

1. Wstęp

Istotny wkład w rozwój nauki o materiałach wniosły osiągnięcia z dziedziny fizyki ciała stałego dotyczące struktury i własności materii. Uzyskanie tych danych było możliwe dzięki doskonaleniu technik instrumentalnych i metod badawczych, głównie rentgenografii strukturalnej, transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej, spektroskopii mössbauerowskiej. Zastosowanie tych metod przyczyniło się w sposób znaczący do dogłębnego poznania zależności między strukturą, a własnościami fizycznymi i mechanicznymi odkrytych nowych grup materiałowych.

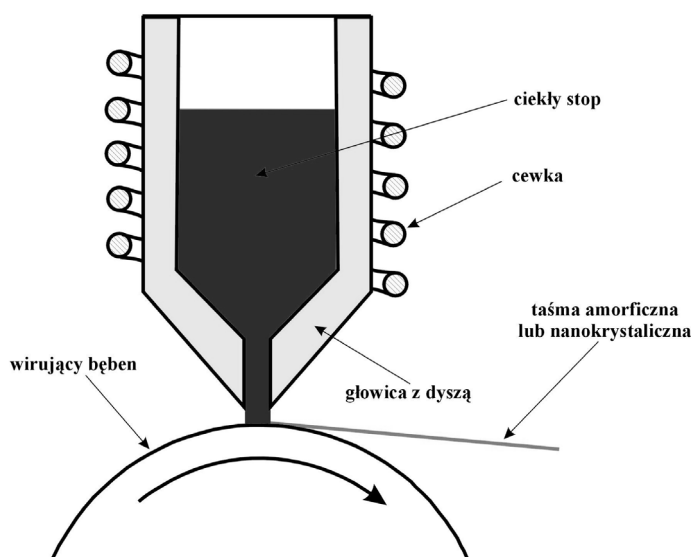
Własności fizyczne jak również mechaniczne struktury materiałów metalowych, kształtowanych w procesie technologicznym ich wytwarzania, stanowią wypadkową oddziaływań wielu czynników. Oprócz składu chemicznego wpływ na własności wywiera struktura atomowa określana poprzez uporządkowanie atomów. Zależnie od wielkości obszarów uporządkowania atomów rozróżnia się obecnie ciała o strukturze krystalicznej i mikrokryystalicznej, nanokrystalicznej oraz amorficznej [1]. Poszukiwania materiałów o unikalnych własnościach doprowadziły do rozwoju badań dotyczących materiałów o strukturze amorficznej i nanokrystalicznej.

Cechami charakterystycznymi, które wyróżniają strukturę krystaliczną materiałów, jest powtarzalność ułożenia atomów w trzech głównych kierunkach w przestrzeni. Natomiast materiały amorficzne cechuje brak symetrii translacyjnej, atomy mają rozłożenie przypadkowe. Położenia atomów nie są jednak całkowicie przypadkowe, czyli można wnioskować o istnieniu pewnego stopnia korelacji w lokalnym ułożeniu atomów. Materiały amorficzne są termodynamicznie niestabilnymi i mają tendencję do przechodzenia w stan krystaliczny, który jest stanem termodynamicznie stabilnym i odznacza się niższą energią swobodną.

Materiałami o strukturze nanokrystalicznej przyjęto nazywać polikrystaliczne ciała stałe, których jeden z charakterystycznych wymiarów ziarn nie przekracza 100 nm, przynajmniej w jednym kierunku. Granica ta jest niejednakowa dla materiałów o różnych własnościach użytkowych i na ogół wiąże się z pojawieniem nowych jakościowo własności po jej przekroczeniu. Udział objętościowy granic ziarn w materiałach nanokrystalicznych jest różny i zależy od wielkości ziarn, przykładowo dla ziarn o wielkości 5 nm wynosi ok. 50%, dla 10 nm – 5%, a 100 nm – 3% [2-7].

Materiały amorficzne i nanokrystaliczne wytwarzane są w laboratoriach naukowych na całym świecie od lat siedemdziesiątych XX wieku przy wykorzystaniu metod mechanicznych, fizycznych i chemicznych [8-11].

Najczęściej stosowaną metodą wytwarzania litych materiałów amorficznych i nanokrystalicznych jest metoda szybkiego chłodzenia cieczy (Planar-Flow-Casting PFC). Proszkowe materiały amorficzne i nanokrystaliczne najczęściej wytwarzane są poprzez mechaniczną syntezę (Mechanical Alloying). Metoda szybkiego chłodzenia cieczy polega na natrykiwaniu ciekłego metalu na wirujący bęben chłodzący (rys. 1).

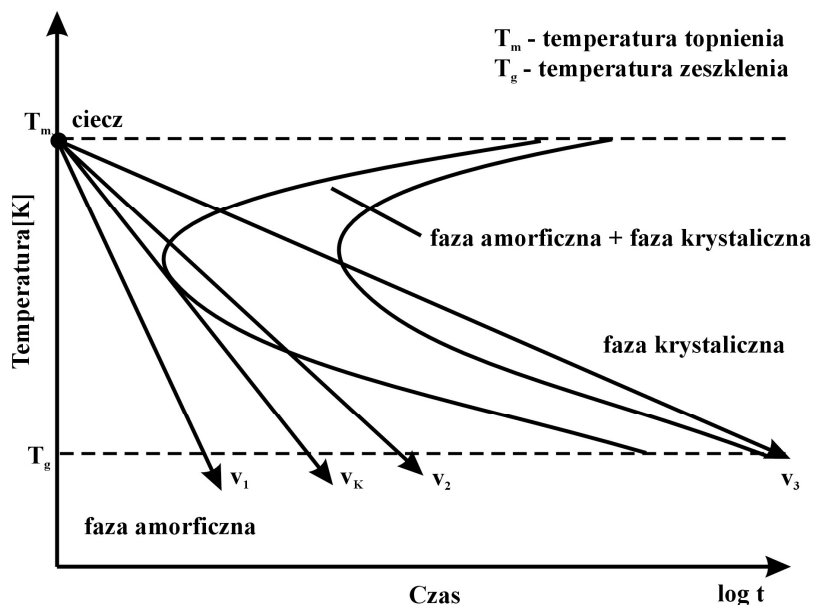


Rysunek 1. Schemat urządzenia do wytwarzania materiałów amorficznych i nanokrystalicznych metodą szybkiego chłodzenia cieczy [8]

Stop topiony jest indukcyjnie w tyglu kwarcowym w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego, najczęściej argonu. Następnie przez otwór w dnie tygla najczęściej o szerokości 0,03 mm natrykiwany jest strumieniem sprężonego gazu na powierzchnię wirującego miedzianego bębna. Ciśnienie gazu wypychającego wynosi $0,025 \div 0,040$ MPa. Prędkość chłodzenia ciekłego materiału metalicznego wynosi $10^4 \div 10^6$ K·s⁻¹ i jest zależna od prędkości liniowej bębna chłodzącego, która zawiera się na ogół w granicach $10 \div 35$ m·s⁻¹. Proces

prowadzi do powstania taśmy o grubości 30÷60 μm , długości nawet do 1000 m i szerokości zależnej od rozwiązań konstrukcyjnych tygła [8-12].

Zamierzoną strukturę amorficzną i nanokrystaliczną można uzyskać przez bezpośrednie chłodzenie cieczy metalicznej z odpowiednią prędkością dobraną doświadczalnie dla danego materiału. Wymagane prędkości chłodzenia określa się na podstawie wykresów CTP (czas, temperatura, przemiana), które ilustrują wpływ prędkości chłodzenia na przebieg przemian fazowych z fazy ciekłej w ciało stałe (rys. 2).



Rysunek 2. Wykres CTP dla procesów przejścia z fazy ciekłej w fazę stałą dla różnych prędkości chłodzenia: v_K – prędkość krytyczna, $v_1 \geq v_K$ – przejście w fazę amorficzną, $v_2 < v_K$ – materiał amorficzny częściowo skryształizowany, $v_3 < v_K$ – materiał krystaliczny [13, 14]

W zależności od prędkości chłodzenia cieczy metalicznej można uzyskać różne struktury. W przypadku metali krytyczna szybkość chłodzenia jest bardzo duża – rzędu $10^8 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1} \div 10^{10} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Przez dodanie do czystego metalu metaloidów lub innych tzw. pierwiastków szklotwórczych można uzyskać mniejsze prędkości krytyczne, co ułatwia uzyskanie struktury amorficznej w temperaturze pokojowej, a także nanokrystalicznej.

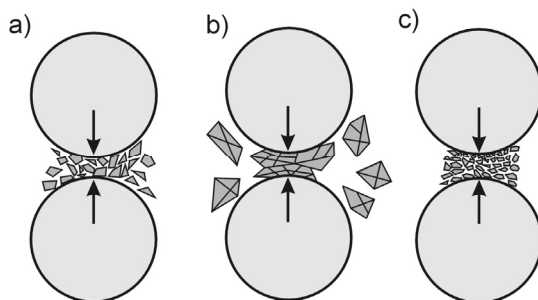
Strukturę nanokrystaliczną można więc uzyskać albo przez bezpośrednie chłodzenie cieczy metalicznej ze stosowną prędkością dla danego materiału, albo z prędkością chłodzenia zapewniającą utworzenie struktury amorficznej z następną kontrolowaną krystalizacją.

Kształtowanie struktury nanokrystalicznej w procesie kontrolowanej obróbki cieplnej struktury amorficznej może przebiegać różnie, w zależności od składu chemicznego stopu.

Wyróżnia się następujące modele krystalizacji [15, 16]:

- polimorficzną, w wyniku której powstaje pojedyncza faza o składzie chemicznym takim samym jak amorficzny prekursor; krystalizacja tego typu zachodzi w stopach w zakresie stężeń bliskich czystym pierwiastkom i jest efektem przeskoku pojedynczych atomów przez front krystalizacji,
- pierwotną, której efektem jest pojedyncza faza, o składzie odmiennym od fazy amorficznej,
- eutektyczną, której wynikiem są dwie różne fazy krystaliczne tworzące się jednocześnie.

Natomiast proszkowe materiały amorficzne i nanokrystaliczne są wytwarzane najczęściej poprzez mechaniczną syntezę. Proces ten polega na powtarzalnym, wysokoenergetycznym mieleniu materiału wyjściowego (proszki czystych metali lub wstępnie sproszkowane stopy) przez zderzające się ze sobą kule wykonane najczęściej ze stali [17-23]. Proces przeprowadza się w atmosferze ochronnej gazu obojętnego np. argonu, co zapobiega dodatkowym reakcjom, które mogą zachodzić w czasie jego trwania. W trakcie mielenia w wyniku zderzeń z kulami cząsteczki proszku ulegają silnym mechanicznym deformacjom, rozdrobnieniu, zgrzewaniu na zimno i ponownemu rozdrobnieniu. W rezultacie wewnątrz cząsteczek proszku powstają obszary silnie odkształcone plastycznie. W początkowych etapach procesu często obserwuje się przyleganie mielonego materiału do ścianek pojemnika i do kul. Dłuższe mielenie powoduje homogenizację materiału oraz wytworzenie odpowiedniej struktury wewnętrznej cząstek proszku. W wyniku dalszego mielenia powstaje ostateczna struktura stopu. W trakcie mechanicznej syntezy wyróżnić można pewne charakterystyczne etapy. Początkowo podczas intensywnego łączenia cząstek, tworzą się konglomeraty cząstek o warstwowej strukturze kompozytu. Następnie powtarzające się procesy rozdrabniania i zgrzewania cząstek powodują rozdrobnienia struktury i ujednorodnienia składu chemicznego. Procesy dyfuzyjne pozwalają na powstanie stopu o nowej strukturze: amorficznej i nanokrystalicznej. Proces mechanicznej syntezy schematycznie przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat procesu mechanicznej syntezy: a) kruszenie materiału wyjściowego, b) tworzenie się struktur warstwowych, c) rozdrabnianie cząstek proszku i tworzenie stosownej struktury [23]

Stosując opisywany proces można otrzymywać np.:

- stopy amorficzne, poprzez oddziaływanie dwóch krystalicznych materiałów metalowych (w stanie stałym) w układach wielowarstwowych z bardzo cienką międzywarstwową grubością,
- struktury nanokrystaliczne.

Przebieg procesu, skład fazowy oraz struktura otrzymanych materiałów są uwarunkowane wieloma czynnikami. Najważniejsze z nich to [20]:

- energia mielenia związana z rodzajem stosowanego młynka,
- stosunek masy kul do masy proszku,
- stopień wypełnienia pojemnika kulami,
- temperatura,
- czas trwania procesu,
- atmosfera mielenia.

Konsolidacja otrzymanych materiałów proszkowych może być realizowana przez proszkowanie, spiekanie, zagęszczanie wybuchowe, wiązanie z polimerami i niskotopliwymi metalami.

Własności litych i proszkowych stopów metalicznych o określonym składzie chemicznym o strukturze amorficznej i nanokrystalicznej w ścisłym powiązaniu z ich postacią kwalifikują je do wielu zastosowań. Przykłady badań i zastosowań wybranych materiałów zostaną przedstawione w dalszej części opracowania.