

Krzysztof Ziewiec

Szklą metaliczne - charakterystyka, własności i zastosowania*

Szklą metaliczne są nową grupą materiałów o wyjątkowych własnościach, interesujących nie tylko fizyków i metaloznawców, ale także chemików i technologów. Zainteresowanie to jest stymulowane możliwością wykorzystania w licznych dziedzinach techniki wyjątkowych własności mechanicznych, magnetycznych, elektrycznych i chemicznych, jakimi cechują się szklą metaliczne. Amorficzne stopy metali mogą być otrzymywane różnymi sposobami, takimi jak:

- kondensacja z fazy gazowej,
- osadzanie elektrochemiczne i chemiczne (bezprądowe),
- gwałtowne przechładzanie fazy ciekłej.

Potencjalne zastosowania szkieł metalicznych w mniejszym lub większym stopniu związane są z ich stabilnością termiczną. Amorficzne stopy, jako materiały w stanie metastabilnym, wykazują tendencję do krystalizacji w podwyższonych temperaturach. Proces krystalizacji, radykalnie zmieniający własności szkieł, jest zasadniczo procesem niepożądanym, ze względu na dużą kruchość i spadek odporności korozyjnej materiału.

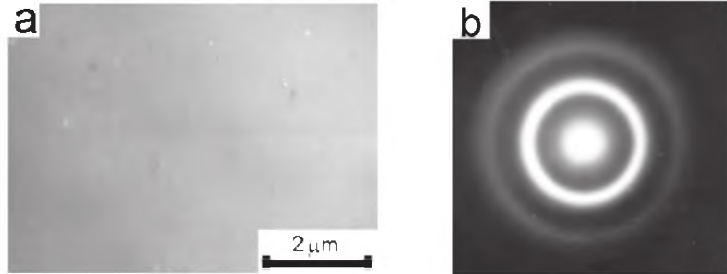
Ogólna charakterystyka szkieł metalicznych

Tradycyjnie szkło jest uważane jako ciecz w stanie zamrożenia konfiguracyjnego. Jest to ciecz, która ochłodzona poniżej swego termodynamicznego punktu topnienia nie zdoła się skryształizować, a jednak mimo tego ulega zestaleniu. Na dyfraktogramach szkieł metalicznych występują rozmyte pierścienie, a w przeciwieństwie do materiałów krystalicznych struktura nie cechuje się brakiem ziaren (rys. 1). Przechłodzona ciecz podlega zamrożeniu konfiguracyjnemu w ściśle określonym zakresie temperatur poniżej punktu topnienia. W tym zakresie lepkość (η)

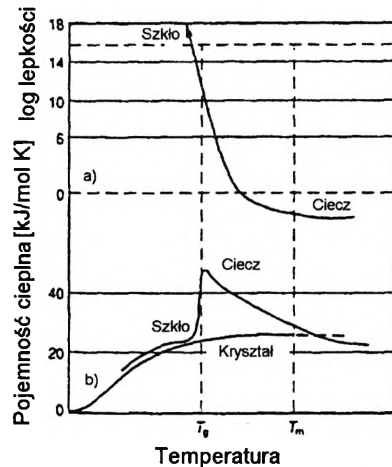
* Tekst złożono do druku 26 września 2005 roku.

rośnie gwałtownie wraz ze spadkiem temperatury do wartości normalnie występujących w stanie stałym. Przykładowy charakter zmian ciepła właściwego i lepkości w funkcji temperatury przedstawia rys. 1a.

Przy odpowiednio niskich temperaturach pojemność cieplna cieczy wykazuje anomalie o kształcie pokazanym na rys. 1b. Piek pojemności cieplnej (lub temperatura, przy której szybkość zmiany lepkości jest maksymalna) jest tradycyjnie stosowany dla zdefiniowania temperatury przejścia przechłodzonej cieczy w stan szklisty. Aby eksperymentalnie otrzymać zeszklenie, nie może dojść do krystalizacji przechłodzonej cieczy.



Rys. 1. Struktura szkła metalicznego $N_{81}P_{199}$ otrzymywanego przez bezprądowe osadzenie, obserwowana w transmisyjnym mikroskopie elektronowym JEM 100B: a) obraz w jasnym polu, b) obraz dyfrakcyjny (praca własna)



Rys. 2. Zmiany własności cieczy w funkcji temperatury: a) zależność lepkości przechłodzonej cieczy, b) zależność pojemności cieplnej przechłodzonej. Przedstawiona jest także typowa pojemność cieplna substancji krystalicznej o tym samym składzie chemicznym [1]

Wiele naturalnych minerałów, takich jak np. żużel wulkaniczny, wykazuje strukturę szklistą. Najwcześniejsza wzmianka o syntezie szkła przez człowieka została zapisana przez kronikarza Pliniusza w pierwszym stuleciu naszej ery [1]. Píše on o grupie fenickich żeglarzy, którzy około roku 5000 przed Chrystusem zbudowali ognisko nad blokami sody ze statku. Gdy ogień zgasł, stopiona soda wsiąkała w piasek tworząc lśniący szklisty strumyk.

Powodem, dla którego odkrycie szkieł metalicznych nie wystąpiło przed dwudziestym stuleciem jest łatwość, z jaką krystalizują ciecze metaliczne. Zagadnienia zarodkowania i wzrostu kryształów w przechłodzonych ciekłych metalach zostały opracowane przez Turnbulla i wsp. [2].

Wpływ składu chemicznego stopów na skłonność do amorfizacji nie został jeszcze dokładnie wyjaśniony. Badacze zjawisk amorfizacji w stopach metali wyodrębniają jednak kilka raczej empirycznych warunków (wskazówek), które należy spełnić, aby stop metaliczny uległ łatwemu zeszkleniu. Są one następujące [3–8]:

- należy brać pod uwagę układy, co najmniej, dwuskładnikowe,
- trzeba, aby pierwiastki składników stopowych posiadały dużą różnicę promieni atomowych ($\Delta r/r > 12\%$), – skład stopu ma być bliski głębokiej eutektyce,
- należy stosować tzw. zasadę nieuporządkowania (ang. *confusion rule*), tzn. dobrze, aby w układzie stopowym występowały fazy krystaliczne o złożonej budowie,
- należy ograniczyć zarodkowanie (zwiększyć energię powierzchniową) oraz powstrzymać tworzenie i wzrost faz krystalicznych,
- należy ograniczyć dyfuzję,
- poszukując układów stopowych nadających się do amorfizacji, należy poszukiwać składników stopowych, które względem siebie posiadają możliwie duże ujemne ciepło mieszania,
- należy obniżyć krytyczną szybkość chłodzenia,
- homologiczna temperatura zeszklenia $T_g = T_g/T_1$ powinna być jak najwyższa (T_g – temperatura zeszklenia [K], T_1 – temperatura topnienia [K]).

Należy podkreślić, że zadowalające spełnienie wyżej wymienionych warunków jest trudne i wymaga wielu eksperymentów. Dlatego istnieje niewiele dobrze poznanych układów stopowych, w których udało się zapewnić tworzenie masywnych szkieł metalicznych (6). Jest to jednak wciąż bardzo wymagające pod względem sprzętowym i materiałowym, ze względu na wysoką czystość składników stopowych oraz konieczność dysponowania urządzeniami wytwórczymi wysokiej klasy.

Własności i zastosowania stopów amorficznych

Porównując niektóre wybrane własności stopów amorficznych, można stwierdzić, że szkła metaliczne stanowią bardzo perspektywiczną grupę materiałów inżynierskich w szczególności, jeśli chodzi o charakterystyki magnetyczne (tab. 1).

Materiały nanokrystaliczne i amorficzne		Własności	Materiały tradycyjne	
Stopy na bazie żelaza	1,6	Magnetyzacja nasycenia B_s [T]	2,0	Krzemowa stal transformatorowa
Stopy na bazie kobaltu	0,8		0,8	Zaawansowane stopy typu permalloy
Nanokrystaliczne stopy Fe-Si	1,2 (1,7)*			Brak odpowiednika
Stopy na bazie żelaza	$\lambda_{100} \approx 25$	Magnetostrykcja λ [10^{-6}]	$\lambda_{100} \approx 20$	Krzemowa stal transformatorowa
Stopy na bazie kobaltu	≈ 0		1	Zaawansowane stopy typu permalloy
Nanokrystaliczne stopy Fe-Si	≈ 0			Brak odpowiednika
Amorficzne i nanokrystaliczne stopy żelaza	$\geq 0,9$	Pozostałość magnetyczna B/B_s		Brak odpowiednika
Amorficzny stop żelaza, 30 μm	$\approx 0,25$	Straty magnetyczne P_{tot} , 60Hz [W/kg]	1,0	Krzemowa stal transformatorowa
Amorficzny stop żelaza	$\approx 1,5$	Oporność magnetyczna ρ [$\mu\Omega\text{m}$]	$\approx 0,5$	Krystaliczny stop żelaza
Amorficzny stop żelaza	≈ 150	Moduł Younga E[GPa]	≈ 215	Stale ferrytyczne
Amorficzny stop Ti-Zr-Ni-Cu-Be	≈ 85		≈ 120	Stopy tytanu
Amorficzne stopy żelaza, kobaltu i niklu	2, ... , 2,5	Granica plastyczności R_p wytrzymałość na rozciąganie R_m [GPa]	≈ 3	Ultrawysokowytrzymałe stale

*przewiduje się uzyskanie takiego parametru w przyszłości

Tabela 1. Własności materiałów nanokrystalicznych i amorficznych w porównaniu z materiałami tradycyjnymi [9]

Do chwili obecnej własności mechaniczne oraz chemiczne szkieł metalicznych są dość ograniczone. Do tej pory opracowano stopy do łączenia metali o podobnych składach chemicznych jak dla stopów lutowniczych. Szczególnie korzystne dla zastosowania tych stopów jest to, że mają one formę ciągliwej folii. Poprawia to wygodę stosowania tych stopów, eliminując tym samym niedogodności użycia past lutowniczych [10, 11]. Te same walory użytkowe zdecydowały również o zastosowaniu szkieł metalicznych do ulepszania powierzchni elementów [12]. Taśmy amorficzne zawierające wysokie zawartości borków, węglików oraz krzemków mogą być otrzymywane w postaci ciągliwej taśmy. Ułatwia to wprowadzenie ich do strefy grzewczej urządzenia spawalniczego w celu uzyskania złączy spawanych lub warstw uszlachetnionych składnikiem stopowym i uzyskanie znacznej kontroli nad danym procesem uszlachetniania metalu lub łączenia. Możliwe jest wykorzystanie

szkielec metalicznych jako spoiw do spajania w stanie stałym, jak również zimnych katod emisyjnych lub akumulatorów wodoru.

Użycie włókien ze szkła metalicznego do wzmocnienia betonu o wysokiej wytrzymałości zaowocowało zastosowaniami na skalę przemysłową, dzięki istotnemu wzrostowi ciągliwości takiego kompozytu w próbach zginania [13]. Rozważa się możliwości ich wykorzystania do wzmocniania (poprzez nawijanie) ścianek zbiorników i rur ciśnieniowych. Ich przewaga nad włóknami bezdyslokacyjnymi wynika z braku wrażliwości na powierzchniowe uszkodzenia.

Jedynym, jak do tej pory, udanym zastosowaniem masywnych szkielece metalicznych, które weszło na rynek, to końcówki kijów golfowych [14, 15]. Ich przewaga nad materiałami konkurencyjnymi polega na wysokiej wytrzymałości właściwej i relatywnie wysokiemu stosunkowi granicy plastyczności do modułu sprężystości. Ponadto, ze względu na wspaniałe własności mechaniczne oraz wysoką odporność korozyjną, amorficzne druty ze stopu CoFeCrSiB są stosowane na liny łowcze w rybołówstwie oraz na stelaże do biustonoszy [16].

Istnieje również grupa zastosowań stopów amorficznych wykorzystująca wysoką odporność korozyjną. Należą do niej stopy na osnowie niklu z fosforem zawierające tylko nikiel i fosfor bądź też posiadające dodatki niobu i tantalu [15]. Stopy na osnowie niklu i fosforu uzyskuje się głównie poprzez nanoszenie powłok elektrochemicznych oraz bezprądowych [17]. Wysoka odporność na korozję stwarza szansę stosowania tych szkielece w chemii, chirurgii i biomedycynie.

Podsumowanie

Amorficzne stopy metali posiadają bardzo interesujące własności oraz przedstawiają ogromny potencjał zarówno pod względem praktycznych zastosowań, jak również ciekawych zjawisk i procesów decydujących o własnościach tej grupy materiałów. Ze względu na zainteresowanie tymi aspektami istnieje potrzeba prac koncentrujących się zarówno na doskonaleniu procesów wytwarzania, jak również badania nowych układów stopowych i określenia ich charakterystyk.

Bibliografia

- [1] Johnson W.L., *Metals Handbook*, Metallic Glasses, 10, 1992, p. 804–821
- [2] Turnbull D., *Undercooled metallic melts*, Journal of Applied Physics, 21, 1950, p. 1022–1027
- [3] Yi S., Lee J.K., Kim W.T., Kim D.H., *Ni-based bulk alloys in the Ni-Ti-Zr-Si system*, Journal of Non-Crystalline Solids, 201, 2001, p. 132–136

- [4] Zhang Y., Li Y., *Glass Forming Ability in Pr-(Cu, Ni)-Al Alloys*, Singapore-MIT Alliance, National University of Singapore, Singapore 119260
- [5] Egami T., *Atomistic mechanism of bulk metallic glass formation*, Journal of Non-Crystalline Solids, 317, 2003, p. 30–33
- [6] Lu Z.P., Liu C.T., *A new glass forming ability criterion for bulk metallic glasses*, Acta Materialia, 50, 2002, p. 3501–3512
- [7] Ziewiec K., Olszewski P., Gajerski R., Małecki A., *Glass forming ability and thermal stability of $Cu_{68.5}Ni_{12}P_{19.5}$ and $Cu_{66}Ni_{11.5}P_{22.5}$ melt spun ribbons*, Journal of Alloys and Compounds, 373, 2004, p. 115–121
- [8] Ziewiec K., Olszewski P., Gajerski R., Dutkiewicz J., *Thermal and microstructural characteristics of $Cu_{68.5}Ni_{12}P_{19.5}$ melt spun ribbon*, Inżynieria Materiałowa, 3, 2004, s. 249
- [9] Warlimont H., *Amorphous metals driving materials and process innovations*, Materials Science and Engineering, A304–306, 2001, p. 61–61
- [10] Lieberman H.H., Rabinkin A., w pracy pod red. R.W. Cahn, Encycl. Mater., Sci. Eng., Suppl. 1, Pergamon Press, Oxford 1998, 59
- [11] Metglas ® Brasing Foil, AlliedSignal, Inc., Amorphous, Inc., Amorphous Metals, Morritown, NJ. <http://www.alliedsignal.com/metglas>
- [12] Schwarz W., Warlimont H., *A new series of Co-based amorphous alloys and their application as cladding materials*, Mater. Sci. Eng. A 226–228, 1998, p. 1098–1100
- [13] Fibraflex, Seva, 71105 Chalons-sur-Saone Cedex, France
- [14] Johnson W.L., *Bulk metallic glasses as a new engineering materials*, Materials Science and Technology, 9, 1994, p. 94–95
- [15] LiquidmetalTMGolf. <http://www.liquidmetalgolf.com>
- [16] Bolfur T.M., Amorphous Metal fibers, Unitika Ltd., 4–1–3, Kyutaro-machi, Chuo-ku, Osaka, Japan
- [17] Małecki A., Podgórecka A., *Bezprądowe wytwarzanie powłok niklowych na metalach*, Zeszyty Naukowe AGH, Ceramika, z. 52, 1989, s. 73–82

Metallic glasses - characteristics, properties and applications

Summary

Metallic glasses, due to their particular properties, belong to a unique and interesting class of materials. This work presents amorphous materials used as components of devices and structures in different shapes, e.g.: bulk, wire, ribbon, as well as other forms. The paper also describes nanocrystalline materials for which the amorphous state can be regarded as a precursor structure. The methods of amorphization, general characteristics, applications and essential properties achievable by going to or through the glassy structure are shortly presented.

Key words: amorphization, metallic glass, properties, applications