

Nowoczesne metody wytwarzania materiałów amorficznych

Katarzyna Filipecka*, Piotr Pawlik, Jerzy J. Wyslocki, Piotr Gębara

Instytut Fizyki, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów,
Politechnika Częstochowska, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

* kasia.filipecka@onet.eu

Streszczenie

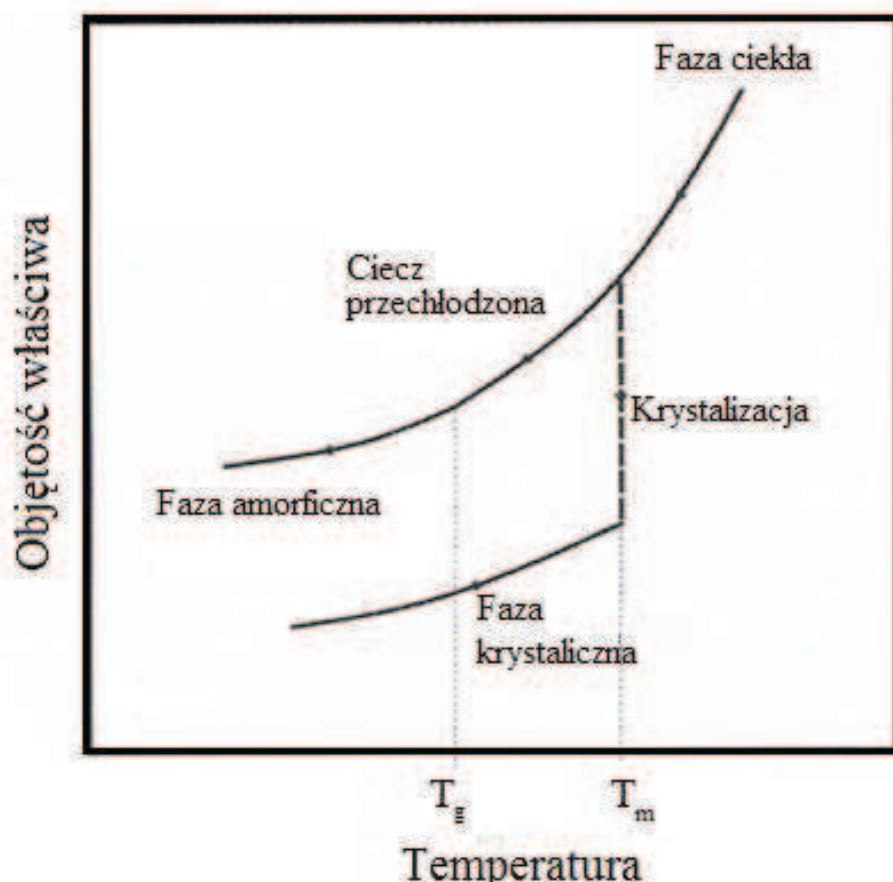
W pracy omówiono nowoczesne metody wytwarzania materiałów amorficznych, które są z powodzeniem wykorzystywane w Instytucie Fizyki Politechniki Częstochowskiej. Pierwszą z nich jest metoda odlewania i zasysania roztopionego łukowo stopu do formy miedzianej (metoda *suction-casting*), pozwalająca na wytworzenie masywnych stopów amorficznych. Zaletą tej metody jest możliwość otrzymywania gotowych elementów amorficznych o różnych kształtach w jednostopniowym procesie. Druga z nich to metoda szybkiego chłodzenia stopu ze stanu ciekłego na wirującym bębnie miedzianym (metoda *melt-spinning*). Umożliwia ona uzyskanie taśm amorficznych lub nanokrystalicznych, charakteryzujących się dobrymi parametrami magnetycznymi. W pracy przedstawiono opisy i schematy układów, które dzięki ogromnemu doświadczeniu pracowników Instytutu oraz współpracy międzynarodowej zostały zaprojektowane i zbudowane pod kierunkiem dr hab. Piotra Pawlika.

Wstęp

Mikrostruktura zestalonych stopów metalicznych zależy od szybkości chłodzenia. W warunkach równowagowych rezultatem krzepnięcia materiału jest wytworzenie faz krystalicznych, których energia wewnętrzna dąży do uzyskania jak najmniejszych wartości. W przypadku zwiększenia szybkości chłodzenia, następuje formowanie faz metastabilnych. Wiąże się to z ograniczeniem ruchliwości atomów w trakcie procesu zestalania. Zastosowanie szybkości chłodzenia większych od wartości tzw. krytycznej szybkości chłodzenia prowadzi do otrzymania fazy amorficznej. Stan lokalnego rozmieszczenia atomów w fazie amorficznej przypomina strukturę cieczy, dlatego też materiały takie określa się mianem cieczy przechłodzonych. Ze względu na metastabilny charakter szkieł metalicznych, wygrzewanie ich w temperaturach wyższych od temperatury krystalizacji powoduje rozpad fazy amorficznej i tworzenie się uporządkowanych faz krystalicznych o minimalnej energii wewnętrznej [1].

Do opisu struktury atomowej szkieł metalicznych stosowane są dwa modele: mikrokryształiczny oraz gęstego upakowania sztywnych kul (DRPHS). Model mikrokryształiczny zakłada, że atomy tworzą małe przypadkowo zorientowane kryształy. Znalazł on zastosowanie szczególnie w przypadku układu metal-niemetal. Nie wyjaśnia on jednak zmian gęstości oraz nie potwierdza zgodności między modelową i rzeczywistą funkcją interferencyjną między tym samym materiałem w stanie amorficznym i krystalicznym. Również badania mikroskopii elektronowej nie potwierdzają możliwości stosowania tego modelu. W modelu DRPHS struktura określana jest jako nieuporządkowany układ sztywnych kul, które nie oddziałują na siebie. Gęsto wypełniona struktura odpowiada układowi o maksymalnej możliwej do uzyskania liczbie kontaktów. Może być ona opisana za pomocą układu luk wielościennych utworzonych przez atomy, które umieszczone są w wierzchołkach wielościanów. Wyniki obliczeń numerycznych pokazały dobrą zgodność pomiędzy obliczeniami i otrzymanymi z danych eksperymentalnych funkcjami rozkładu par [2, 3].

Badania nad szklami metalicznymi wykazały szereg ciekawych właściwości dotyczących m. in. własności mechanicznych, magnetycznych, transportu elektronowego oraz odporności na korozję. Ze względu na brak uporządkowania dalekiego zasięgu, mikrostruktura szkieł metalicznych pociąga za sobą istotne zmiany właściwości fizycznych. W strukturze takiej mogą również powstawać tzw. wolne objętości, będące defektami struktury amorficznej [2, 3].



Rys. 1. Zależność objętości właściwej (objętości na jednostkę masy) materiału od temperatury w trakcie przejścia fazowego z fazy ciekłej do fazy amorficznej oraz do fazy krystalicznej [1].

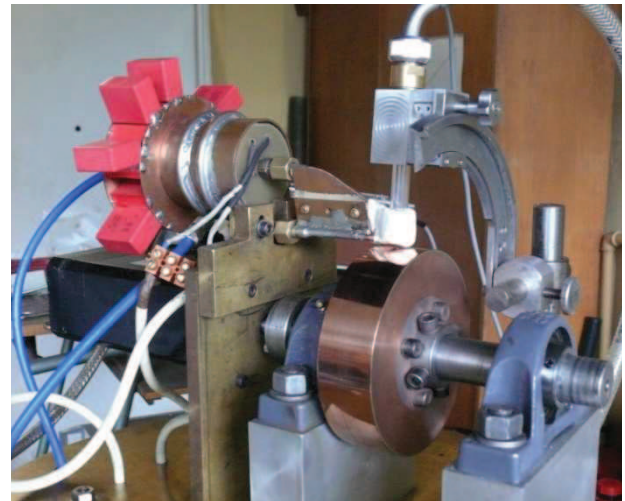
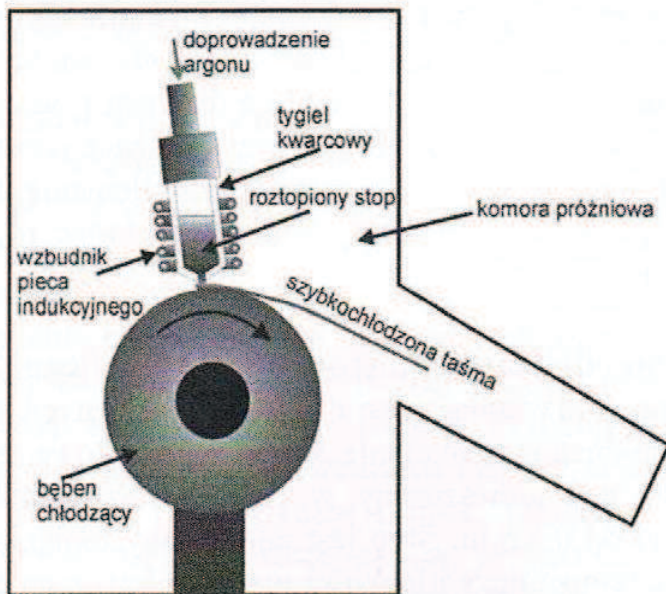
Różnice pomiędzy krystalizacją a przejściem w stan amorficzny ilustruje wykres zależności objętości właściwej od temperatury (Rys. 1). W materiałach amorficznych objętość materiału spada w ciągły sposób, w temperaturze zeszklenia T_g obserwuje się nieznaczny spadek nachylenia krzywej. Poniżej T_g materiał staje się ciałem amorficznym, powyżej – cieczą przechłodzoną. W przypadku materiałów krystalicznych w temperaturze topnienia T_m obserwuje się nieciągły spadek objętości materiału [1].

Szybkie chłodzenie taśm amorficznych

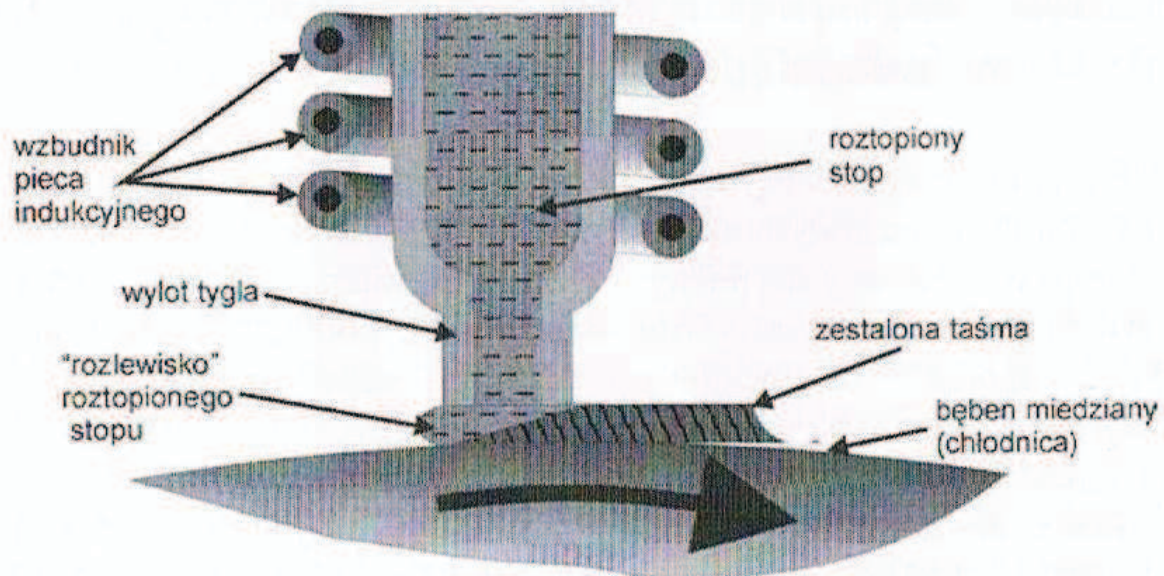
Metoda szybkiego chłodzenia jest powszechnie stosowana w warunkach przemysłowych do otrzymywania stopów amorficznych i nanokrystalicznych. Do wytwarzania materiałów amorficznych stosuje się wiele różnych rozwiązań technologicznych [4-6]. Jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod jest chłodzenie stopu na wirującym bębnie miedzianym (*melt-spinning*). Materiał topiony jest indukcyjnie w tyglu kwarcowym lub ceramicznym, a następnie jest natryskiwany na wirujący ze stałą prędkością kątową walec odprowadzający ciepło (chłodzenie jednokierunkowe) bądź układ dwóch walców wirujących przeciwsośnie (chłodzenie dwukierunkowe).

W przypadku metody jednokierunkowego szybkiego chłodzenia (Rys. 2) stop wypychany jest z otworu o niewielkich rozmiarach geometrycznych, wykonanego w dnie tygla. W zastosowaniach przemysłowych (*ang. planar flow casting*) otwór wylotowy tygla ma kształt szczeliny o długości od 1-2 cm i szerokości mniejszej niż 0.5 mm. W przypadku zastosowań laboratoryjnych (*ang. free-jet melt spinning*) otwór wylotowy ma kształt kołowy o średnicy około 0.6 mm, a odległość wylotu tygla od powierzchni miedzianego bębna wynosi około 0.5 mm. Tygiel może być zorientowany pionowo nad wirującym bębniem lub pod kątem 15° do pionu. W celu zapewnienia odpowiedniej czystości atmosfery ochronnej układ jest wstępnie odpompowywany do 10^{-5} hPa. Proces wytwarzania próbek prowadzony jest w atmosferze gazu szlachetnego (argonu) pod obniżonym ciśnieniem (0.5-0.9 atm.). Produktem końcowym jest metaliczna taśma lub jej odcinki, o grubości zależnej od prędkości obrotowej bębna, rozmiarów otworu wylotowego tygla oraz ciśnienia z jakim roztopiony metal jest wypychany na powierzchnię bębna [1]. W zależności od składu chemicznego stopu oraz prędkości liniowej powierzchni bębna mikrostruktura materiału może zmieniać się od mikrokryształicznej, przez nanokrystaliczną, do amorficznej. Właściwości magnetyczne materiału zależą od wielkości ziarna zdeterminowanej przez szybkość chłodzenia. Szybkość chłodzenia z kolei zależy od prędkości liniowej obracającego się bębna i zawiera się w granicach od 10^4 do 10^6 K/s [7, 8].

Na proces odlewania taśm ma wpływ wiele czynników, które związane są przede wszystkim ze zmianą stanu skupienia w trakcie szybkiego zestalania stopu. W obszarze kontaktowym między strugą roztopionego metalu a wirującym walcem, ciekły metal wypychany z tygla pod zadaniem ciśnienia formuje rodzaj rozlewiska w okolicy ujścia tygla. Rozlewisko to rozciąga się równoległe i poprzecznie do kierunku wektora prędkości liniowej powierzchni walca (Rys. 3). Z tego obszaru „wyciągany” jest materiał, który w wyniku kontaktu cieplnego z bębniem miedzianym krzepnie tworząc taśmę.



Rys. 2. Schemat układu do wytwarzania taśm metodą natryskiwania roztopionego indukcyjnie stopu na wirujący bęben miedziany oraz zdjęcie układu zbudowanego w Instytucie Fizyki Politechniki Częstochowskiej [1].



Rys. 3. Schemat procesu wytwarzania taśm z roztopionego indukcyjnie stopu szybkochłodzonego na wirującym bębnie miedzianym [1].

Analiza wpływu parametrów doświadczalnych pozwoliła określić zależność pomiędzy grubością d i szerokością z taśmy, natężeniem przepływu strugi Q oraz prędkością liniową powierzchni bębna miedzianego v [9]:

$$t_r \sim \frac{Q^{1-n}}{v^n}$$

$$z \sim \frac{Q^m}{v^{1-m}}$$

gdzie: $m = 0.75$; n – przyjmuje wartości w zakresie $0.65 \div 0.85$.

Grubość wytworzonej taśmy t_r zależy przede wszystkim od prędkości liniowej powierzchni walca, natomiast natężenie przepływu strugi wpływa głównie na szerokość taśm. Odpowiedni kształt wylotu tygła pozwala ograniczyć rozmiar rozlewiska ciekłego stopu, dzięki czemu można uzyskać taśmy o stałej szerokości równej szczelinie wylotowej tygła [10]:

$$t_r = \frac{Q}{vZ}$$

Metoda suction-casting wytwarzania masywnych materiałów amorficznych

Metoda wytwarzania masywnych stopów amorficznych polega na topieniu stopu za pomocą łuku elektrycznego na powierzchni miedzianego tygła z otworem umieszczonym nad formą miedzianą chłodzoną wodą.

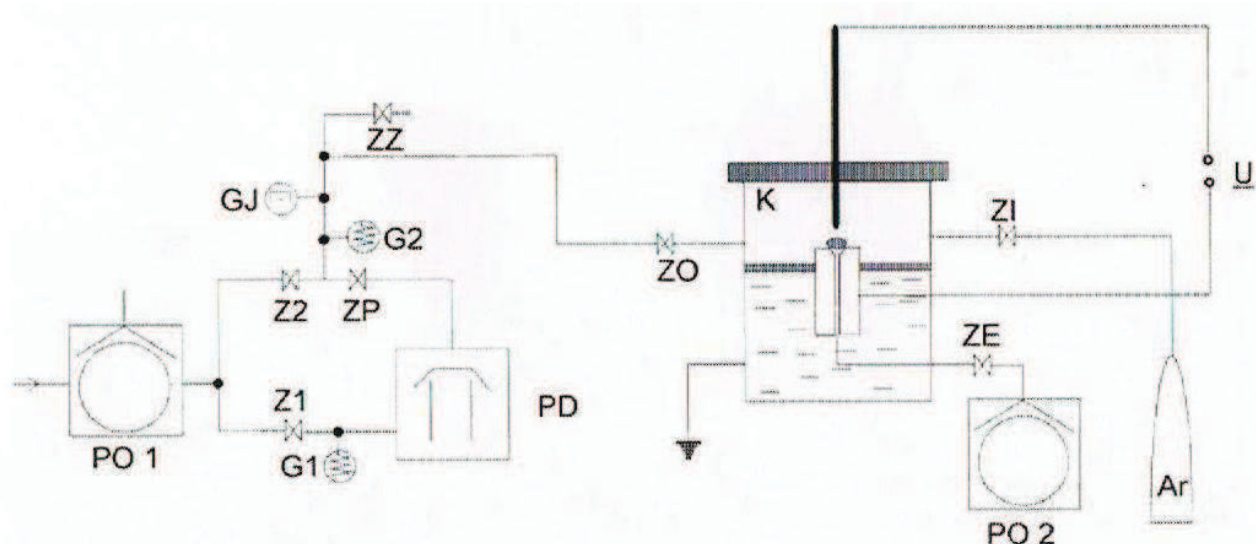
Schemat ideowy aparatury do wytwarzania masywnych stopów amorficznych metodą zasysania roztopionego łukowo stopu do formy miedzianej został przedstawiony na Rys. 4. Ważną częścią urządzenia jest piec łukowy (Rys. 5) służący jednocześnie do wytwarzania stopów bazowych. Wytwarzanie szybkochłodzonych próbek masywnych jest możliwe dzięki wymianie chłodzonego wodą miedzianego tygła pieca łukowego na przystawkę do zasysania stopów (Rys. 6). Do komory roboczej przyłączony jest zbiornik argonu oraz zasilacz prądu stałego o regulowanej wartości natężenia prądu wyjściowego. Dodatkowo w skład urządzenia wchodzi zestaw próżniowy ze zintegrowaną pompą rotacyjną PO1 i dyfuzyjną PD, połączony zaworem odcinającym z komorą pieca łukowego. Zasysanie stopu jest realizowane przez układ pompy rotacyjnej PO2 (Rys. 4) oraz zawór elektromagnetyczny połączony z formą miedzianą (Rys. 6). Takie rozwiązanie umożliwia kontrolowane zasysanie stopu w momencie całkowitego roztopienia próbki.

Proces wytwarzania materiału amorficznego składa się z dwóch etapów. Pierwszym krokiem jest wytworzenie stopu bazowego poprzez stopienie pierwiastków składowych o wysokiej czystości i odpowiednim składzie atomowym metodą topienia łukowego w atmosferze ochronnej argonu. W celu ujednorodnienia stopów materiał wyjściowy jest wielokrotnie przetapiany. Ze względu na spadek zdolności formowania szkieł metalicznych wraz ze wzrostem zawartości tlenu w stopie bardzo ważne jest zachowanie w tej fazie czystości atmosfery roboczej. Następstwem utlenienia próbki jest zwiększenie liczby centrów zarodkowania inicjujących wzrost kryształów w próbkach.

Drugi etap polega na zasysaniu roztopionego łukowo stopu do formy miedzianej z wykorzystaniem różnicy ciśnień pomiędzy komorą pieca oraz zbiornikiem dołączonym do pompy PO2. Wartość różnicy ciśnień ma wpływ na szybkość zasysania materiału do formy. Szybkość chłodzenia, zdefiniowana jako zmiana temperatury stopu w czasie procesu wytwarzania, charakterystyczna dla danego układu, jest proporcjonalna do uzyskanej szybkości zasysania próbki. Wysoka temperatura roztopionego stopu, wynikająca z wysokiej temperatury łuku (2400-4000 K), pozwala na uzyskanie

dużej szybkości chłodzenia. Topienie łukowe odbywa się w atmosferze gazu obojętnego o obniżonym ciśnieniu. Temperatura łuku jest funkcją efektywnego potencjału jonizacji, który zależy od natężenia prądu stałego płynącego pomiędzy elektrodą a topionym materiałem. W układzie pieca łukowego zastosowano regulację natężenia prądu w zakresie 150-420 A [1, 11]. Warunkiem wytworzenia łuku elektrycznego jest przewodnictwo elektryczne pomiędzy tygłem i elektrodą wolframową, które jest realizowane poprzez kontakt między topionym materiałem a tygłem miedzianym. Gradient temperatury pomiędzy materiałem a tygłem jest źródłem nukleacji krystalitów, które zasysane do formy miedzianej prowadzą do szybkiego rozrostu kryształów, ograniczając możliwość wytwarzania szkieł metalicznych [1]. Aby tego uniknąć należy zmniejszyć gradient temperatury lub zastosować odpowiedni kształt tygla z napyłoną powłoką chromową [12, 13]. Dzięki temu możliwa jest kontrola wielkości oraz położenie zarodków w trakcie topienia na tzw. „zimnych punktach”, stanowiących wypukłość na powierzchni tygla. Na Rys. 7 przedstawiono schemat metody zasysania z „zimnym punktem”.

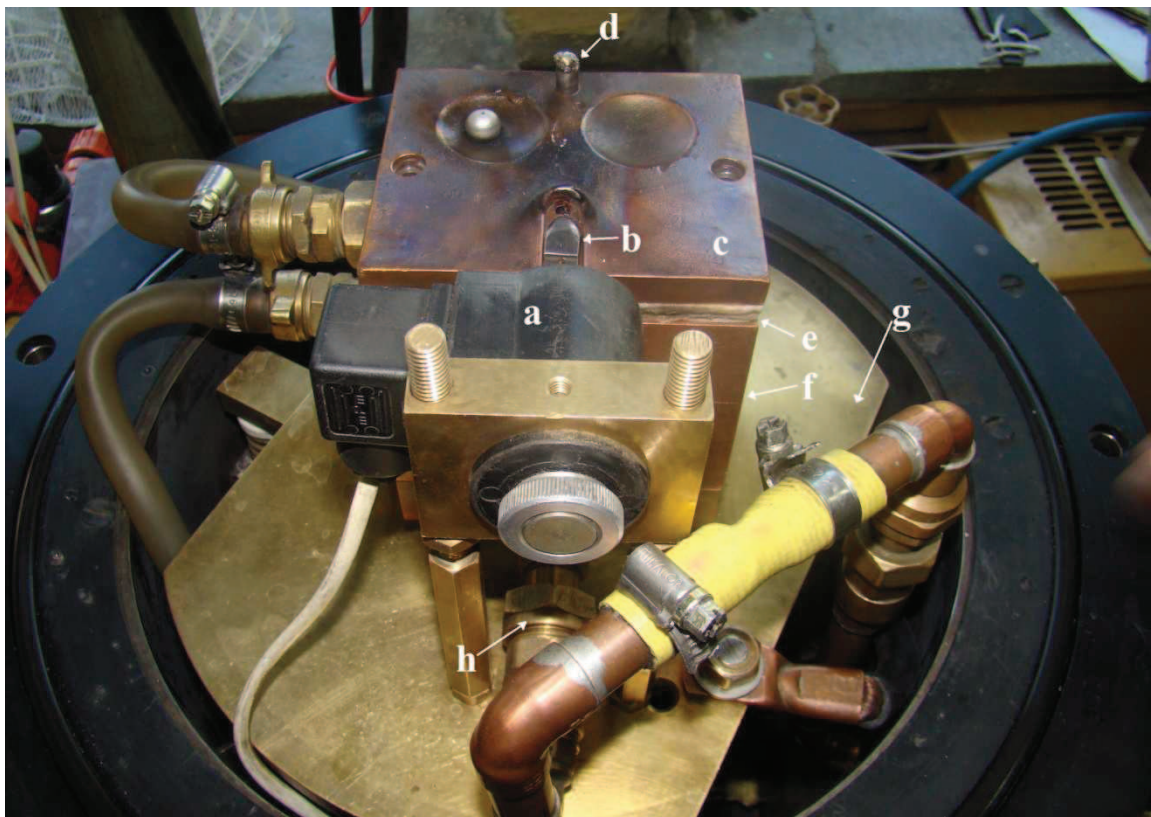
Oryginalnym rozwiązaniem technologicznym, pozwalającym na zmniejszenie prawdopodobieństwa zarodkowania ziaren na powierzchni styku pomiędzy ciekłym stopem i tygłem miedzianym było zastosowanie systemu izolacji cieplnej między miedzianą formą a roztopionym metalem, która dodatkowo zwiększa różnicę temperatur pomiędzy nimi. Ponadto, blok miedziany poddawany jest wibracjom powodującym zmniejszenie kontaktu cieplnego roztopionego stopu z tygłem umieszczonym ponad chłodną formą. Dzięki oryginalnemu systemowi otwieranej elektromagnetycznie przegrody ruchomej oddzielającej obszar tygla od formy, możliwa jest kontrola procesu zasysania stopu do formy [1, 12].



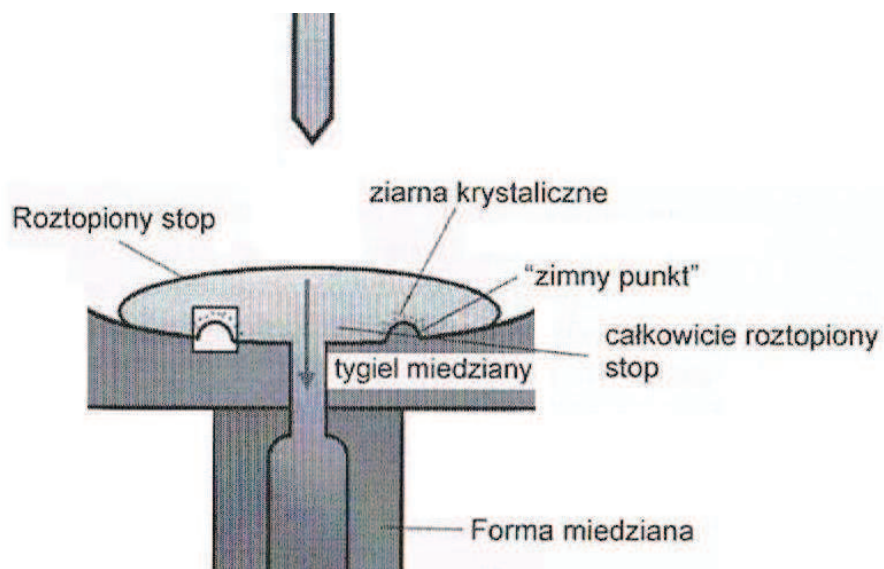
Rys. 4. Schemat układu używanego do wytwarzania masywnych stopów amorficznych metodą zasysania roztopionego stopu do formy miedzianej (suction-casting): Z1, Z2, ZZ, ZO, ZE, ZI – zawory próżniowe; G1, G2, GJ – głowice próżniomierzy; PO1, PO2 – pompy rotacyjne; PD – pompa dyfuzyjna; K – komora próżniowa z miedzianą formą chłodzoną wodą D; U – generator elektryczny; Ar – cylinder sprężonego argonu [1].



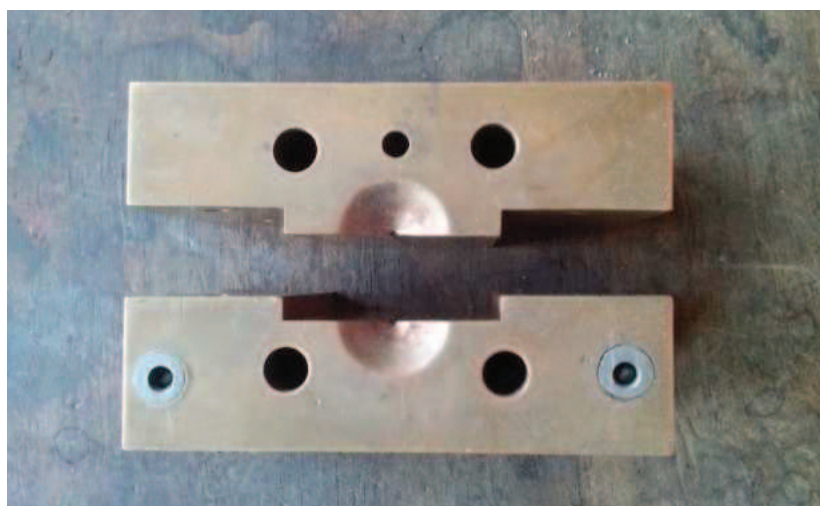
Rys. 5. Widok ogólny układu pieca łukowego z dołączoną pompą dyfuzyjną.



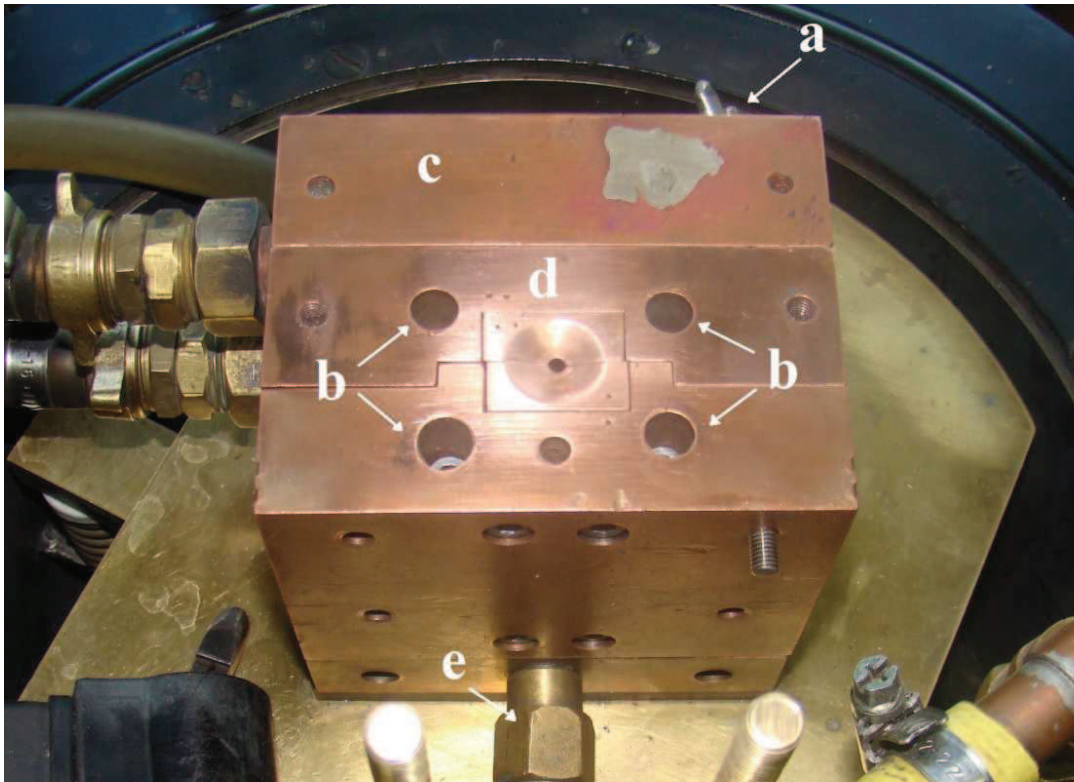
Rys. 6. Widok otwartej komory pieca łukowego wraz z przystawką do wytwarzania masywnych stopów amorficznych: a) zawór magnetyczny, b) magnetyczna zapadka, c) tygiel miedziany, d) wolframowa elektroda, e) izolacja termiczna (formy i płyty roboczej), f) forma miedziana, g) wibrująca podstawa, h) podłączenie układu zasysania.



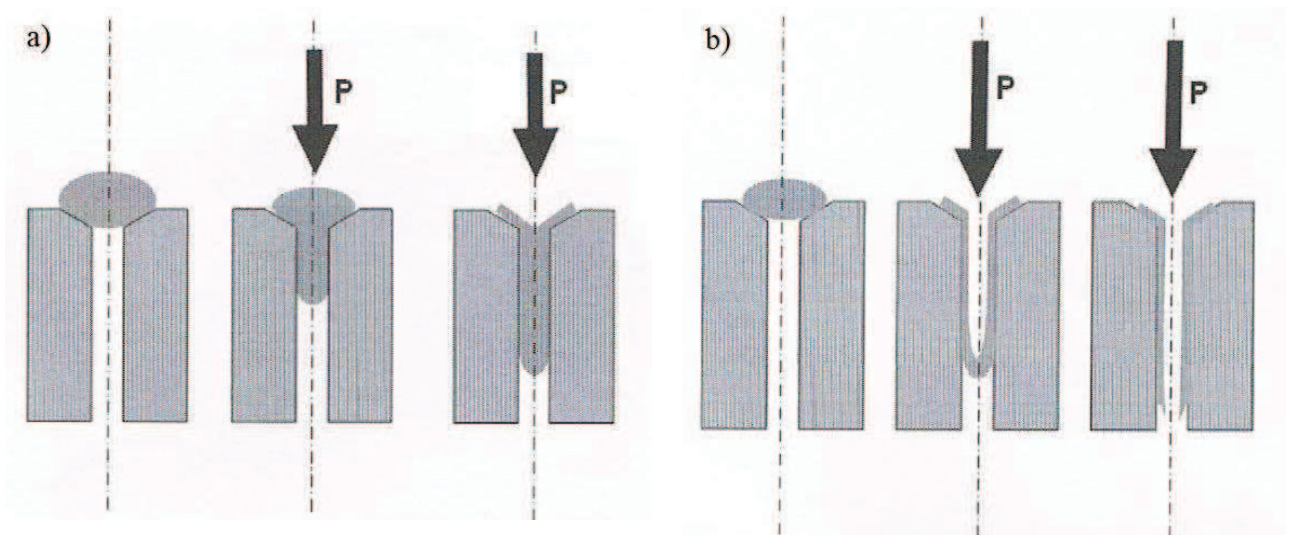
Rys. 7. Schemat metody zasysania stopu do formy miedzianej (rysunek na podstawie [12]).



Rys. 8. Zdjęcie formy miedzianej do wytwarzania prętów.



Rys. 9. Opis mocowania miedzianej formy: a) uchwyty dociskające formę do płyty chłodzącej, b) śruby dociskające formę do uszczelki, c) płyta chłodząca, d) wewnętrzna wkładka z wydrążonym rdzeniem, e) kanał zasysający.



Rys. 10. Schemat procesu wytwarzania prętów (a) i rurek (b) poprzez zasysanie do formy miedzianej [1].

Wykorzystanie różnych form miedzianych pozwala na wytworzenie prętów o różnych średnicach (1-6 mm) oraz płytek (10 mm × 15 mm × 0.5 mm, 10 mm × 15 mm × 1 mm) (Rys. 8). Budowa miedzianej formy zapewnia dobre uszczelnienie oraz kontakt z płytą chłodzącą podczas wytwarzania amorficznych próbek (Rys. 9). Dzięki odpowiedniemu doborowi masy stopu oraz ciśnień pomiędzy komorą roboczą a zbiornikiem pompy PO2 możliwe jest również wytworzenie cienkościennych amorficznych

ficznych rurek [14-16]. Metody otrzymywania prętów oraz rurek zostały schematycznie przedstawione na Rys. 10.

Opis urządzenia do wytwarzania masywnych stopów amorficznych został szeroko omówiony m.in. w pracach [1], [12], [17] i [18].

Podsumowanie

W pracy przedstawiono metody pozwalające na uzyskanie masywnych materiałów amorficznych oraz materiałów amorficznych w postaci taśm. Nie wyczerpują one oczywiście wszystkich możliwości związanych z procesami technologii wytwarzania materiałów. Przez ostatnie kilkanaście lat w jednostkach naukowych oraz laboratoriach największych koncernów przemysłowych, opracowano wiele metod umożliwiających otrzymywanie materiałów amorficznych. Jednak stopy wytwarzane opisanymi metodami znajdują szerokie zainteresowanie w inżynierii materiałowej i przemyśle, ze względu na ogromne możliwości produkcji nowoczesnych materiałów o unikalnych właściwościach fizycznych. Zastosowanie metod szybkiego chłodzenia pozwala na uzyskanie materiałów o właściwościach mechanicznych i korozyjnych odmiennych od materiałów o strukturze polikrystalicznej.

Literatura

- [1] P. Pawlik, *Rola składu chemicznego i procesu wytwarzania w kształtowaniu właściwości magnetycznych masywnych amorficznych i nanokrystalicznych stopów żelaza*, Prace Naukowe, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Politechnika Częstochowska, Monografie nr 12, Częstochowa 2011.
- [2] J. Filipecki, *Zjawiska elektronowe w żelazo-niklowych stopach o strukturze amorficznej i polikrystalicznej*, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie, Częstochowa 1983.
- [3] J. Filipecki, *Relaksacje strukturalne i krystalizacja w szklach metalicznych Fe_{78-x}CoxSi₉B₁₃*, Wydawnictwo Naukowe WSP, Częstochowa 2004
- [4] Z.P. Lu, C.T. Liu, J.R. Thompson, W.D. Porter, *Structural Amorphous Steels*, Rev. Letter. Vol., 92 (2004) (245503-1)-(245503-4).
- [5] K. Jones, *Rapid solidification of metals and alloys*, The Institution of Metallurgists, Monograph No. 8, Sheffield, 1982.
- [6] H. Lachowicz, *Magnetyki amorficzne. Metody wytwarzania, właściwości, zastosowanie techniczne*, Materiały I Krajowego Seminarium na temat Magnetycznych Materiałów Amorficznych, Instytut Fizyki PAN, Warszawa 1983.
- [7] C. Suryanarayana, *Rapid Solidification*, Mater. Sci. Tech. 15 (1991) 57-110.
- [8] M. Leonowicz, *Nanokrystaliczne materiały magnetycznie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Fundacja „Książka Naukowo-Techniczna”, Warszawa 1998.
- [9] M. Leonowicz, *Nowoczesne materiały magnetycznie twarde. Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996.
- [10] S. Kavesh, *Metallic Glasses*, eds. J.J. Gilman, H.J. Leamy, The American Society for Materials, Metals Park, Ohio 1976.
- [11] J.H. Vincent, H.A. Davies. J.G. Herbertson, *Proceedings of Fall Meeting of TMS-AIME*, Pittsburgh, Pennsylvania, 1980, 103-116.

- [12] P. Pawlik, *Metoda suction-casting wytwarzania materiałów amorficznych, Struktura i właściwości materiałów funkcjonalnych*, Monografia nr 3, pod red K. Dzilińskiego, Częstochowa 2009.
- [13] Y. Yokoyama, K. Fukaura, H. Sunada, K. Takagi, K. Kikuchi, *Development of multipurpose arc-casting furnace*, *Materia Japan* 3 (2000) 275-277.
- [14] Y. Yokoyama, K. Fukaura, A. Inoue, *Cast structure and mechanical properties of Zr-Cu-Ni-Al bulk glassy alloys*, *Intermetallics* 10 (2002) 1113-1124.
- [15] P. Pawlik, H.A. Davies, *Glass formability of Fe-Co-Pr-Dy-Zr-B alloys and magnetic properties following devitrification*, *Scripta Materialia*, 49 (2003) 755-760.
- [16] P. Pawlik, H.A. Davies, *The bulk glass forming abilities and mechanical and magnetic properties of Fe-Co-Zr-Mo-W-B alloys*, *J. Non-Cryst. Solids.*, 329 (2003) 17-21.
- [17] P. Pawlik, H.A. Davies, M.R.J. Gibbs, *Magnetic properties and glass formability of Fe₆₁Co₁₀Zr₅W₄B₂₀ bulk metallic glassy alloy*, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 2775-2777.
- [18] P. Pawlik, M. Nabiałek, E. Żak, J. Zbrozczyk, J.J. Wysocki, J. Olszewski, K. Pawlik, *Processing of bulk amorphous alloys by suction-casting method*, *Archiwum nauki o materiałach*, 25 (2004) 177-184.
- [19] J.J. Wysocki, P. Pawlik, *Nowe technologie wytwarzania materiałów magnetycznych*, *Hutnik-Wiadomości Hutnicze*, 73 (2006) 280-284.