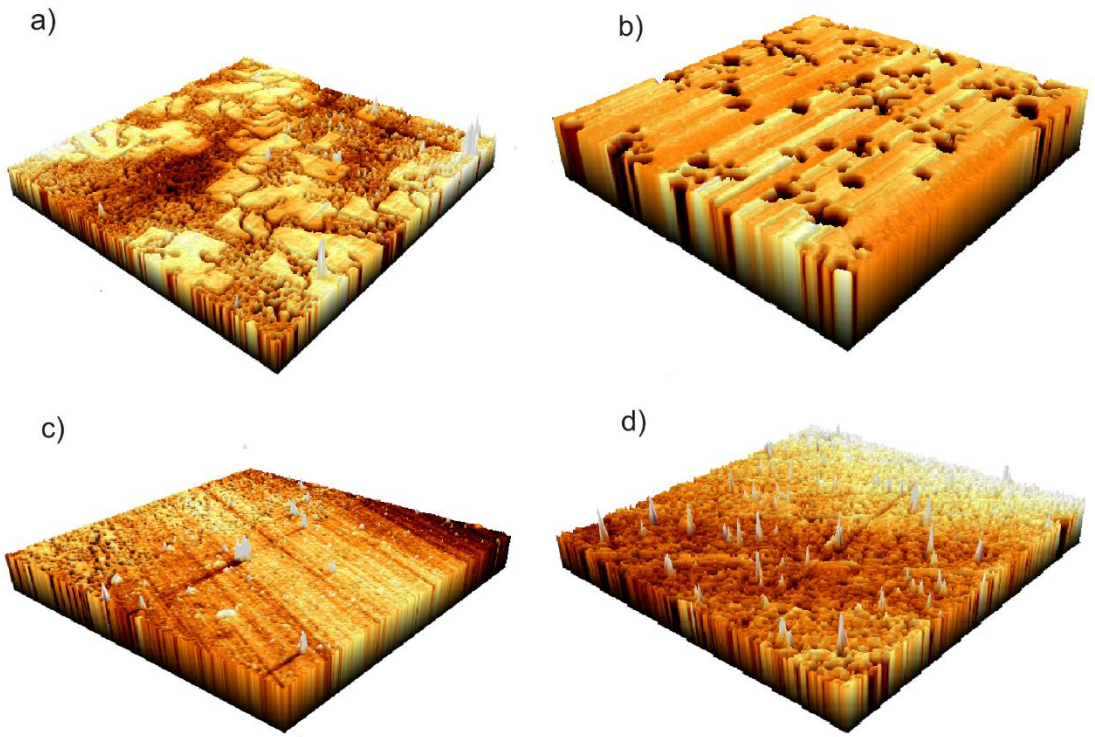
b)



Punkt	Pierwiastek (% atm.)	
	Żelazo	Tytan
1	100	-
2	95,2	4,80
3	100	-
4	94,71	5,29

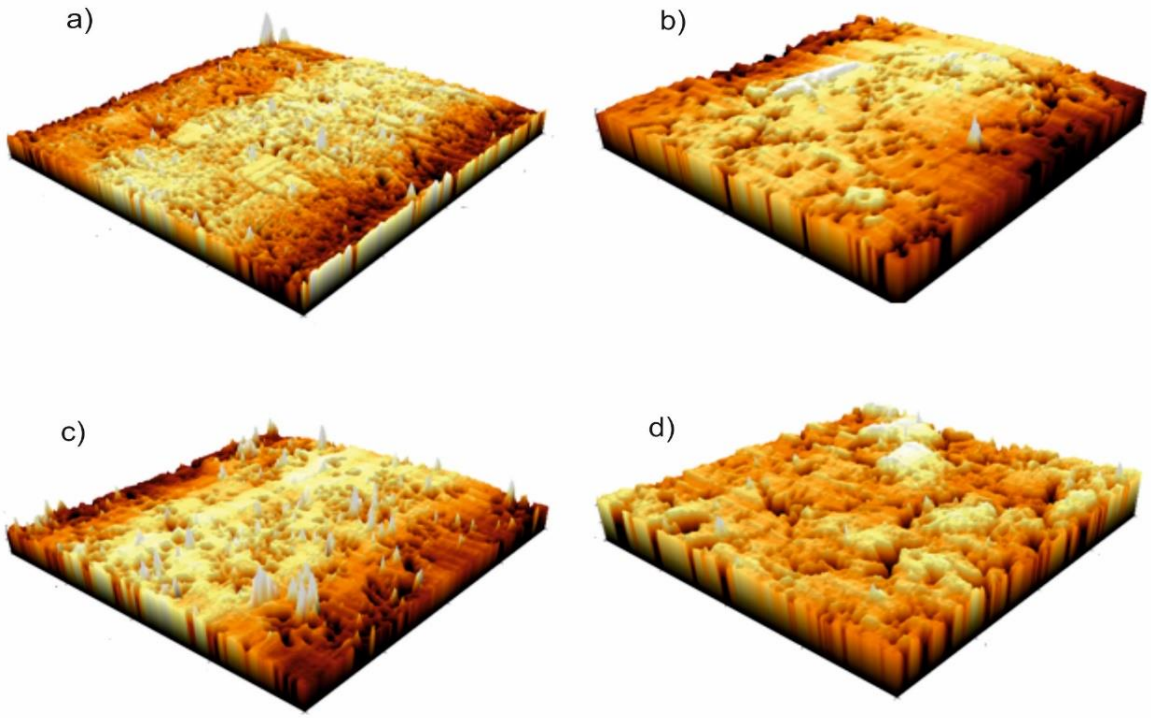
Punktowa analiza EDS dla stopu $Fe_{79}B_{20}Cu_1$ (a) oraz $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$ (b).

Wyniki badań – struktura materiałów (AFM) – seria I



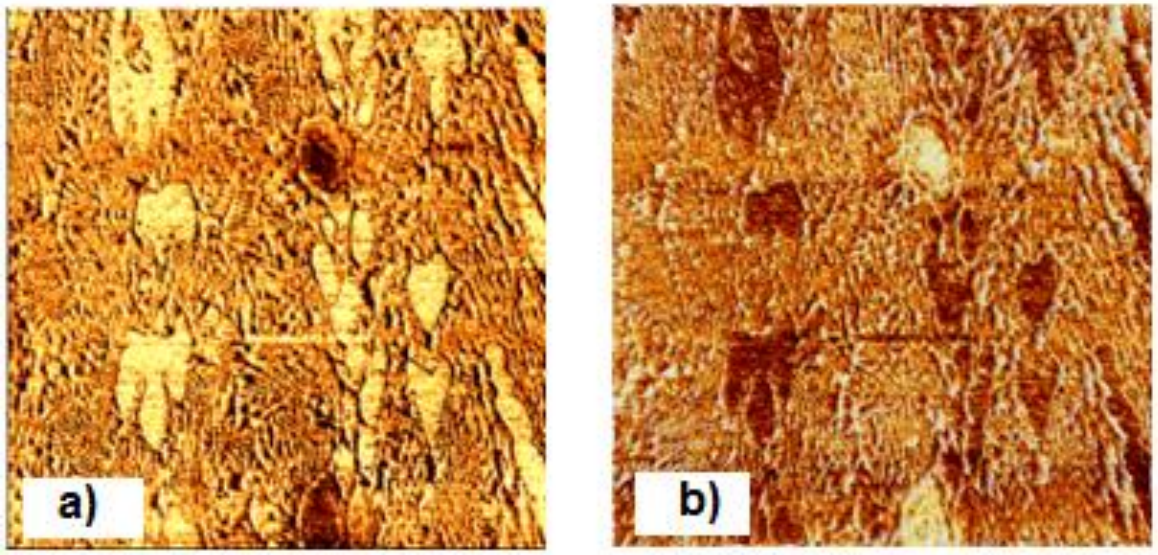
Topografia powierzchni uzyskana za pomocą AFM dla stopów $Fe_{79}B_{20}Cu_1$ (a), $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$ (b), $Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu_1$ (c) i $Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$ (d), poddanych trawieniu azotalem. Badany obszar: 40 μm x 40 μm.

Wyniki badań - struktura materiałów (AFM) - seria II



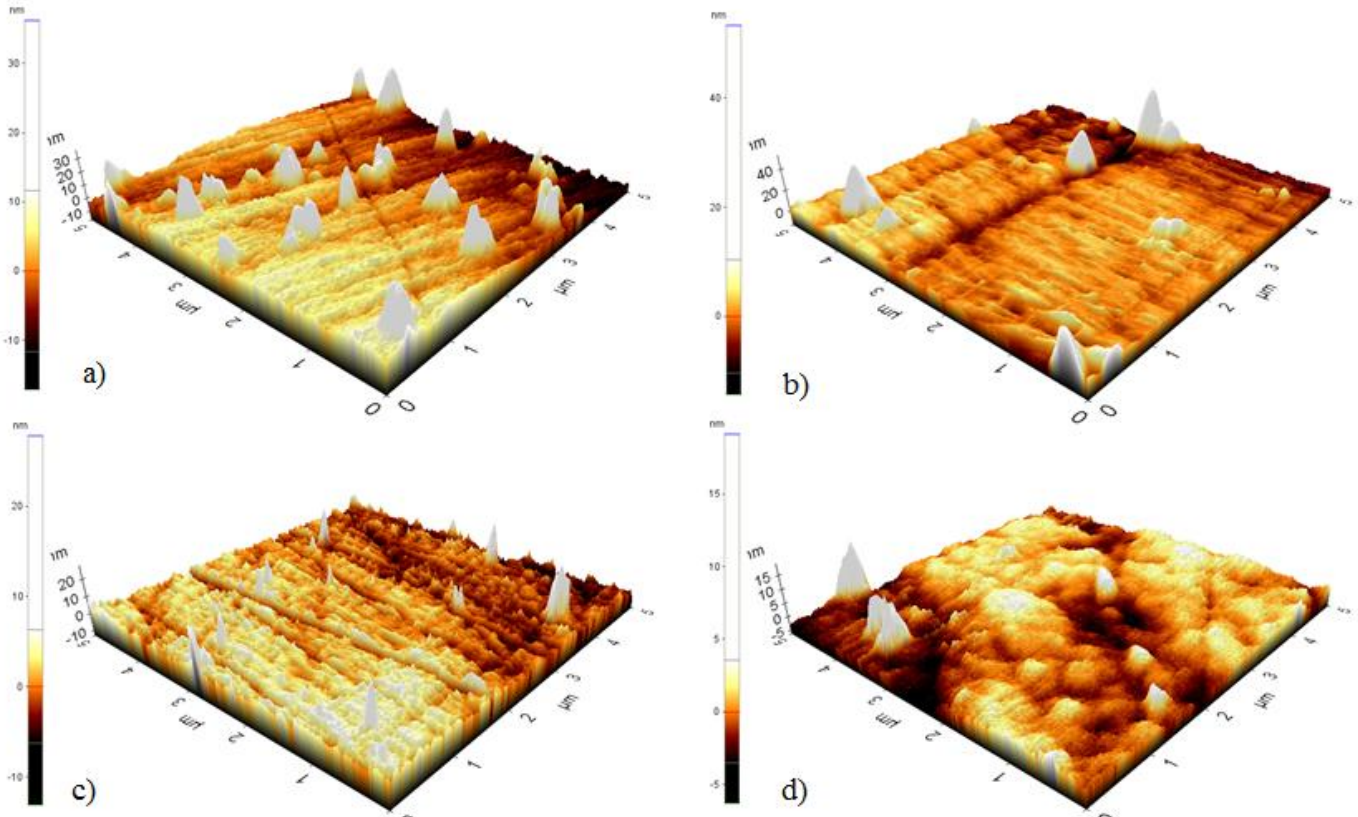
Topografia powierzchni uzyskana za pomocą AFM dla stopów $Fe_{83}B_{16}Cu_1$ (a), $Fe_{76}B_{16}Ti_4Zr_3Cu_1$ (b), $Fe_{76}B_{16}Mo_4Zr_3Cu_1$ (c) i $Fe_{79}B_{16}Mn_4Zr_3Cu_1$ (d), poddanych trawieniu azotalem. Badany obszar: 40 µm x 40 µm.

Wyniki badań – struktura materiałów (LFM)



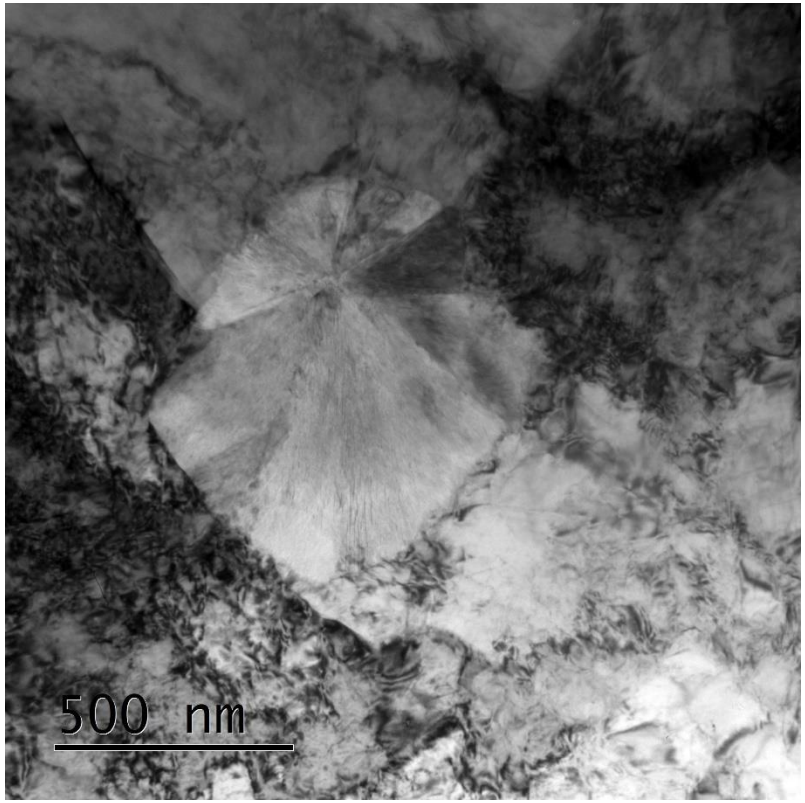
Przykładowe wyniki badań uzyskane za pomocą mikroskopu sił poprzecznych dla stopu $Fe_{83}B_{16}Cu_1$ w trakcie skanowania ze strony lewej na prawą (a) i prawej na lewą (b). Badany obszar: 40 μm x 40 μm.

Wyniki badań – struktura materiałów (AFM)



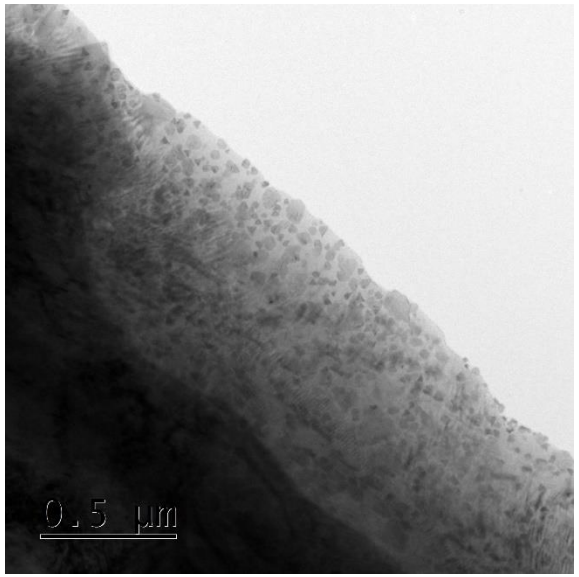
Topografia powierzchni uzyskana za pomocą AFM dla stopów $Fe_{79}B_{20}Cu_1$ (a), $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$ (b), $Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu_1$ (c) i $Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$ (d). Badany obszar: 40 µm x 40 µm.

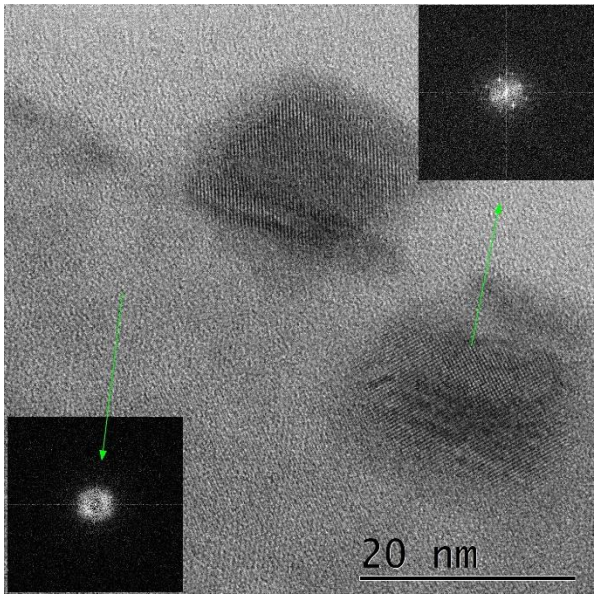
Wyniki badań – struktura materiałów (TEM)



Obraz powierzchni uzyskany za pomocą TEM dla stopu $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$.

Wyniki badań – struktura materiałów (TEM)





Obrazy powierzchni oraz dyfrakcje uzyskane za pomocą TEM dla stopu $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$.

Wyniki badań – twardość

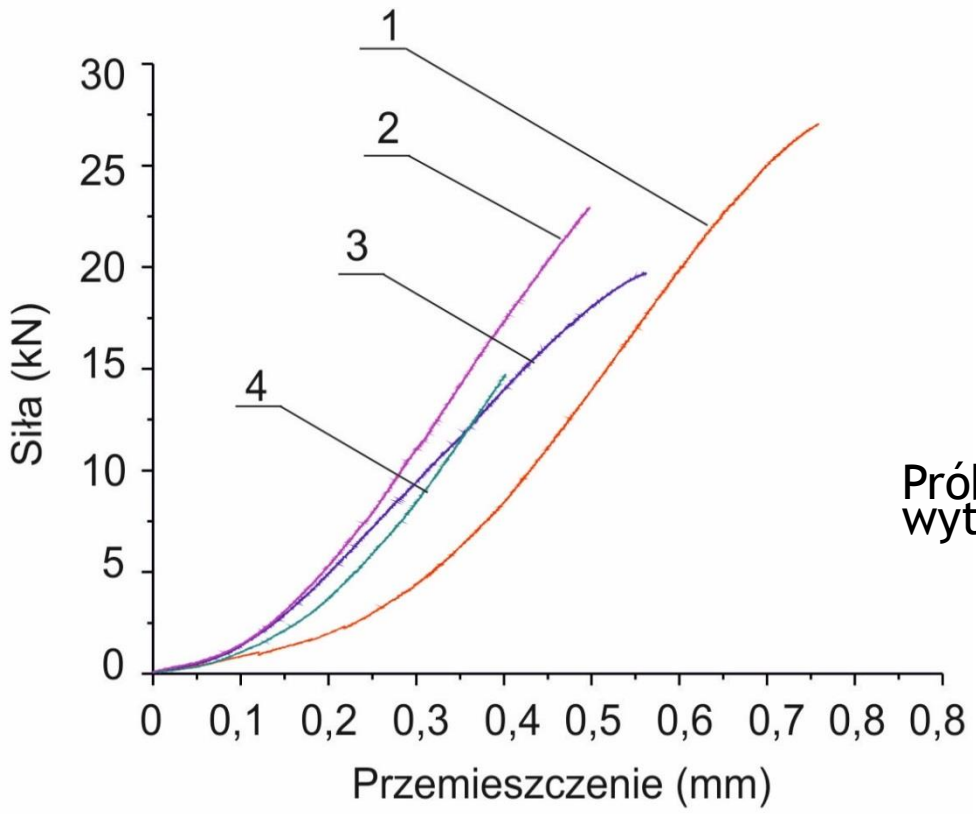
Twardość materiałów obliczona metodą Vickersa z zastosowaniem obiążenia wynoszącego 2 kg.

Grupa materiałów	Lp.	Badany stop	Twardość (HV2)
stop bazowy	1	$Fe_{79}B_{20}Cu_1$	1148,1
Stop bazowy II	2	$Fe_{83}B_{16}Cu_1$	975,3
I seria	3	$Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$	723,4
	4	$Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu_1$	918,1
	5	$Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$	754,2
II seria stopów	6	$Fe_{76}B_{16}Ti_4Zr_3Cu_1$	782,6
	7	$Fe_{76}B_{16}Mo_4Zr_3Cu_1$	679,3
	8	$Fe_{76}B_{16}Mn_4Zr_3Cu_1$	609,2

Wyniki badań – nanotwardość

Grupa	Lp.	Badany materiał	Twardość instrumentalna [MPa]	Instrumentalny moduł sprężystości [MPa]	Twardość Vickersa [HV]	Twardość Martensa [MPa]
Stop bazowy I	1.	$Fe_{79}B_{20}Cu_1$	14156,08	160,11	**1311,00**	7981,87
Stop bazowy II	2.	$Fe_{83}B_{16}Cu_1$	10828,28	84,85	**1002,81**	5239,49
I seria stopów	3.	$Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$	8568,14	96,08	**793,50**	5012,74
	4.	$Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu_1$	10683,44	100,75	**989,39**	5647,25
	5.	$Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$	9446,43	135,41	**874,84**	5813,27
II seria stopów	6.	$Fe_{76}B_{16}Ti_4Zr_3Cu_1$	9822,07	111,31	**909,64**	5634,98
	7.	$Fe_{76}B_{16}Mo_4Zr_3Cu_1$	7644,21	83,44	**707,94**	4325,78
	8.	$Fe_{76}B_{16}Mn_4Zr_3Cu_1$	7802,78	84,86	**722,62**	4459,83

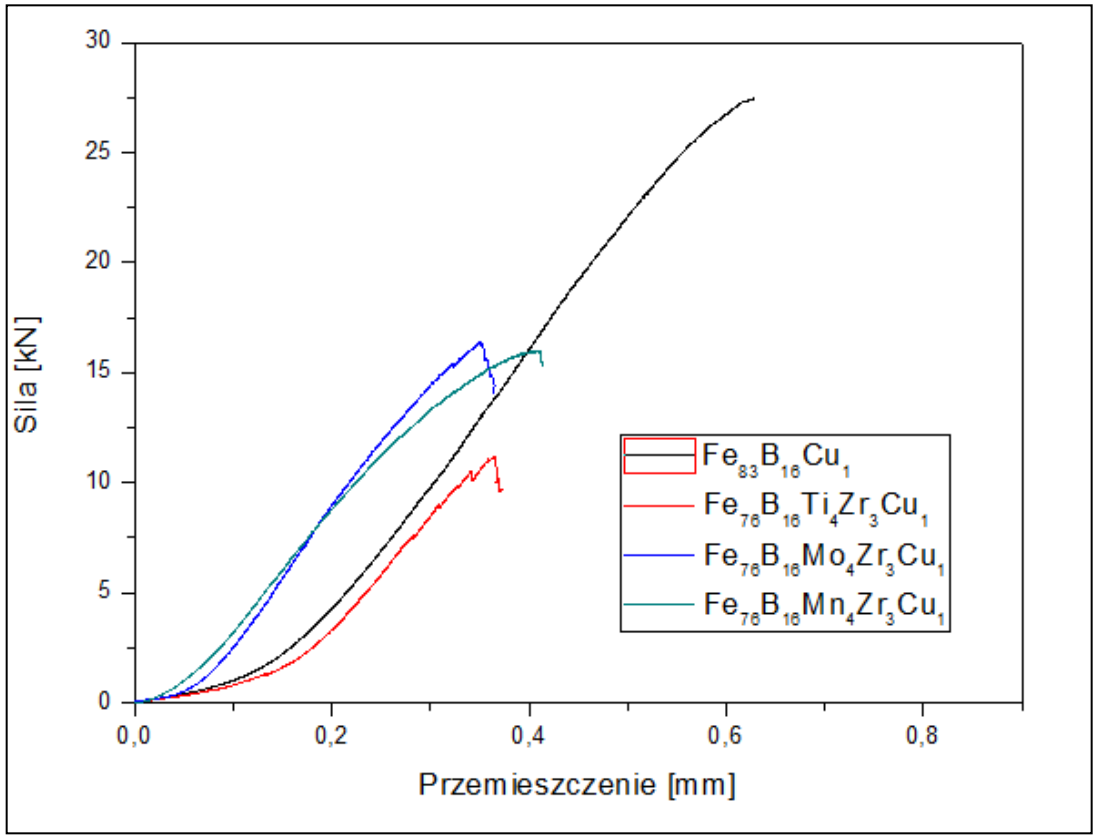
Wyniki badań – statyczna próba ściskania – I seria



Próbka zamontowana na maszynie wytrzymałościowej.

Przykładowe wykresy zależności przemieszczenia od siły ściskającej dla stopów $Fe_{79}B_{20}Cu_1$ (1), $Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$ (2), $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$ (3) i $Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu_1$ (4). Prędkością odkształcania wynosiła 0,0006 mm/min.

Wyniki badań - statyczna próba ściskania - II seria

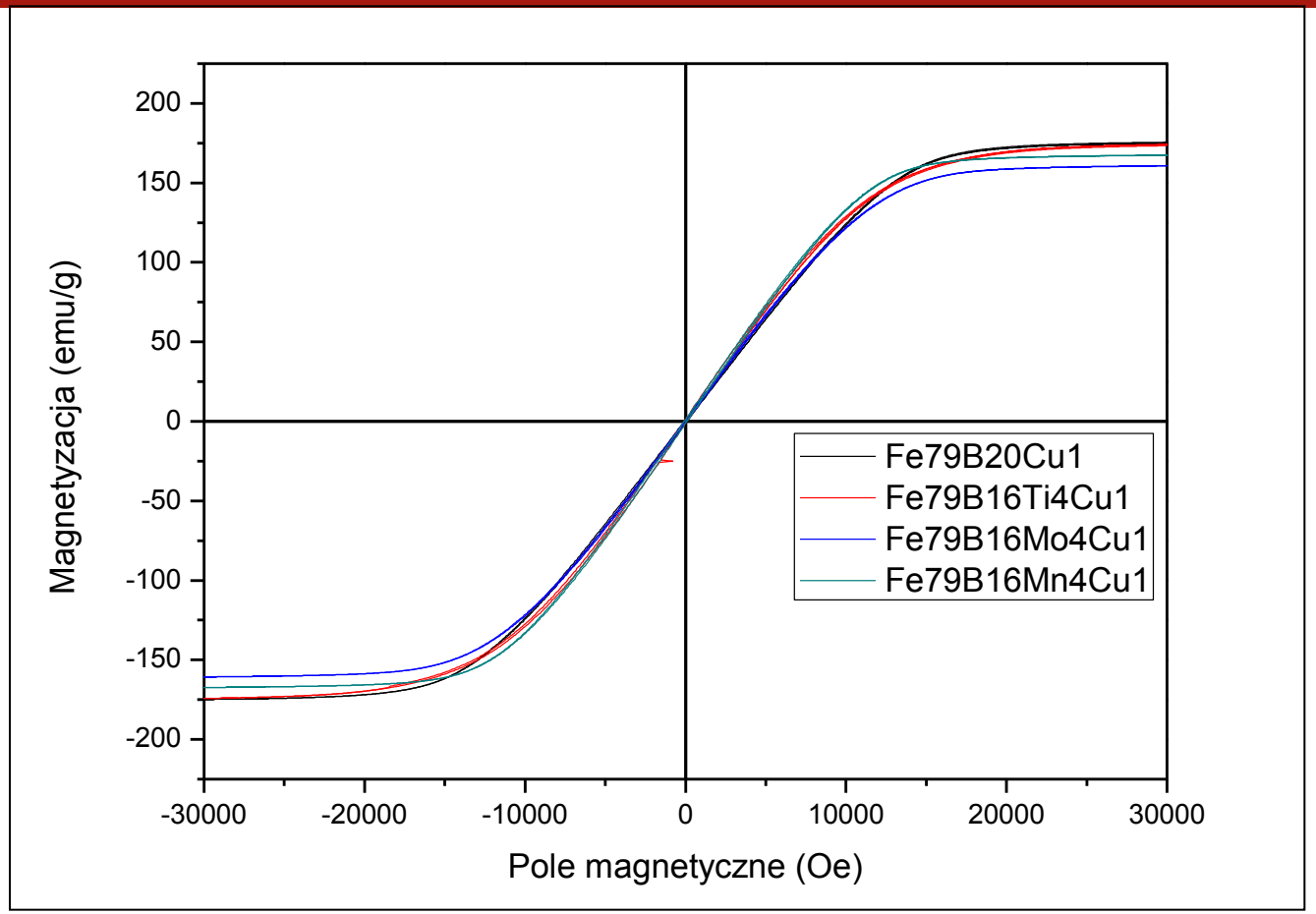


Przykładowe wykresy zależności przemieszczenia od siły ściskającej dla stopów $Fe_{83}B_{16}Cu_1$, $Fe_{76}B_{16}Ti_4Zr_3Cu_1$, $Fe_{76}B_{16}Mo_4Zr_3Cu_1$ i $Fe_{79}B_{16}Mn_4Zr_3Cu_1$.

Wyniki badań - statyczna próba ściskania c.d.

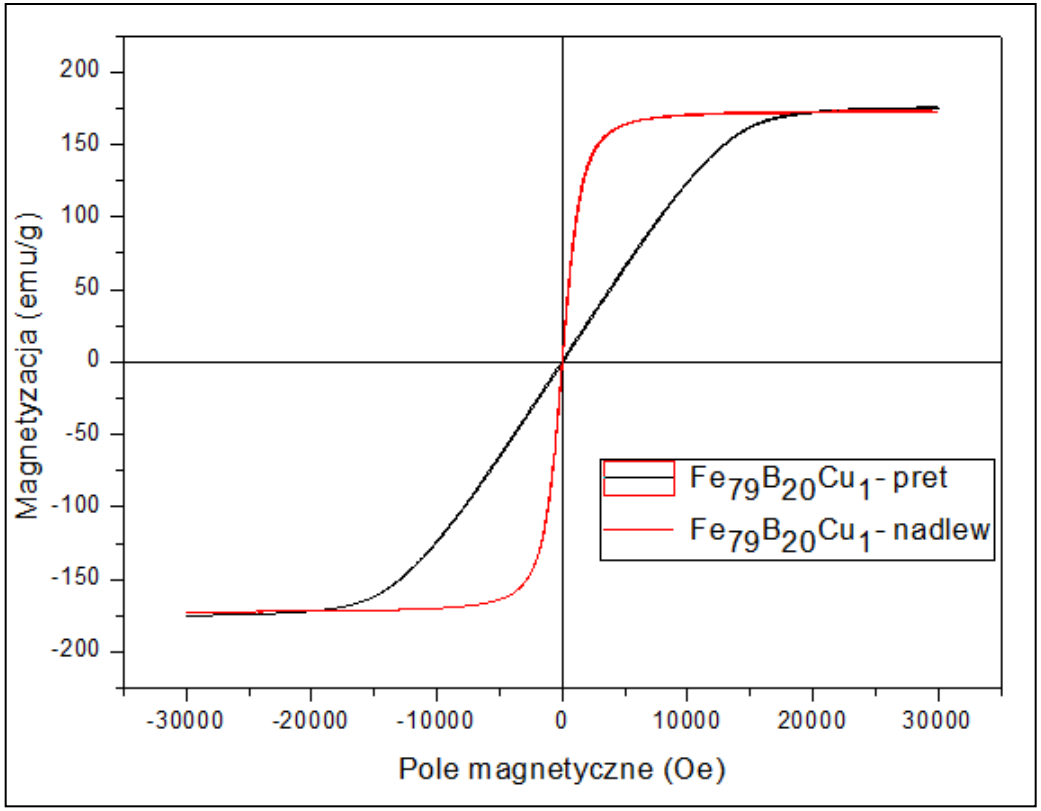
Grupa	Lp.	Badany materiał	Δl [mm]	F [kN]	σ_{max} [MPa]	Sztywność [kN/mm]
Stop bazowy	1	$Fe_{79}B_{20}Cu_1$	0,66	**26,70**	**3908,21**	53,52
Stop bazowy II	2	$Fe_{83}B_{16}Cu_1$	0,60	**26,20**	**3792,22**	52,65
I seria stopów	3	$Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$	0,46	**20,26**	**2966,26**	57,43
	4	$Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu_1$	0,47	**18,50**	**2703,28**	61,85
	5	$Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$	0,50	**22,06**	**3228,82**	60
II seria stopów	6	$Fe_{76}B_{16}Ti_4Zr_3Cu_1$	0,34	**9,98**	**1431,06**	55,07
	7	$Fe_{76}B_{16}Mo_4\ Zr_3Cu_1$	0,35	**15,30**	**2239,12**	59,4
	8	$Fe_{76}B_{16}Mn_4\ Zr_3Cu_1$	0,40	**16,00**	**2326,89**	58,35

Własności magnetyczne (VSM)



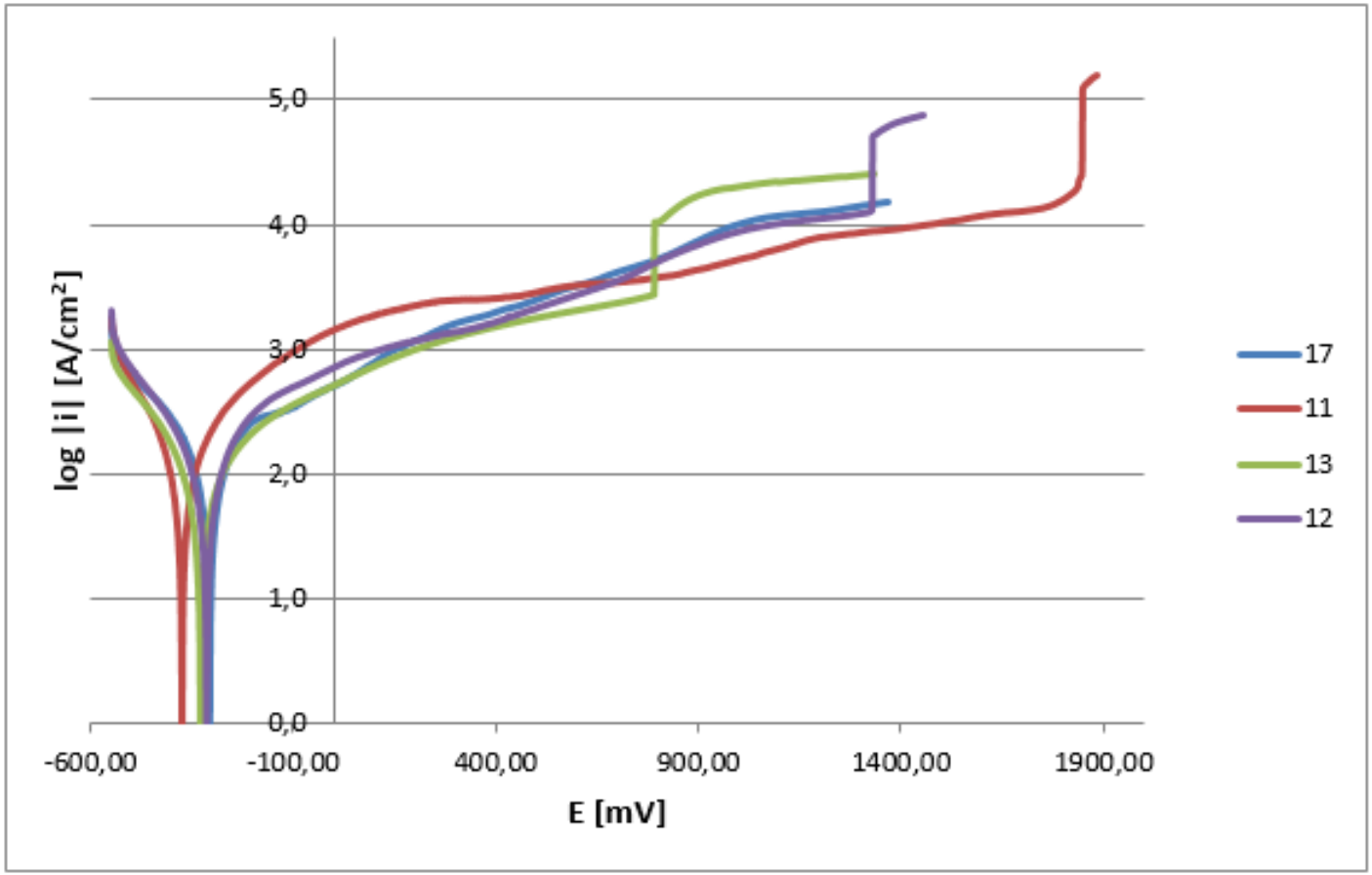
Przykładowe petle histerezy magnetycznej dla stopów $Fe_{79}B_{20}Cu_1$, $Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$, $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$ i $Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu_1$.

Własności magnetyczne (VSM) - c.d.



Przykładowe pętle histerezy magnetycznej dla próbki stopu $Fe_{79}B_{20}Cu_1$ uzyskanych z pręta oraz nadlewu.

Badania odporności na korozję elektrochemiczną



Przykładowe krzywe potencjodynamiczne dla stopów $Fe_{83}B_{16}Cu_1$ (11), $Fe_{76}B_{16}Ti_4Zr_3Cu_1$ (12), $Fe_{76}B_{16}Mo_4Zr_3Cu_1$(13) i $Fe_{79}B_{16}Mn_4Zr_3Cu_1$ (17).

Wnioski

1. Istnieje możliwość wytworzenia stopów w których występuje struktura amorficzna i nanokrystaliczna bezpośrednio w procesie produkcji metodą szybkiego chłodzenia z zastosowaniem komersyjnego stopu Fe-B.
2. Własności mechaniczne badanych stopów na bazie żelaza otrzymanych metodą szybkiego chłodzenia w dużym stopniu zależą od ich składu chemicznego i struktury wewnętrznej.
3. W pracy wykazano, że największą wytrzymałością na ściskanie oraz twardością cechował się stop $Fe_{79}B_{20}Cu_1$, w strukturze którego występują duże, twarde wydzielenia fazy międzymetalicznej.
4. Wprowadzenie do stopów kolejnego dodatku stopowego (Zr) powoduje wzrost ilości faz krystalicznych w stopach $Fe_{79}B_{16}Mn_4Cu_1$, $Fe_{79}B_{16}Ti_4Cu_1$ i $Fe_{79}B_{16}Mo_4Cu_1$.

Wnioski c.d.

5. Badane stopy cechują się anizotropowymi własnościami magnetycznie miękkimi.
6. Stop $Fe_{79}B_{20}Cu_1$ cechuje się największą magnetyzacją nasycenia.
7. Dodatki stopowe, takie jak Mo, Ti, Mn, Zr podwyższają odporność na korozję elektrochemiczną stopu $Fe_{83}B_{16}Cu_1$.

Planowane badania/badania w toku

- Statyczna próba ściskania z zastosowaniem tensometrów
- TEM
- Badania korozji elektrochemicznej
- Spektroskopia Mössbauera

Dziękuję za uwagę