

Krzysztof Ziewiec

Nowe perspektywy zastosowań stopów z niemieszalnością w stanie w stanie ciekłym

Duży potencjał w tworzeniu nanokrystalicznych kompozytów metalicznych oraz ceramiczno-metalicznych posiada wykorzystanie zakresu niemieszalności w stanie ciekłym [1–5]. Przemiana monotektyczna $L_1 \rightarrow S + L_2$, w której jedna macierzysta faza ciekła L_1 rozkłada się równocześnie na jedną fazę stałą i drugą ciekłą L_2 , jest obserwowana w wielu stopach posiadających zakres braku mieszalności w stanie ciekłym. Przemiana ta, obejmująca jednoczesne zarodkowanie i kooperatywny wzrost dwóch lub więcej faz w jednej w fazie ciekłej, stanowi ciekawy przykład skomplikowanej przemiany fazowej występującej w procesach krzepnięcia [2]. Ponadto pewne stopy monotektyczne, takie jak Cu-Pb, Al-Pb, Al-Bi, Al-In oraz Fe-Mn-S, są potencjalnymi materiałami na zaawansowane łożyska ślizgowe w przemyśle motoryzacyjnym. Podstawowe cechy, którymi powinny się one charakteryzować, to duża dyspersja i jednorodne rozmieszczenie faz. Czynnikiem umożliwiającym ich spełnienie jest m.in. zastosowanie przyspieszonego chłodzenia. Obecnie główny nurt zainteresowania stopami monotektycznymi koncentruje się wokół kierunkowego krzepnięcia oraz przyspieszonego chłodzenia.

Złożoność procesów związanych z zakresem niemieszalności w stanie ciekłym sprawia, że badania układów z monotektyką są bardzo interesujące pod względem poznawczym. Zjawiska występujące wraz z obniżaniem się temperatury od obszaru jednofazowego powyżej binody do obszaru dwufazowego, aż do wystąpienia całkowitego krzepnięcia można przedstawić w następujący sposób [3]:

- rozkład cieczy $L \rightarrow L_1 + L_2$,
- przestrzenna separacja faz, rozwój mikrostruktury w stanie ciekłym (np. tworzenie się i wzrost kropli lub wzajemnie łączących się siatek),
- krzepnięcie występujące przy temperaturze monotektycznej $L \rightarrow S + L_1$.

Badanie procesów związanych z niemieszalnością w stanie ciekłym nastrocza więcej problemów badawczych, niż ma to miejsce w przypadku układów z niemieszalnością w stanie stałym. Pierwszy z problemów jest związany z występowaniem efektów zależnych od grawitacji, wpływających na procesy rozkładu i rozdziału faz. Drugi polega na tym, że efekty powierzchniowe mogą grać znaczącą rolę szczególnie pod nieobecność siły ciężenia.

Poza tym transport masy w cieczech jest bardzo szybki w porównaniu z ciałami stałymi. W dyfuzyjnych przemianach w stanie stałym, które są zwykle prze-

prowadzane przy połowie temperatury topnienia stopu, współczynnik dyfuzji jest rzędu $10^{-18} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, podczas gdy w cieczech wynosi $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

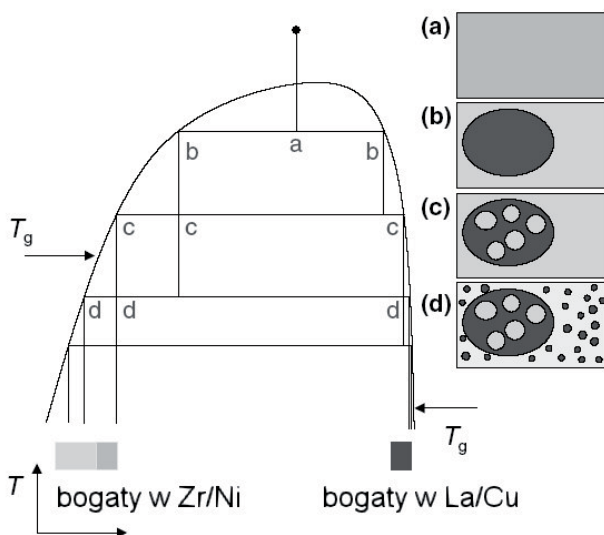
Należy wreszcie wspomnieć, że sedimentacja Stokesa i ruch Marangoni, który prowadzi zarówno do ruchu kropli względem otaczającej fazy macierzystej (osnowy), jak również do ogólnych ruchów konwekcyjnych, które częściowo zabierają ze sobą krople, spowoduje koalescencję i koagulację, tzn. kolizje kropli i tworzenie nowych kropli. W zależności od wielkości oraz ułamka objętościowego kropli, proces ten może być bardzo szybki, tak że swoją szybkością przewyższy nawet wzrost dzięki samej dyfuzji.

Ponieważ mieszanina dwóch cieczy stanowi punkt wyjścia do wytwarzania kompozytu amorficzno-krystalicznego, wszystkie wyżej wymienione efekty decydują o jego końcowej mikrostrukturze. Zależy ona bowiem od proporcji ilościowych faz ciekłych w mieszaninie, ich dyspersji i przestrzennego rozmieszczenia.

W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie wzbudzają nowe wieloskładnikowe stopy tworzące szkła metaliczne, takie jak La-Al-Ni [8], Zr-Ni-Al-Cu [9], Mg-Cu-Y [10], Zr-Ti-Cu-Ni-Be [11], Fe-Si-Cu-Nb-B [12], które wykazują bardzo dużą skłonność do tworzenia szkła. Niektóre z tych materiałów charakteryzują się bardzo niskimi krytycznymi szybkościami chłodzenia (0,1 K/s), co sprawia, że możliwe jest otrzymywanie odlewów o strukturze amorficznej o grubościach ścianki sięgających nawet 50 mm. Bardzo dobre własności szkieł metalicznych czynią z tych materiałów obiecującą grupę nowych materiałów konstrukcyjnych o wytrzymałości sięgającej 2,5 GPa i twardości na poziomie 600 HV oraz wysokim odkształceniu sprężystym dochodzącym do 2% [13]. Mimo swoich wspaniałych właściwości mechanicznych stopy amorficzne posiadają jednak bardzo małą ciągliwość w warunkach rozciągania. W celu poprawy ciągliwości prace światowych laboratoriów projektujących stopy metali dążą do opracowania kompozytów na osnowie szklistej zawierających ciągliwą fazę nanokrystaliczną wytworzoną *in situ* [14, 15].

Jak wiadomo, tworzeniu szkła sprzyjają stopy o wysokiej homologicznej temperaturze zeszklenia, $T_{rg} = T_g / T_l$, gdzie T_g jest temperaturą zeszklenia a T_l – temperaturą likwidus [16]. Zarodkowanie kryształów może być zatem łatwo stłumione podczas oziębiania ze względu na niską siłę pędną dla zarodkowania oraz w związku z niższą ruchliwością atomów w stopie, występującą przy niskich przechłodzeniach. Faktycznie, wszystkie znane stopy ulegające łatwemu zeszkleniu posiadają składniki bliskie eutektykom układów wieloskładnikowych. Ponadto składniki te posiadają wysokie ujemne ciepła mieszania dla wszystkich możliwych kombinacji. Dlatego w przypadku głębokiej eutektyki atomy pierwiastków stopowych mieszają się w sposób jednorodny, tworząc konfiguracje o gęstym upakowaniu. Rozdział faz jest możliwy, jeśli ujemne ciepła mieszania mają różne wartości. Jeśli np. w układzie czteroskładnikowym A-B-C-D dwie pary A-B i C-D silnie oddziałują między sobą, gdy wszystkie kombinacje układów podwójnych posiadają ujemne ciepła mieszania, wystąpi tendencja do rozdziału na fazy bogate w A i B oraz fazy bogate w C i D. Jednak w przypadku, gdy siła pędna będzie zbyt mała, aby pozwolić na rozdział blisko temperatury zeszklenia, wynikające z tego różnice stężeń mogą być niewykrywalne eksperymentalnie. Z tego powodu opracowywanie szkieł metalicznych z tendencją do silnej segregacji faz napotyka na pozorną sprzeczność ze skłonnością do zeszklenia. Należy znaleźć taki układ, który zawiera przynajmniej jedną parę pierwiastków

o dodatnim cieple mieszania, aby wymusić rozdział faz, mając jednocześnie wysokie ujemne ciepła tworzenia dla pozostałych par pierwiastków ze względu na skłonność do amorfizacji. W literaturze można odnaleźć informacje o udanych próbach znalezienia takiego układu domieszek stopowych w przypadku układu La-Zr-Al-Cu-Ni [16]. Model, który tłumaczy powstawanie „fraktalnej” struktury kompozytu podczas chłodzenia, jest przedstawiony na rysunku 1 [16]. Niniejszy szkic przedstawia schematycznie zakres niemieszalności od strony bogatej w Zr/Ni do strony bogatej w La/Cu zaznaczony na odciętej. Przy wysokiej temperaturze ciecz jest jednorodna. W przypadku ciągłego chłodzenia ciecz osiąga temperaturę krytyczną wystarczającą do rozkładu i zostaje przechłodzona do punktu a o mikrostrukturze przedstawionej na schemacie (a). Przy wystarczającym przechłodzeniu ciecz ulega rozdziałowi na składki odpowiadające zakresowi niemieszalności i tworzy strukturę o składkach punktów b, przedstawioną schematycznie na rysunku (b). Stop w miarę dalszego chłodzenia i formowania nowych faz osiąga przechłodzenie wystarczająco duże, aby doszło do ponownej separacji faz, podczas gdy druga faza pozostaje przy swych składkach odpowiadających punktom (c) oraz strukturze na rysunku (c). Proces ten przebiega aż do momentu, gdy fazy są przechłodzone poniżej swoich temperatur zeszklenia T_g , gdzie ich struktura nie ulega zmianie ze względu na dostatecznie duży wzrost lepkości.

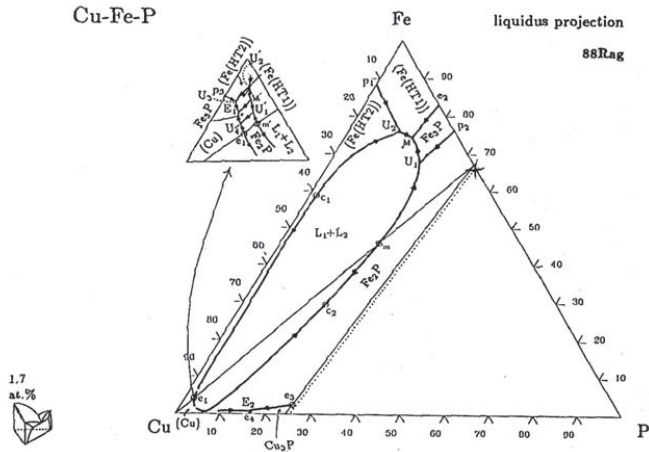


Pozycje liter (a)-(d) na wykresie odpowiadają schematycznym mikrostrukturom (a)-(d) [16]

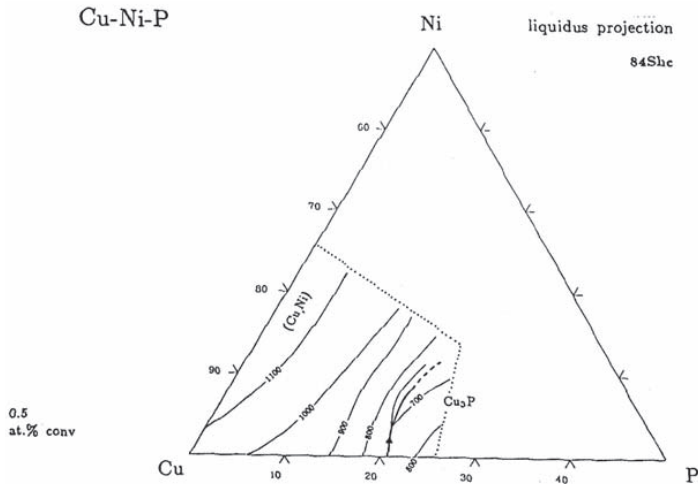
Rys. 1. Szkic wykresu fazowego oraz sekwencji chłodzenia dla stopów w układzie La-Zr-Al-Cu-Ni

Przykład układu stopowego na osnowie La-Zr [16] z możliwością zeszklenia faz ciekłych może świadczyć o tym, że podobna sytuacja jest możliwa do uzyskania w przypadku układów zawierających bardziej pospolite pierwiastki stopowe. Na podstawie analizy dostępnych układów równowagi [7] wiadomo, że zakres niemieszalności w stanie ciekłym występuje np. w stopach miedzi i żelaza z takimi pierwiastkami, jak krzem, bor, fosfor (rys. 2), stopach nikiel-srebro-fosfor, miedz-

srebro-tytan. Wiadomo także, że dzięki obecności głębokich eutektyk w stopach żelaza z krzemem i borem oraz miedzi z niklem i fosforem obserwuje się możliwość występowania zwiększonej skłonności do tworzenia struktury szklistej. Dlatego można przypuszczać, że stosując odpowiednie dodatki stopowe, można otrzymać kompozyt z udziałem fazy szklistej i krystalicznej, wykorzystując zakres braku rozpuszczalności w stanie ciekłym.



Rys. 2. Przebieg linii likwidus w układzie potrójnym Cu-Fe-P [7]. Występowanie braku mieszalności w stanie ciekłym (obszar L_1+L_2)



Rys. 3. Przebieg linii likwidus w układzie potrójnym Cu-Ni-P. Występowanie głębokiej eutektyki [7]

Wyjątkowa struktura kompozytu charakteryzująca się fraktalnym rozmieszczeniem kulistych [17] cząstek faz, na przemian krystalicznych i amorficznych, może posiadać również szczególne właściwości fizyczne i mechaniczne. Celem niniejszej pracy jest przeprowadzenie badań wstępnych struktury wybranych stopów z układów, w których spodziewane jest wystąpienie niemieszalności w stanie ciekłym.

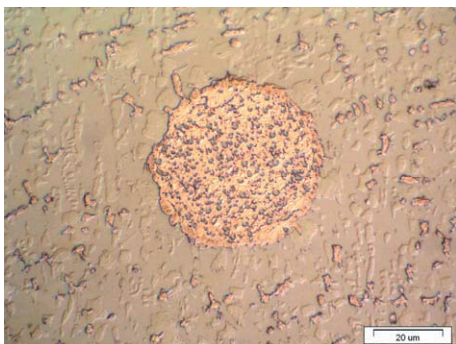
Badania

Wykonano serię stopów modelowych w trzech układach stopowych, tzn. Fe-Ni-Cu-P-Si-B, Ni-Ag-P, Ti-Cu-Ag o następujących składach chemicznych: $Fe_{32}Ni_{28}Cu_{20}P_{10}Si_5B_5$, $Fe_{39}Ni_{36}Cu_5P_{10}Si_5B_5$, $Ni_{50}Fe_{10}Cu_{20}P_{10}Si_5B_5$, $Ni_{30}Fe_{30}Cu_{20}P_{10}Si_5B_5$, $Fe_{50}Ni_{50}Cu_{20}P_{10}Si_5B_5$, $Ni_{30}Fe_{30}Cu_{20}P_{10}Si_5B_5$, $Fe_{60}Cu_{20}P_{10}Si_5B_5$, $Ni_{78}Ag_{20}$, $Ti_{50}Cu_{30}Ag_{20}$. Syntezę stopów przeprowadzono w piecu łukowym z atmosferą ochronną argonu oraz getterem tytanowym. Atmosferę ochronną uzyskano poprzez wytworzenie próżni 10^{-2} Tora oraz wypełnienie komory pieca argonem. Za każdym razem cykle odpompowania i wprowadzania gazu ochronnego przeprowadzano trzykrotnie. Następnie przetapiano getter tytanowy w celu związania resztek gazów reaktywnych. Ostatecznie przetapiano próbki stopów modelowych. Przetapianie wykonywano pięciokrotnie. W celu zapewnienia możliwie najlepszej jednorodności próbek, po każdym przetapianiu próbka była odwracana „do góry nogami” i przetapiana ponownie. Tak wykonane wlewki przecinano w płaszczyźnie pionowej, zatapiano w żywicy, a przecinaną powierzchnię szlifowano i polerowano mechanicznie, a następnie trawiono chemicznie i poddawano obserwacjom metalograficznym.

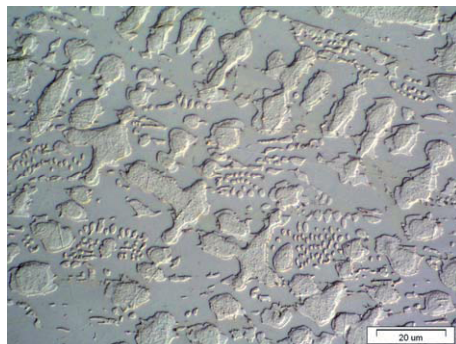
Wyniki obserwacji metalograficznych były rejestrowane przy pomocy mikroskopu metalograficznego OLYMPUS GX-51.

Wyniki badań

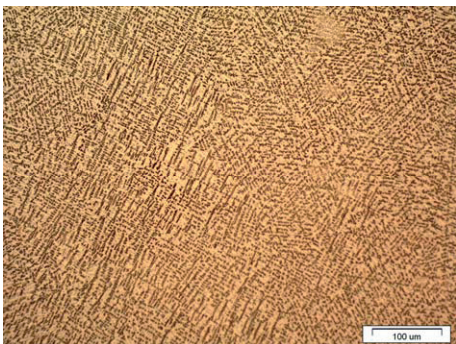
Poniżej przedstawiono przykłady mikrostruktur oglądanych w mikroskopie metalograficznym, stopów wytworzonych i badanych przez autora, powstających w układach stopowych wykazujących brak mieszalności w stanie ciekłym. Analiza mikrostruktur na podstawie złądów metalograficznych dostarcza podstawowej informacji, która pozwala na zweryfikowanie, czy założona mikrostruktura danego stopu odpowiada oczekiwaniom wynikającym z analizy dostępnych danych literaturowych. W tym przypadku wycięty stopów modelowych służyły wstępnej weryfikacji, czy konkretny stop wieloskładnikowy posiada skład chemiczny zapewniający wystąpienie niemieszalności w stanie ciekłym. Rysunki 4, 7–11 przedstawiają struktury stopów, w których ten cel osiągnięto, natomiast rysunki 5 i 6 pokazują strukturę stopu, który krystalizował z jednorodnej fazowo cieczy. Wśród stopów wykazujących podział fazowy jeszcze w fazie ciekłej obserwowano stopy, które tworzyły strukturę makroskopowo niejednorodną (rys. 8, 9, 11), oraz takie, które wykazywały makroskopową jednorodność i posiadały tendencję do formowania jednej z faz ciekłych w postaci dyspersyjnych cząstek (4, 7). Warto zauważyć, że tylko niektóre spośród badanych stopów tworzyły w warunkach chłodzenia zapewnianych przez tygiel miedziany tzw. strukturę fraktalną (rys. 9). Można przypuszczać, że w przypadku takich stopów wiąże się to ze znacznym zakresem temperaturowym występowania niemieszających się cieczy. Na podstawie danych z literatury można przypuszczać, że układy stopowe, takie jak Ni-Ag-P oraz Ti-Cu-Ag posiadają również znaczny zakres termiczny występowania niemieszalnych cieczy [7], jednak w tych przypadkach nie obserwowano struktury fraktalnej, tylko silną tendencję do separacji na obszary niemieszalne w stanie ciekłym (rys. 11). Należy zwrócić uwagę, że wszystkie z badanych stopów posiadają pewien udział mikrostruktur eutektycznych. Dlatego można przypuszczać, że posiadają one także pewną skłonność do tworzenia struktury szklistej.



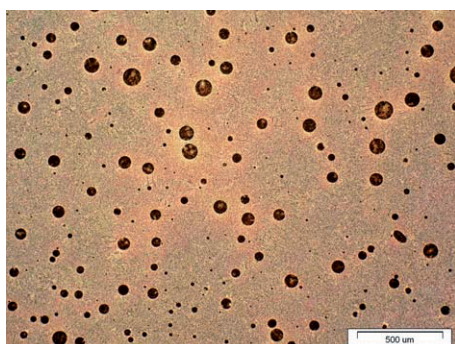
Rys. 4. Stop $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cu}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$; Widoczny w centrum obszar bogaty w miedź z wydzielinami bogatymi w żelazo powstały w efekcie rozdziału faz w stanie ciekłym



Rys. 5. $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{36}\text{Cu}_5\text{P}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$. Dendryty bogate w nikiel i miedź na tle eutektyki. Brak niemieszalności



Rys. 6. Stop $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{10}\text{Cu}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$; Dendryty bogate w nikiel i miedź na tle eutektyki. Brak niemieszalności w stanie ciekłym



Rys. 7. Stop $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$. Występuje niemieszalność w stanie ciekłym, jednak ciemniejsze obszary bogate w miedź występują w dużej dyspersji



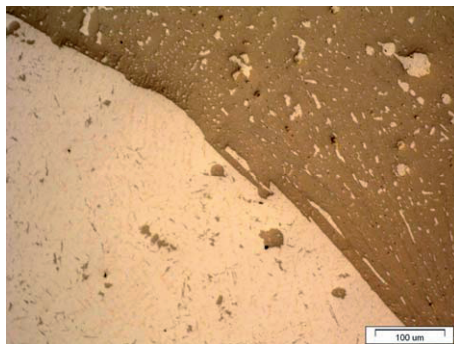
Rys. 8. Stop $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$. Widoczne są obszary bogate w miedź tworzące owalne formy na tle osnowy zawierającej składnik eutektyczny, dendryty bogate w nikiel oraz sferoidalne obszary bogate w miedź



Rys. 9. Stop $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$. Struktura fraktalna złożona ze sferoidalnych obszarów bogatych w miedź w osnowie eutektycznej Fe-P-Si-B



Rys. 10. Stop $\text{Ni}_{78}\text{Ag}_2\text{P}_{20}$. Wytrawione na ciemno sferulityczne obszary krystalicznego srebra w osnowie złożonej z eutektyki $\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{P}$ oraz dendrytów bogatych w nikiel



Rys. 11 Stop $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{20}$. Widoczna silna segregacja powstająca w stanie ciekłym na obszary jasne bogate w srebro oraz obszary ciemne bogate w miedź i tytan

Cechy niektórych mikrostruktur badanych stopów świadczą o występowaniu zakresu niemieszalności w stanie ciekłym. Ponadto w większości stopów modelowych zaobserwowano mikrostruktury eutektyczne. Dlatego przeprowadzone obserwacje wybranych stopów pozwalają przypuszczać, że niektóre z nich w warunkach przyspieszonego chłodzenia będą umożliwiały wytworzenie stopów kompozytowych złożonych z osnowy amorficznej oraz krystalicznych wydzieleni tworzących się z fazy ciekłej o niższej skłonności do tworzenia szkła.

Pracę wykonano dzięki finansowaniu w ramach projektu MNiSzW nr N508 024 32/1876.

Bibliografia

- [1] Kundig A.A., i. in. *In Situ Formed Two-phase Metallic Glass with Surface Fractal Microstructure*, Acta Materialia 2004, t. 52, s. 2441–2448
- [2] Wang N., Wei B., *Phase Separation and Structural Evolution of Undercooled Fe–Sn Monotectic Alloy*, Materials Science and Engineering 2003, A345, s. 145–154
- [3] Ratke L., Diefenbach S., *Liquid Immiscible Alloys*, Materials Science and Engineering, Liquid immiscible alloys, 1995, R15, s. 263–347
- [4] Mattern N., *Microstructure Analysis in Materials Science*, Freiberg 2005
- [5] Mattern N., i in., *Scripta Materialia, Microstructure and Thermal Behavior of Two-Phase Amorphous Ni–Nb–Y Alloy*, 2005, t. 53, s. 271–274
- [6] Aoi I., i in., *Influence of Growth Direction on the Microstructure of Unidirectionally Solidified Cu–Pb Monotectic Alloy Using Zone-Melt Technique*, Journal of Crystal Growth, 2001, vol. 222, s. 806
- [7] Villars P., Prince A., Okamoto H., *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, The Materials Information, Society 1995
- [8] Jiang Q.K., i in., *Glass Formability, Thermal Stability and Mechanical Properties of La-based Bulk Metallic Glasses*, Journal of Alloys and Compounds 2006, vol. 424, s. 183–186

- [9] Iqbal M. i in., *Synthesis and Mechanical Properties of an Amorphous Zr-Ni-Al-Cu Alloy*, Journal of Alloys and Compounds 2006, 422, s. 218–222
- [10] Busch R., *Glass Formation from Viscous Metallic Liquids*, Ann. Chim. Sci. Mat. 2002, 27/5, s. 3–9
- [11] Kuhrt C., Herzer G., *The Residual Amorphous Phase in Nanocrystalline Soft Magnetic FeSi-CuNbB*, IEEE Transactions on Magnetics, 1996, vol. 32/5, s. 4881–4883
- [12] Kaloshkin S.D., Tomilin I.A., *The Crystallization Kinetics of Amorphous Alloys*, Termochimica Acta 1996, vol. 280/281, s. 303–317
- [13] Lee A.K., *Mechanical Properties of Fe-Ni-Cr-Si-B*, Materials Science and Engineering, 2007, A449–451, s. 181–184
- [14] Conner R.D., Dandliker R.B., Johnson W.L., *Mechanical Properties of Tungsten and Steel Fiber Reinforced Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} Metallic Glass Matrix Composites*, Acta Materialia 1998, vol. 46, s. 6089–6102
- [15] Szuëcs F., Kim C.P., Johnson W.L., *Mechanical Properties of Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5} Ductile Phase Reinforced Bulk Metallic Glass Composite*, Acta Materialia, 2001 vol. 49, s. 1507
- [16] Kundig A.A., i. in., *In Situ Formed Two-Phase Metallic Glass With Surface Fractal Microstructure*, Acta Materialia 2004, vol. 52, s. 2441–2448
- [17] Kozieł T., Kędzierski Z., Zielińska-Lipiec A., Ziewiec K., *The Microstructure of Liquid Immiscible Fe-Cu-based in Situ Formed Amorphous/crystalline Composite*, Scripta Materialia 2006, vol 54, s. 1991–1995

New prospects for applications of immiscible liquid alloys

Abstract

A number of literature data provide information on possibility of formation the amorphous matrix composites. Such composites can be produced alternatively, by introducing the particles prior to casting, or by “in situ” formation of the crystalline phase. The latter aim can be carried out by crystallization of the amorphous matrix or the formation of the crystalline phase during casting. Production of the composite directly from the liquid state, using miscibility gap, presents a new possibility and is justified as regards energy saving because no additional heat treatment to produce the fine crystalline phase is necessary. On the other hand, Fe-Cu-P, Fe-Cu-Si, Fe-Cu-B systems have a miscibility gap in the liquid phase, therefore we considered the Fe-Cu-Ni-P-based alloys for a series of microstructural experiments. The work presents exemplary microstructures revealed in such alloys. There are the two essential features enabling formation of the amorphous-based composites with miscibility. The first is the presence of a large volume fraction of the eutectic microstructures and the second one is surface-fractal microstructure typical for the systems with tendency for demixing of liquids.

Keywords: amorphous alloys, miscibility, composites, microstructure