



Metody wytwarzania materiałów amorficznych

M. Humeniuk^a, A. Guwer^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych
email: aleksandra.guwer@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano rodzaje materiałów amorficznych. Przedstawiono metody ich wytwarzania. Szczegółowo omówiono syntezę mechaniczną. Podjęto próbę wytworzenia amorficznego stopu $(\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8)_{99}\text{Al}_1$ metodą syntezy mechanicznej. Strukturę przygotowanego proszku zbadano za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej (XRD).

Abstract: In the article were described the types of amorphous materials. The methods for their preparation were presented. The mechanical alloying was discussed in particular. Attempt was made to fabricate $(\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8)_{99}\text{Al}_1$ amorphous alloy by mechanical alloying method. The structure of prepared powders was examined by X-ray diffraction (XRD).

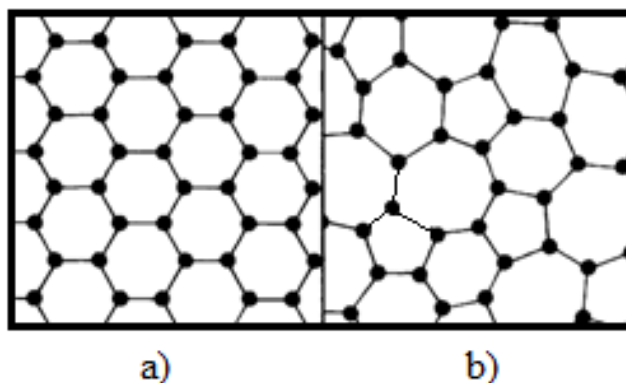
Słowa kluczowe: materiały amorficzne, metody wytwarzania, synteza mechaniczna, rentgenowska analiza fazowa (XRD)

1. WSTĘP

We współczesnym świecie postęp w dziedzinie opracowywania nowych materiałów inżynierskich jest niezwykle ogromny. Projektowane są materiały o założonych z góry właściwościach przeznaczone do konkretnych zastosowań. Wytwarzanie nowych materiałów, o coraz lepszych parametrach użytkowych, jest możliwe dzięki nieograniczonej liczbie kombinacji składu chemicznego oraz nieskończonej liczbie możliwości ułożenia atomów w przestrzeni [1].

Obecnie na całym świecie opracowano wiele metod, za pomocą których wytwarza się materiały, o nieznanym wcześniej właściwościach. W pracy zostały opisane wybrane, nowoczesne materiały o strukturze amorficznej oraz metody ich wytwarzania, na przykład odlewanie ciekłego stopu. Została również opisana metoda produkcji stopów amorficznych lub nanokrystalicznych z czystych sproszkowanych składników (synteza mechaniczna, ang. *Mechanical Alloying* – MA), która pozwala na produkowanie materiałów o unikatowych właściwościach, niemożliwych do otrzymania za pomocą konwencjonalnych technologii.

Ciało amorficzne (bezpостaciowe) – to ciało stałe nie posiadające okresowego uporządkowania atomów, charakterystycznego dla kryształu i wynikających z niego właściwości (Rysunek 1). Występuje w nim jedynie uporządkowanie najbliższych sąsiadujących ze sobą atomów. Cząsteczki są ułożone w dość chaotyczny sposób, bardziej zbliżony do spotykanego w cieczach, dlatego często spotyka się określenie „przechłodzona ciecz” [2, 3].



Rysunek 1. Schemat położenia atomów w: a) ciele krystalicznym; b) ciele amorficznym [4]
Figure 1. Scheme of atoms position in: a) a crystalline body; b) an amorphous material [4]

Wyróżnia się materiały amorficzne występują w przyrodzie, powstające w warunkach naturalnych takie jak np. woski, tłuszcze czy minerały oraz te (inżynierskie), które są wytwarzane za pomocą specjalnych technologii (np. szkło tlenkowe, polimery organiczne, szkła metaliczne lub masywne szkła metaliczne) [5].

1.1. Szkło

Szkło jest to ciało stałe o amorficznej strukturze, powstające w wyniku stopienia pewnych materiałów, na przykład krzemionki (piasku kwarcowego) lub mieszaniny odpowiednio dobranych materiałów, a następnie przez odpowiednie chłodzenie stopu. Stop w stanie ciekłym nazywa się masą szklaną. Masa szklana, stygnąc zwiększa swoją lepkość, staje się ciągliwa i plastyczna, aż wreszcie nagle przechodzi w ciało stałe, twarde, sprężyste i kruche – staje się szkłem [6].

Materiały, z których po stopieniu można wytworzyć szkło, nazywa się materiałami szklotwórczymi. Należą do nich tlenki (np. borowy B_2O_3 , tytanowy TiO_2 , fosforowy P_2O_5 i inne) i przede wszystkim krzemionka SiO_2 . Dodawanie do materiałów szklotwórczych tlenków, które samodzielnie nie tworzą szkła, ma na celu ułatwienie topienia mieszaniny materiałów albo zwiększenia możliwości przechładzania stopu bez krystalizacji. Elementy budowy szkła (atomy, cząsteczki, jony) mogą tworzyć pewne skupienia mniej lub więcej

zwarte, lecz nie występuje tu uporządkowana budowa wewnętrzna, dlatego można stwierdzić, że szkło jest to amorficzne (bezipostaciowe) ciało stałe [6].

1.2. Szkła metaliczne

Szkło metaliczne posiada strukturę amorficzną, pośrednią między stanem krystalicznym a stanem ciekłym. W szkłe metalicznym również nie występuje pełne prawidłowe rozmieszczenie przestrzenne wszystkich atomów. Szkła metaliczne wytwarza się ze stopów zawierających metale i niemetale, chłodząc metalową ciecz w krytycznych temperaturach [7].

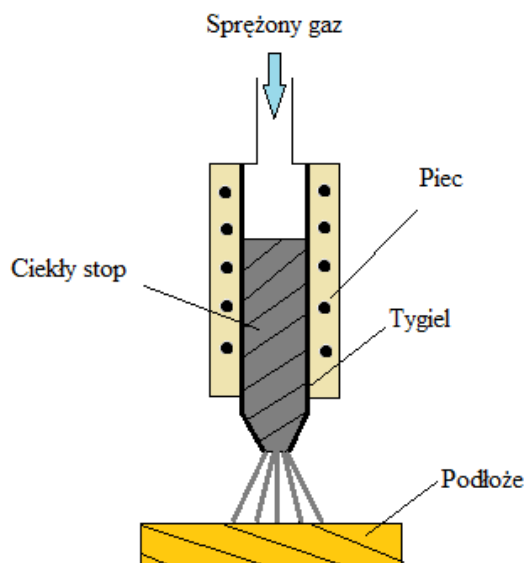
Ogólnie szkła metaliczne charakteryzują się dużą wytrzymałością, kruchością, odkształcalnością, dobrymi właściwościami magnetycznymi (są materiałami magnetycznie miękkimi oraz twardymi, głównie stopy na osnowie Fe, Co oraz Ni) oraz dużą odpornością na korozję. Należy jednak pamiętać, że konkretne właściwości bardzo silnie zależą od składu chemicznego [8].

Znaleziono liczne zastosowania szkieł metalicznych, np.: do wytwarzania ekranów magnetycznych chroniących przed polami magnetycznymi, elektrycznymi oraz elektromagnetycznymi czy magnetycznych pamięci komputerowych [9].

Metody wytwarzania.

Bardzo szeroko rozwiniętą grupą metod wytwarzania szkieł metalicznych jest metoda gwałtownego schładzania cieczy, do której zaliczają się:

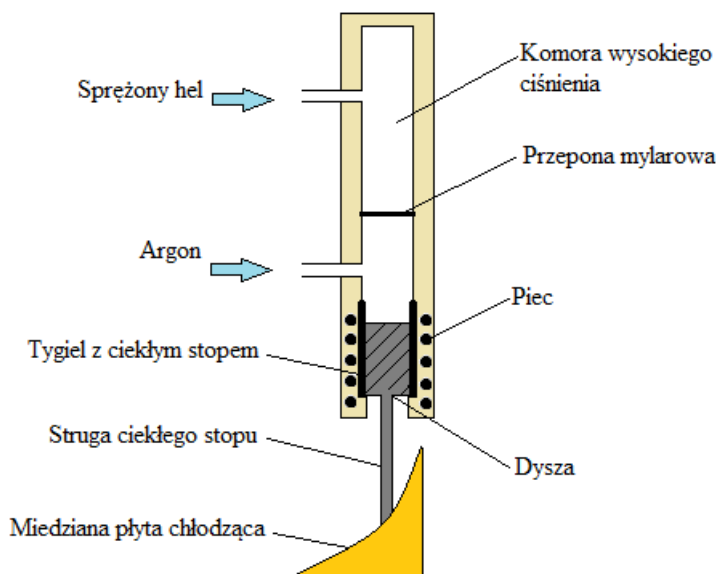
- Metoda natryskiwania ciekłego metalu – wykorzystuje sprężony gaz obojętny, do nanoszenia stopu na metaliczne podłoże. Osiąga się tu szybkości chłodzenia w zakresie od 10^3 K/s do 10^4 K/s. O szybkości chłodzenia decyduje powierzchnia styku pomiędzy ciekłym stopem, a metalicznym podłożem, grubość natrykiwanej warstwy oraz przewodnictwo cieplne podłoża (Rysunek 2) [10].



Rysunek 2. Schemat urządzenia do natryskiwania ciekłego metalu [10]

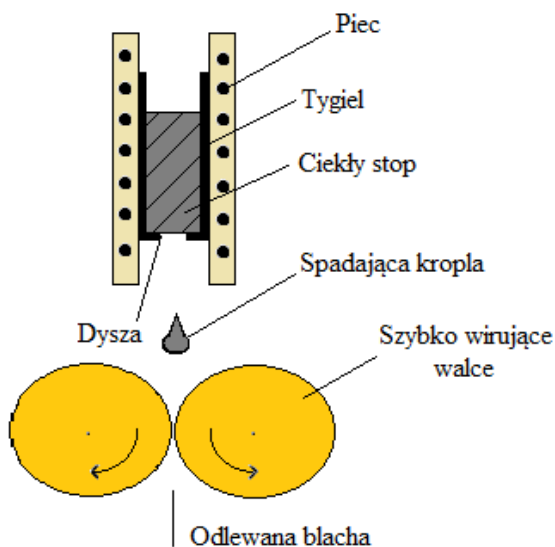
Figure 2. Scheme of the device for spraying the liquid metal [10]

- Metoda *splat-cooling* – występuje ultra szybkie chłodzenie rzędu $10^5 \div 10^9$ [K/s]. Metoda polega na wystrzeliwaniu kropli ciekłego stopu przy pomocy fali uderzeniowej ciśnienia, rozpędzającej próbkę w kierunku zakrzywionej płyty miedzianej (Rysunek 3). Tym sposobem otrzymuje się szkło metaliczne o grubości kilku μm w postaci cienkich płatków [10].



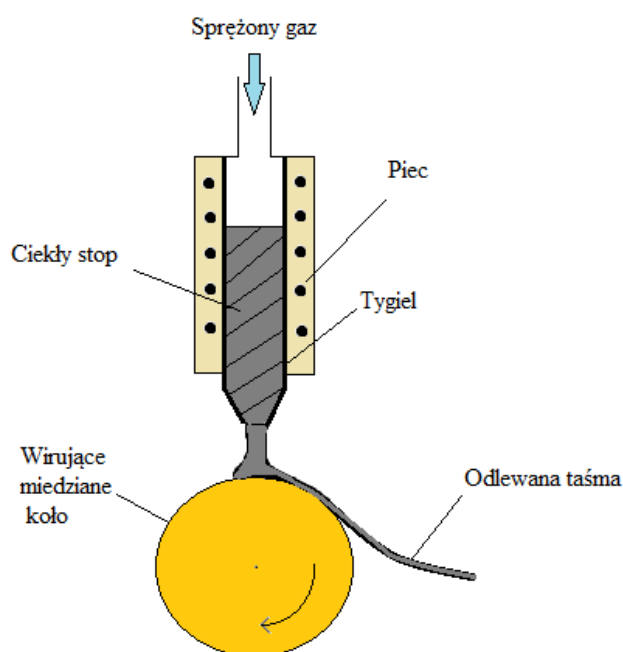
Rysunek 3. Schemat urządzenia do szybkiego chłodzenia metodą *splat-cooling* [10]
 Figure 3. Scheme of the device for rapid cooling by *splat-cooling* method [10]

- Metoda *double-roll casting* – chłodzenie kropli ciekłego stopu występuje pomiędzy dwoma, obracającymi się walcami (Rysunek 4) [10].



Rysunek 4. Schemat urządzenia do szybkiego chłodzenia metodą *double-roll casting* [10]
 Figure 4. Scheme of the device for rapid cooling by *double-roll casting* method [10]

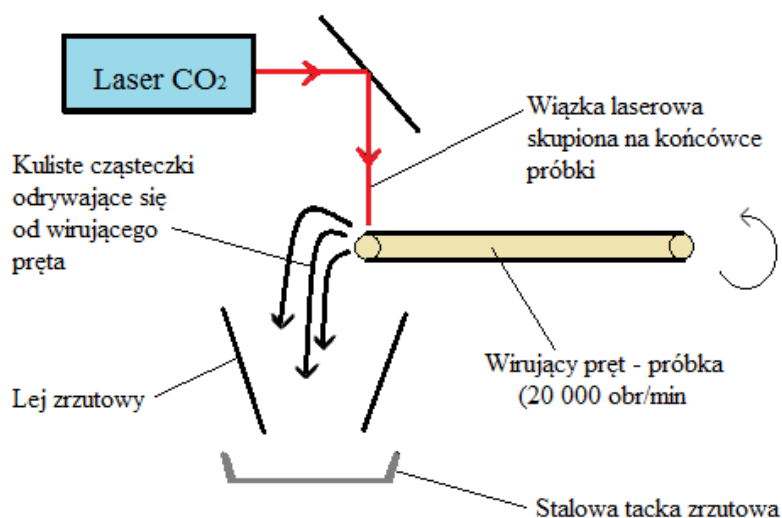
- Metoda *melt-spinning* – daje możliwość wytwarzania ciągłych taśm szkieł metalicznych o grubości 20 [μm]. Ciekły strumień wylewany jest na zewnętrzną powierzchnię miedzianego koła (Rysunek 5). Technikę tę udoskonalono poprzez dochładzanie taśmy bezpośrednio po jej zejściu z wirującego koła. W metodzie tej uzyskuje się chłodzenie od 10^6 do 10^8 K/s [10].



Rysunek 5. Schemat urządzenia do szybkiego chłodzenia metodą *melt-spinning* [10]
Figure 5. Scheme of the device for rapid cooling by *melt-spinning* [10]

- Metoda *laser-spin melting* – w technikach szybkiego chłodzenia dąży się do zmniejszenia grubości stygnącego stopu, tak aby jak najbardziej przyspieszyć wymianę ciepła. W metodzie tej możliwe jest podzielenie stygnącej cieczy na krople tak małe, że szybkość chłodzenia potrzebna do przejścia w stan amorficzny osiągnięta jest dzięki promieniowaniu. Target w formie pręta wirującego z szybkością obrotową w zakresie od 8 000 do 30 000 obr./min wykorzystywany jest do dzielenia kroplel ciekłego stopu. Koniec targetu jest nagrzewany laserem CO_2 (Rysunek 6). Przykładowa szybkość chłodzenia wynosi około 4000 K/s dla kroplel o wielkości 500 μm [10].

Szkła metaliczne można również otrzymywać za pomocą bardziej skomplikowanych metod na przykład, metodą elektrolityczną, która wykorzystuje elektrolity o bardzo złożonym składzie. Dzięki niej uzyskuje się warstwy o grubości dziesiątych części milimetra. Inną metodą wytwarza się warstwy materiału amorficznego, których maksymalna grubość osiąga rzędy mikrometra, za pomocą naporowywania w wysokiej próżni. Metoda rozpylania katodowego to ostatnia opisana metoda wytwarzania szkieł metalicznych, podczas której na chłodzonej anodzie atomy materiału amorficznego osadzają się, po wybiciu z katody wskutek bombardowania jonami gazów szlachetnych. Technika ta pozwala na wykonywanie warstwy stopów o grubościach dochodzących do kilku milimetrów [3].



Rysunek 6. Schemat urządzenia do szybkiego chłodzenia metodą *laser-spin melting* [10]
 Figure 6. Scheme of the device for rapid cooling by *laser-spin melting* method [10]

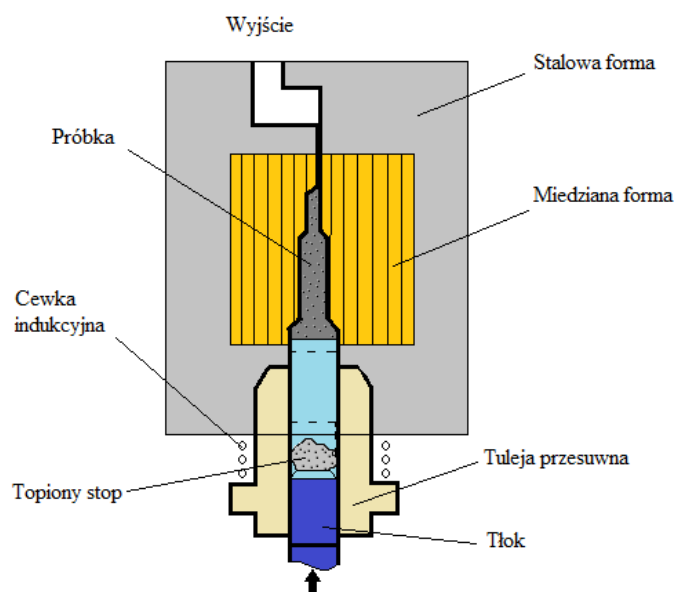
1.3. Masywne szkła metaliczne

Masywne szkła metaliczne wytwarza się również poprzez szybkie chłodzenie ciekłego stopu. Materiały te charakteryzują się tym, że posiadają wymiary rzędu milimetrów, a nie mikrometrów tak jak w zwykłych szklach metalicznych. Szkła metaliczne o grubości lub średnicy większej od 1 [mm] nazywane są „masywnymi” [11].

Metody wytwarzania.

Masywne szkła metaliczne są wytwarzane za pomocą różnych technologii, w różnego rodzaju laboratoriach. Poniżej zostały opisane najczęściej stosowane metody [11]:

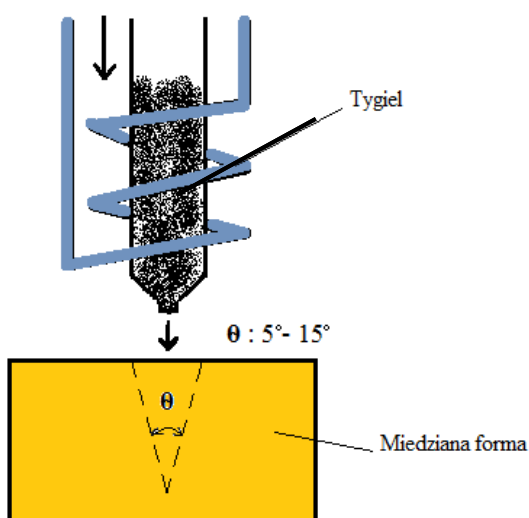
- Metoda *water-quenching* – ta metoda wytwarzania hartowanej stali. Przygotowany stop umieszczany jest w środku kwarcowej rurki, traktowanej jako topnik, który zostaje nagrzewany tak, aby wsad zupełnie się stopił. Następnie całość zostaje wrzucona do cieczy chłodzącej (zazwyczaj wody), która tak szybko pochłania ciepło stopu, że jest możliwe wytworzenie struktury amorficznej. Pierwsze pręty wytwarzane tą metodą miały od 1 do 3 mm, potem zaczęto wytwarzać pręty o średnicach od 5 do 10 mm, a obecnie jest możliwe wytworzenie tą metodą prętów o średnicach dochodzących do 16 czy 20 mm. Za pomocą tej metody wytworzono szklany cylinder o średnicy 72 mm.
- Metoda *squeeze-casting* – wsad zostaje podgrzewany indukcyjnie za pomocą grafitowego tygla. Chłodzenie następuje przez dociśnięcie miedzianej matrycy (chłodzonej wodą) prasą hydrauliczną.
- *Electromagnetic vibration process* – nagrzewanie materiału następuje za pomocą umieszczenia go pomiędzy dwoma molibdenowymi elektrodami w aluminiowej rurce. Następnie całość zostaje schłodzona poprzez natryskiwanie wody.
- *High-pressure die casting* – w skład wyposażenia urządzenia (Rysunek 7) wchodzi: tuleja przesuwana do stapiania materiału, tłok do wypchania pod ciśnieniem ciekłego stopu do miedzianej formy w coraz to węższą szczelinę i stalowej formy która, okrywa formę miedzianą. Gazy wydzielające się podczas chłodzenia opuszczają formę przez otwór.



Rysunek 7. Schemat urządzenia do wytwarzania masywnych szkieł metalicznych metodą *high-pressure die casting* [11]

Figure 7. Scheme of the device for producing bulk metallic glasses by *high-pressure die casting method* [11]

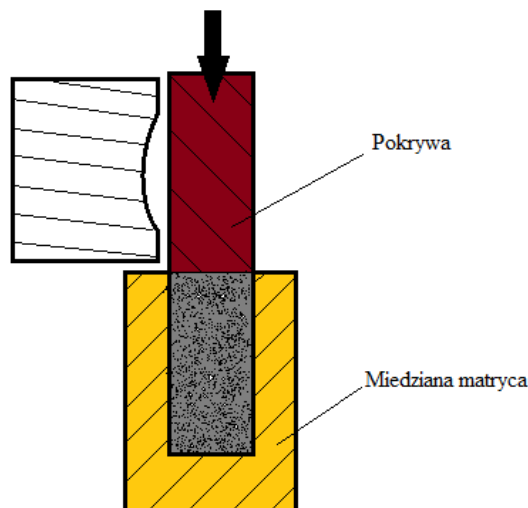
- *Copper mold casting* – roztopiony materiał zalewa miedzianą formę, która bardzo szybko pochłania ciepło i powoduje, że stan materiału zmienia się z ciekłego na stały. Roztapianie materiału przeprowadza się w tyglu wykonanym najczęściej z kwarcu lub grafitu, którego nagrzanie zapewnia cewka indukcyjna (Rysunek 8).



Rysunek 8. Schemat urządzenia do wykonywania masywnych szkieł metalicznych metodą *copper mold casting* [11]

Figure 8. Scheme of the device for producing bulk metallic glasses by *copper mold casting method* [11]

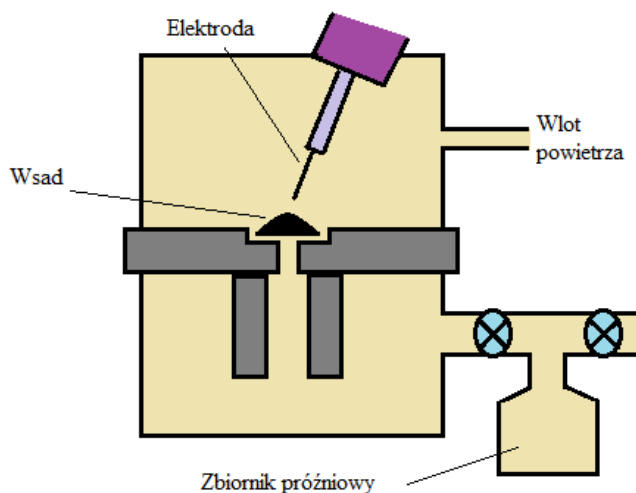
- *Cap cast technique* – ciekły stop jest wlewany do miedzianej formy, następnie przechodzi w stan stały, poprzez chłodzenie dociskaniem metalowej pokrywy pod małym naciskiem około 1 kN (Rysunek 9).



Rysunek 9. Schemat urządzenia do wytwarzania masywnych szkieł metalicznych metodą *cap cast* [11]

Figure 9. Scheme of the device for producing bulk metallic glasses by *cap cast* method [11]

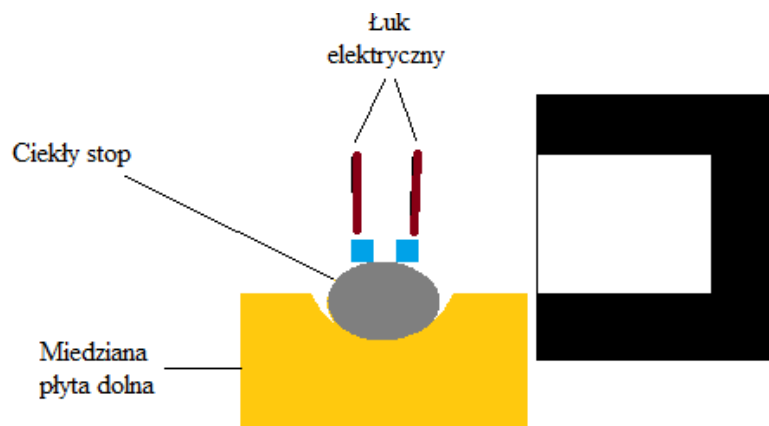
- Metoda *suction-casting* – polega na zasysaniu ciekłego stopu do miedzianej formy, za pomocą ciśnienia zróżnicowanego pomiędzy komorą, w której następuje topienie, a komorą, gdzie wytwarza się stop stały (Rysunek 10).



Rysunek 10. Schemat urządzenia do wytwarzania masywnych szkieł metalicznych metodą *suction-casting* [11]

Figure 10. Schema of the device for producing bulk metallic glasses by *suction-casting* method [11]

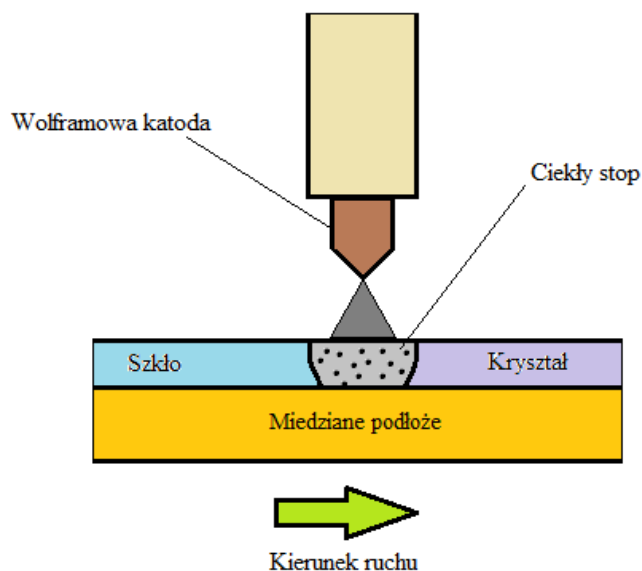
- Metoda *arc-melting* – proszek, który znajduje się na miedzianym podłożu topiony jest za pomocą łuku elektrycznego. Chłodzenie odbywa się przez kontakt z nakładaną bryłą, która gwałtownie pochłania ciepło stopu (Rysunek 11).



Rysunek 11. Schemat urządzenia do wytwarzania masywnych szkieł metalicznych metodą *arc-melting* [11]

Figure 11. Scheme of device for producing bulk metallic glasses by *arc-melting* method [11]

- Metoda *unidirectional zone melting* – występuje tutaj topienie pewnej strefy/części materiału za pomocą wolframowej elektrody. Chłodzenie następuje poprzez kontakt z miedzianym podłożem chłodzonym wodą (Rysunek 12).



Rysunek 12. Schemat urządzenia do wytwarzania masywnych szkieł metalicznych metodą *unidirectional zone melting* [11]

Figure 12. Scheme of the device for producing bulk metallic glasses by *unidirectional zone melting* method [11]

1.4. Stopy amorficzne, stopy nanokrystaliczne

Charakterystyką stopów amorficznych jest brak symetrii w rozmieszczeniu przestrzennym atomów, natomiast stopy nanokrystaliczne odróżnia dwufazowość. Występuje w nich faza amorficzna ze wtrąceniami fazy krystalicznej. Stopy nanokrystaliczne mogą być otrzymywane z fazy ciekłej czy gazowej. Stan dwufazowy można wytworzyć również z fazy stałej poprzez wytworzenie w niej dużej gęstości defektów podczas odkształcenia plastycznego na przykład metodą syntezy mechanicznej [12].

Synteza mechaniczna.

Synteza mechaniczna (ang. *Mechanical Alloying* – MA) to metoda otrzymywania stopów, polegająca na mieleniu proszków o dużej czystości w wysokoenergetycznych młynach. Proces ten przebiega w stanie stałym i podczas jego trwania na skutek mechanicznie indukowanych reakcji zmienia się struktura wsadu. Staje się niestabilna i w zależności od uwarunkowań termodynamicznych końcowy stop może mieć charakter: roztworu stałego, fazy międzymetalicznej, mieszaniny składników lub materiału amorficznego [13].

W przypadku gdy obydwa główne składniki są plastyczne na skutek zderzeń kula – proszek – kula lub kula – proszek – ścianka, proszki ulegają silnemu odkształceniu. Podczas mielenia składniki stopu nakładają się na siebie tworząc silnie rozwiniętą strukturą płytkową. Gdy oba składniki główne są kruche proces prowadzi zazwyczaj do silnego ich rozdrobnienia. Zachodzi tu również zjawisko napawania się mniejszych cząstek proszku na cząstki większe. Trzeci przypadek to mielenie mieszaniny proszków kruchego i plastycznego. W wyniku tego procesu uzyskuje się jednorodny rozkład cząsteczek kruchych w plastycznej osnowie [13].

Proces syntezy mechanicznej przebiega zazwyczaj w atmosferze ochronnej (np. argonu czy helu), aby zapobiec utlenianiu niektórych pierwiastków [13].

Proces wysokoenergetycznego rozdrabniania można podzielić na kilka etapów, które zależą od rozkładu wielkości ziaren i ich kształtu oraz pomiaru twardości. Na początku obserwuje się rozdrobnione cząsteczki o średnicy dwa razy mniejszej od cząsteczek wyjściowych oraz cząstek mniejszych jak i większych. Część proszku już jest silnie odkształcona, a część pozostaje nienaruszona. Wartości twardości materiału są bardzo różne. Następnie dominuje łączenie cząstek, obserwuje się wzrost liczby grubszych frakcji proszku. Następuje dalszy wzrost twardości mielonego materiału. W trzecim etapie następuje tworzenie się cząsteczek równoosiowych, lecz spadek plastyczności materiału powoduje dalsze rozkruszanie materiału. W kolejnym stadium następuje ponowne rozkruszenie na wskutek rozpadania się cząstek równoosiowych oraz dalszy wzrost twardości. Na końcu otrzymujemy stały rozkład wielkości cząsteczek przy nasyceniu twardości. Materiał jest zazwyczaj amorficzny lub nanokrystaliczny. Skład fazowy cząstek jest całkiem inny od składu początkowego, budowa struktury zależy od parametrów mielenia i typów młyna. Różny rozkład sił oraz różna energia w poszczególnych młynkach powodują, że proces zachodzi z różną intensywnością [13].

2. PRACA WŁASNA

2.1. Materiał do badań

Celem pracy było wytworzenie amorficznego pięcioskładnikowego stopu ($\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$)₉₉Al₁ metodą mechanicznej syntezy (MA).

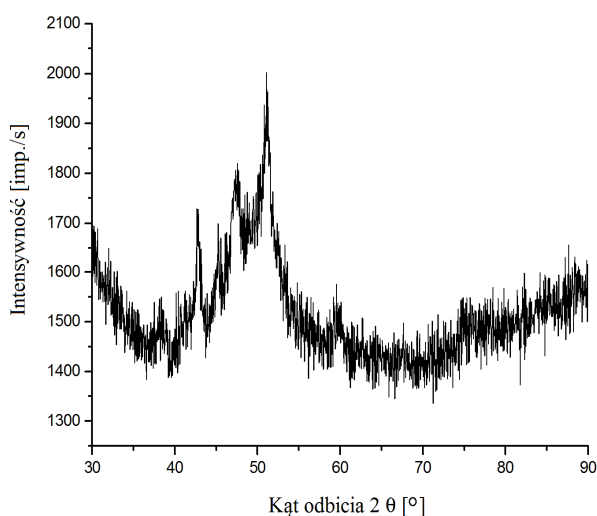
Badania przeprowadzono na stopie nanokrystalicznym o następującym składzie atomowym: $(\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8)_{99}\text{Al}_1$. Jako materiałów wyjściowy użyto proszków metali o czystości 99,99% i uziarnieniu 325 mesh ($44\ \mu\text{m}$). Stop wytworzono metodą syntezy mechanicznej w młynie wysokoenergetycznym SPEX 8000. Stosunek masy materiału do masy kul wynosił 1:5. Mielenie przeprowadzono w atmosferze argonu, w czasie 6 h.

2.2. Wyniki rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej

Badanie strukturalne zostało przeprowadzone za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert PRO firmy PANalytical (Rysunek 13), stosując lampę z anodą kobaltową o promieniowaniu $K\alpha$ ($\lambda = 0,1789\ \text{nm}$) zasilaną prądem o natężeniu 40 kV i prądzie żarzenia 30 mA. Rejestracji linii dyfrakcyjnych dokonano metodą „step-scanningu” z krokiem $0,0262606^\circ$ i czasem na krok: 39,525 s, w zakresie kątowym 2θ od 30° do 90° .



Rysunek 13. Zdjęcie dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert PRO firmy PANalytical
Figure 13. Photo of X'Pert PRO X-ray diffractometer of PANalytical company



Rysunek 14. Rentgenogram proszku ze stopu $(\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8)_{99}\text{Al}_1$ po 6 h mielenia
Figure 14. X-Ray diffraction pattern of $(\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8)_{99}\text{Al}_1$ alloy after 6 h of milling

Wyniki rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej dla próbki po czasie 6 h mielenia przedstawiono na Rysunku 14. Na otrzymanym dyfraktogramie uwidoczniło się powstające charakterystyczne poszerzenie dla fazy amorficznej. Jednak zastosowany czas mechanicznej syntezy okazał się zbyt krótki, aby proces amorfizacji zaszedł w pełni. Nadal widoczne są piki pochodzące od fazy krystalicznej, świadczące o występowaniu w strukturze nanokrystalitów.

LITERATURA

1. M. Rozmus, Mechaniczne wytwarzanie stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Ti-Al-Nb i ich charakterystyka, Praca doktorska, Kraków 2006.
2. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 2006.
3. K. Brzózka, Badanie struktury i właściwości stopów amorficznych i nanokrystalicznych na bazie żelaza metodą spektrometrii mössbauerowskiej, Wydanie I, Wydawca Politechnika Radomska, Radom, 2003.
4. R. Zallen, Fizyka ciał amorficznych, Wydanie I, PWN, Warszawa, 1994.
5. M. Karolus, Rentgenowska metoda badania struktury materiałów amorficznych i nanokrystalicznych, wydanie I, Oficyna Wydawnicza, Katowice, 2011.
6. W. Nowotny, Technologia szkła, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1975.
7. L.A. Dobrzański, Podstawy kształtowania struktury i własności materiałów metalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007.
8. S. Prowans, Struktura stopów, PWN, Warszawa, 1991.
9. J. Rasek, Wybrane zjawiska dyfuzyjne w metalach krystalicznych i amorficznych, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2000.
10. K. Ziewicz, Szkła metaliczne otrzymywane z jednorodnej fazy ciekłej oraz z zakresu niemieszczalności cieczy, Wydawnictwo Naukowe UP, Kraków, 2011.
11. C. Suryanarayana, A. Inoue, Bulk metallic glasses, CRC Press, 2011.
12. J. Zbrozczyk, Amorficzne i nanokrystaliczne stopy żelaza, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2007.
13. M. Jurczyk, Mechaniczna Synteza, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2003.