



Wytwarzanie szkieł metalicznych $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Nb}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{14}$ w postaci taśm za pomocą metody *melt-spinning*

A. Lniak^a, P. Sakiewicz^b, R. Babilas^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: adrian.lniak@gmail.com

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

Streszczenie: W niniejszej pracy scharakteryzowano własności i parametry szkieł metalicznych oraz przedstawiono ich podział. Opisano także metodę *melt-spinning* służącą do wytwarzania taśm metalicznych o strukturze amorficznej, którą wykorzystano do wytworzenia taśm ze stopu $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Nb}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{14}$. Przedstawiono także wyniki badań rentgenowskich oraz obserwacji mikroskopowych otrzymanych taśm.

Abstract: The aim of the present work was to make metallic glasses ribbons with chemical compositions $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Nb}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{14}$. For this purpose literature review about metallic glasses covering the characterization and classification of amorphous materials was made. The amorphous structure and phase analysis of studied samples was examined by X-ray diffraction (XRD) and SEM.

Słowa kluczowe: *melt-spinning*, szkła metaliczne, $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Nb}_4\text{Si}_{10}\text{B}_{14}$

1. WSTĘP

Szkła metaliczne to metale lub stopy metali, których struktura na skutek dużej szybkości chłodzenia przechodzi ze stanu ciekłego do stanu stałego przyjmując strukturę amorficzną. Są rodzajem materiału inżynierskiego posiadającego strukturę pośrednią pomiędzy stanem stałym a ciekłym. Cechuje je uporządkowanie jedynie najbliższych, sąsiadujących ze sobą atomów. Nie występuje w nich pełne prawidłowe rozmieszczenie przestrzenne atomów jak w przypadku metali o strukturze krystalicznej. Metalowe materiały amorficzne posiadają jednak agregaty (lokalne uporządkowane obszary) o wielkości nieprzekraczającej 1 nm [1÷3]. Pomimo dużego zainteresowania szklami metalicznymi, wiele aspektów związanych z ich budową nie zostało w pełni wyjaśnionych. Występuje kilka hipotez na temat lokalnego uporządkowania ich struktury, istnienia tzw. klastrów. Klastry atomowe tworzą skupiska atomów o wielkości do 1 nm [4].

Struktura amorficzna może być charakteryzowana przez dwa rodzaje nieuporządkowania [5]:

- nieporządek topologiczny,
- nieporządek chemiczny.

Nieporządek topologiczny spowodowany jest różnymi odległościami międzyatomowymi, co jest skutkiem braku powtarzalnej geometrii ułożenia. Nieporządek chemiczny natomiast spowodowany jest przypadkowym rozmieszczeniem poszczególnych pierwiastków chemicznych. Wyróżnia się także nieporządek bliskiego i dalekiego zasięgu, jednak biorąc pod uwagę bliski zasięg uporządkowania można mówić o strukturze identycznej jak przy materiałach krystalicznych [4,5].

Do opisu struktury szkieł metalicznych można się posłużyć funkcją radialnego rozkładu (ang. *radial distribution function*, RDF). Przy jej pomocy możliwe jest określenie ogólnych i uśrednionych korelacji położeń atomowych, daje ona także możliwość oszacowania liczby najbliższych sąsiadów i odległości między atomami [3,4]. Wyrażana jest jako prawdopodobieństwo znalezienia się atomu w odległości między r , a $r+\delta r$ od środka atomu odniesienia, który uznany jest za środek układu współrzędnych [2-4].

Szklą metaliczne powstają w procesie szybkiego chłodzenia cieczy metalicznej, która zawiera się zazwyczaj między 10^4 - 10^6 K/s. Dzięki dodatkom stopowym oraz opracowaniu nowych technik wytwarzania udało się zwiększyć zdolności do zeszklenia szkieł metalicznych uzyskując w ten sposób masywne szklą metaliczne (BMG). Obecnie możliwe jest otrzymanie BMG z szybkością chłodzenia rzędu 10^3 K/s⁻¹ [2,6,7].

2. PARAMETRY SZKIEŁ METALICZNYCH

Szklą metaliczne są stosunkowo nowymi materiałami z dużym potencjałem do zastosowania w różnych dziedzinach. Efektywne wykorzystanie materiałów wymagało dokładnego opisanie ich parametrów termicznych oraz termodynamicznych a także własności fizycznych i chemicznych. Do ważnych parametrów termicznych opisujących szklą metaliczne zaliczymy temperaturę: topnienia, krystalizacji oraz zeszklenia. Parametry termodynamiczne stanowi: krytyczna szybkość chłodzenia, stabilność termiczna, zdolność do zeszklenia oraz homologiczna temperatura zeszklenia.

2.1. Parametry termiczne [2,4,8,11]

Temperatura topnienia (T_M) – jest to temperatura, w której stop zmienia się z fazy stałej w ciekłą.

Temperatura krystalizacji (T_x) – jest to temperatura, w której rozpoczyna się tworzenie fazy krystalicznej przy określonej szybkości nagrzewania. Jest jednym z wyznaczników stabilności termicznej szklą metalicznego.

Temperatura zeszklenia (T_g) – jest to temperatura, w której lepkość cieczy i ograniczenie ruchów atomów są na tyle duże, iż nie istnieje możliwość przemieszczania się atomów, a co za tym idzie tworzenia się struktury krystalicznej. W wyniku czego po krzepnięciu metalu rozmieszczenie atomów pozostaje nieuporządkowane jak w cieczy. Temperatura ta nie jest jednak stała dla danego materiału, zależy ona w znacznej mierze od szybkości chłodzenia (im większa szybkość chłodzenia tym wyższa temperatura zeszklenia). Temperatura zeszklenia zawiera się zazwyczaj w zakresie $0,3$ - $0,5 T_M$.

$$T_g = (0,3 - 0,5)T_M \quad (1)$$

2.2. Parametry termodynamiczne [2,4,8,11]

Stabilność termiczna (ΔT_x) – parametr ten określa zdolność danego szkła metalicznego do przekształcania fazy amorficznej w fazę krystaliczną. Najczęściej określany jest, jako stosunek temperatury krystalizacji do temperatury topnienia;

$$\Delta T_x = \frac{T_x}{T_M} \quad (2)$$

czasem określany jest także, jako różnica temperatury krystalizacji i temperatury zeszklenia;

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (3)$$

Homologiczna temperatura zeszklenia (T_{rg}) – jeden z najważniejszych parametrów określających zdolność do zeszklenia danego stopu, można ją opisać wzorem;

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_M} \quad (4)$$

W praktyce przy wartości T_{rg} około 0,25 trudno jest doprowadzić do zeszklenia materiału nawet przy szybkościach chłodzenia sięgających 10^{10} K/s. Przy wartości T_{rg} około 0,6 można uzyskać szkło przy szybkościach chłodzenia zawierających się w przedziale $10^5 \div 10^6$ K/s. Łatwiej jest więc uzyskać szkła metaliczne z metali o niższej temperaturze topnienia. Zakłada się, że minimalna wartość homologicznej temperatury zeszklenia (T_{rg}), aby uzyskać szkło metaliczne, wynosi około 0,4 a jej wartość wynosząca minimum 0,66 zapewnia zazwyczaj całkowite stłumienie zarodkowania [2,8,9].

Krytyczna szybkość chłodzenia (R_c) – jest to najniższa szybkość chłodzenia przy której zestalony stop ma w pełni strukturę amorficzną. Jest wyznaczana doświadczalnie na podstawie badań struktury stopu chłodzonego z różnymi szybkościami [8].

Zdolność do zeszklenia (ang. *Glass Forming Ability* – GFA) jest bardzo ważnym parametrem w procesie wytwarzania szkieł metalicznych i definiuje zdolność uzyskania struktury amorficznej w danym stopie. Im niższa krytyczna szybkość chłodzenia oraz większe gabaryty wytwarzanego elementu tym wyższa będzie zdolność do zeszklenia. Zdolność do zeszklenia zależy od T_x , T_g , T_M . Parametr GFA można wyrazić wzorem;

$$GFA = \frac{T_x}{(T_g + T_M)} \quad (5)$$

GFA określa zarówno zdolność do zeszklenia danego stopu jak i termiczną stabilność powstałego szkła metalicznego. Dodatki stopowe mogą zwiększyć zdolność do zeszklenia, jednak wpływają zazwyczaj niekorzystnie na niektóre własności materiału [2,8]. Wieloskładnikowe stopy spełniające trzy empiryczne zasady przedstawione przez Inoue [2,4,11]:

- liczba składników stopu większa niż trzy,
- różnice wielkości atomów składników stopowych większe niż 12%,
- ujemne ciepła mieszania składników stopowych,

mają dużą zdolność do zeszklenia, niską temperaturę topnienia (T_M) oraz dobrą stabilność termiczną (ΔT_x).

3. PODZIAŁ SZKIEŁ METALICZNYCH

Istnieje kilka głównych podziałów szkieł metalicznych: ze względu na skład chemiczny, własności oraz wielkość. Wyróżniamy konwencjonalne szkła metaliczne o niewielkich rozmiarach oraz szkła masywne zwane także BMG. Najważniejszy podział ze względu na

skład chemiczny został zaproponowany najpierw przez Suryanaryana, a następnie, dla szkieł masywnych przez Inoue [2,4]. Szkła metaliczne ogólnie klasyfikuje się według trzech kategorii (tab. 1). Pierwsza z nich to stop metalu lub metali z bloku D układu okresowego pierwiastków chemicznych (np. Fe, Co, Ni) z jednym lub wieloma metaloidami (półmetalami), przy czym 80% masy atomowej tworzą atomy metali. Druga grupa to stopy wyłącznie metali przejściowych z bloku D (np. Nb-Ni). Do ostatniej grupy zaliczają się stopy powstałe z prostych metali (np. Ca-Al).

Tablica 1. Podział szkieł metalicznych ze względu na skład chemiczny [2,4,11]

Table 1. Distribution of metallic glasses due to the chemical composition [2,4,11]

| Oznaczenie | Składniki | | Uwagi |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| | Główne | Pozostałe | |
| $W_{80}N_{20}$ | W – metal przejściowy Fe, Co, Ni, Pd | N - niemetal B, C, Si, P | Bez względu na ilość metali (W) i niemetalu (N) proporcja 80/20 musi być zachowana |
| $Ln^{(1)}Ln^{(2)}$ | $Ln^{(1)}$ jest metalem z grupy lantanowców | $Ln^{(2)}$ jest metalem z grupy lantanowców lub innym | Co najmniej jeden z pierwiastków jest lantanowcem |
| $M^{(1)}M^{(2)}$ | $M^{(1)}$ jest metalem Cd, Cu, Mg, Ni, Nb, Pd, Pt, Rh, Sb, Zn, Zr | $M^{(2)}$ jest metalem Cd, Cu, Mg, Ni, Nb, Pd, Zr, Be, Hf, Ti | Może mieć więcej niż dwa składniki |

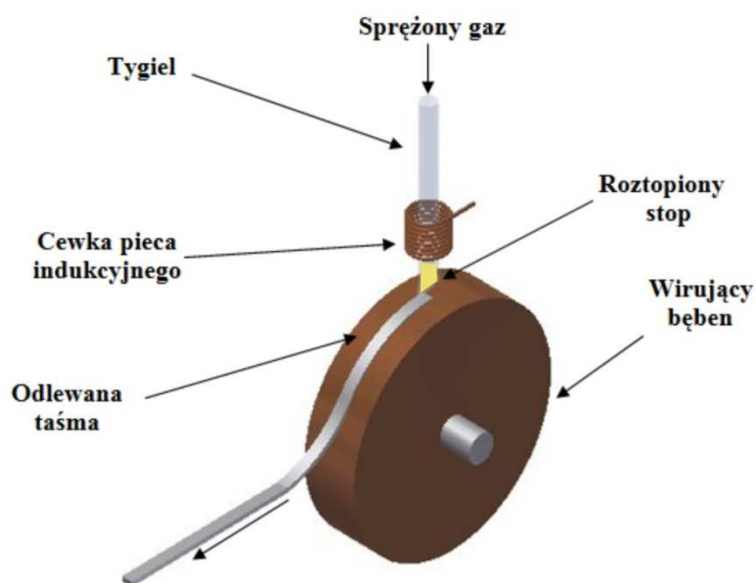
4. METODA MELT-SPINNING

Metoda *melt-spinning* jest najczęściej stosowaną techniką wytwarzania szkieł metalicznych w postaci taśm. Została opracowana przez Roberta Ponda w latach 1958÷1961. Polega na skierowaniu na powierzchnię zewnętrzną wirującego miedzianego walca strumienia roztopionego stopu (rys. 1). Ciecz metaliczna spadająca na bęben formuje dynamiczne jezioro ciekłego stopu, które błyskawicznie krzepnie. W ten sposób formowana jest taśma, która pod wpływem działania siły odśrodkowej odrywa się od powierzchni chłodzącej bębna i kontynuuje chłodzenie na powietrzu. Struktura, wymiary oraz jakość taśm zależą między innymi od [2,10,4]:

- prędkości kątowej walca chłodzącego,
- ciśnienia gazu wyrzucającego ciekły stop,
- kształtu i wymiarów otworu dyszy,
- kąta padania strumienia ciekłego stopu,
- temperatury ciekłego stopu,
- atmosfery ochronnej.

5. MATERIAŁ DO BADAŃ

Do wytworzenia próbek $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ wykorzystano chemicznie czyste składniki, z których przy pomocy wagi laboratoryjnej odmierzono naważki. Proces przygotowania materiału zawierał przygotowanie stopów wstępnych uzyskanych poprzez wielokrotne przetapianie materiału w piecu indukcyjnym, w tyglu ceramicznym w osłonie argonu. Następnie stop został rozdrobniony w celu umieszczenia go w tyglu kwarcowym.



Rysunek 1. Schemat procesu odlewania taśm amorficznych metodą *melt-spinning*
Figure 1. Melt-Spinning Process

Taśmy wytworzone zostały za pomocą metody *melt-spinning*. Strumień roztopionego stopu $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ został skierowany za pomocą sprężonego argonu na powierzchnię wirującego miedzianego bębna. Stop został ochłodzony w kontakcie z bębniem, a następnie oderwany poprzez działanie siły odśrodkowej (rys. 2). Uzyskano taśmy amorficzne o składzie chemicznym $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ odlano z prędkością obrotową bębna 400 obr/min i ciśnieniu gazu 0,6 bara. W wyniku przeprowadzonego eksperymentu otrzymano próbki o grubości 0,02 mm (rys. 3).



Rysunek 2. Odlewanie taśm ze stopu $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ za pomocą metody *melt-spinning*
Figure 2. Casting of $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ alloy ribbon by the melt-spinning method

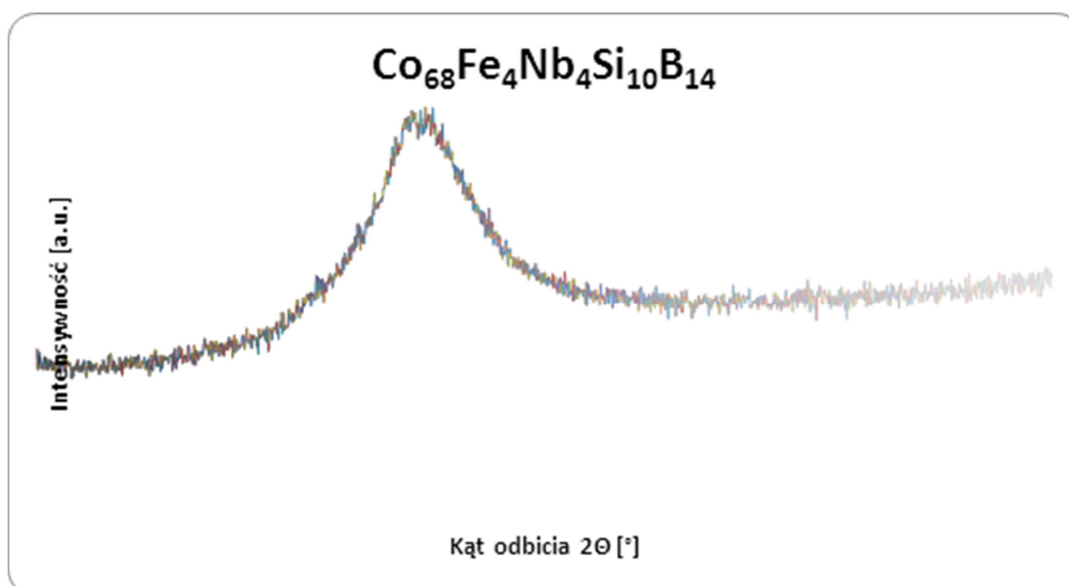


Rysunek 3. Taśma amorficzna ze stopu $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$

Figure 3. The amorphous ribbon from the $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ alloy

6. WYNIKI BADAŃ TAŚM ZE STOPU $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$

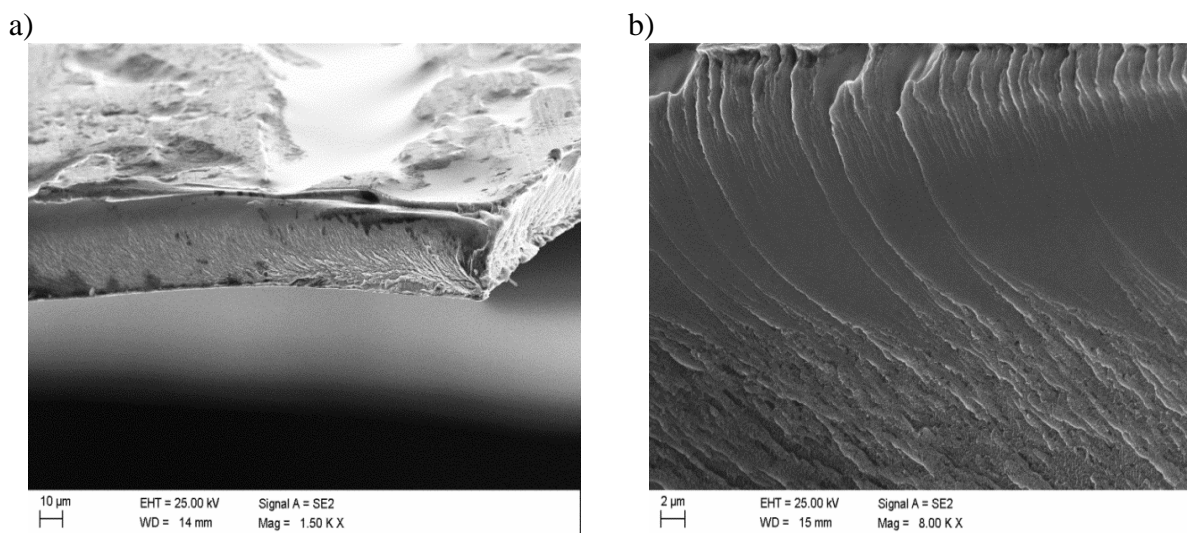
Po odlaniu taśmy zostały poddane badaniom rentgenowskim w celu weryfikacji ich struktury. Rentgenowską analizę fazową wykonano przy pomocy dyfraktometru XRD 7 firmy Seifert-FPM. Zastosowano promieniowanie charakterystyczne wykorzystując lampę rentgenowską o anodzie Co $K\alpha$ i filtr Fe. Parametry pracy lampy rentgenowskiej wynosiły 35 kV / 25 mA. Pomiary wykonano w zakresie kątowym 2θ od 30° do 90° , co odpowiada zakresowi odległości międzyplaszczynowych d_{hkl} od 0,3456 nm do 0,1266 nm. Pomiary wykonano metodą krokową, przy czym długość kroku pomiarowego wynosiła $0,04^\circ 2\theta$, a czas zliczeń w jednym punkcie pomiarowym 2 s. Rentgenowska analiza fazowa wykazała charakterystyczny dla materiałów amorficznych szeroki pik dyfrakcyjny (rys. 4).



Rysunek 4. Dyfraktogram próbki taśmy ze stopu $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ o grubości 0,02 mm

Figure 4. X-ray diffraction patterns of $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ metallic glass in form of ribbons with thickness of 0.02 mm

Obserwacje przełomu próbek ze stopu $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym wykazały, że morfologia powierzchni jest typowa dla materiałów amorficznych. Przy małych powiększeniach zauważyć można wyraźną strukturę „żyłkową” wzdłuż całego przełomu próbki (rys. 5a). Linie układają się dość regularnie i przebiegają od górnej do dolnej krawędzi próbki z różną gęstością. Dodatkowo zauważyć można, że w miarę zbliżania się do dolnej powierzchni taśmy linie zaczynają się rozszczeplać na coraz drobniejsze tworząc gęsto usieciowaną morfologię (rys. 5b).



Rysunek 5. Morfologia przełomu taśmy amorficznej ze stopu $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ (SEM)

Figure 5. SEM micrographs of the fracture morphology of $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$ metallic ribbons

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Szklą metaliczne należą do grupy nowoczesnych materiałów inżynierskich. Swoje specyficzne własności zawdzięczają odmiennej, w stosunku do tradycyjnych materiałów, strukturze amorficznej. Cechuje się ona brakiem idealnego makroskopowego ułożenia atomów, jak ma to miejsce w przypadku materiałów krystalicznych. Struktura amorficzna jest stanem pośrednim między ciałem stałym, a ciekłym. Między atomami występują jedynie lokalne powiązania. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż w wyniku dokonanych prób odlewania udało się wytworzyć taśmy ze stopów $Co_{68}Fe_4Nb_4Si_{10}B_{14}$. Analiza rentgenowska wykazała, że otrzymana taśma charakteryzuje się strukturą amorficzną. Badania frakto-graficzne taśm ujawniły, charakterystyczną dla struktury szklistej „żyłkową” morfologię powierzchni przełomów.

LITERATURA

1. R. Nowosielski, A. Januszka, Thermal stability and GFA parameters of Fe-Co-based bulk metallic glasses, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 48/2 (2011) 161-168.
2. C. Suryanarayana, A. Inoue, *Bulk metallic Glasses*, Taylor and Francis group, LLC, 2011.
3. C. Suryanarayana, *Metallic Glasses*, *Bulletin of Materials Science* 6/3 (1984) 579-594.

4. R. Babilas, *Struktura i własności masywnych szkieł metalicznych na osnowie żelaza*, praca doktorska, Gliwice, 2006.
5. A. Takeuchi, A. Inoue, Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element, *Materials Transactions* 46/12 (2005) 2817-2829.
6. L.A. Dobrzański, *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, WNT, Warszawa, 2006.
7. M. Masumoto, *Mechanical Characteristic of Amorphous Metals*, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, January, 1977.
8. B. Ciszewski, W. Przetakiewicz, *Nowoczesne materiały w technice*, Wydawnictwo Bellona, Warszawa, 1993.
9. W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek, Bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering R* 44/2-3 (2004) 45-90.
10. Ł. Cieślak, D. Szewiczek, J. Tyrlik-Held, A. Waszczuk, *Wpływ parametrów procesu ciągłego odlewania na geometrię i jakość taśm metalicznych o strukturze niekryształicznej*, *Krzepnięcie metali i stopów t. VI*, Ossolineum, Warszawa, 1983.
11. K. Ziewec, *Szkła metaliczne otrzymywane z jednorodnej fazy ciekłej oraz z zakresu mieszalności cieczy*, Wydawnictwo naukowe UP, Kraków, Kraków, 2011.