



Masywne szkła metaliczne na osnowie magnezu

D. Cichocki^a, M. Spilka^b, M. Bonek^c

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
Studenckie Koło Naukowe Laserowej Obróbki Powierzchniowej
email: cichyrem@wp.pl

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

^c Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: mirosław.bonek@polsl.pl

Streszczenie: Artykuł przedstawia zagadnienia związane z masywnymi szklami metalicznymi (bulk metallic glass BMG), ich własności, jedną z możliwych metod otrzymywania oraz zastosowanie. Szkło metaliczne nie jest szkłem, z którym mamy do czynienia, na co dzień. Jest to stop metalu. Ta nazwa została mu nadana ze względu na to, że ma taką samą budowę wewnętrzną jak szkło. Ta budowa to struktura amorficzna, co oznacza, że jej atomy są całkowicie przypadkowo rozmieszczone. Poprawia to własności szkła metalicznego. To, czym dodatkowo różni się ten materiał od zwykłego szkła jest jego plastyczność i nieprzepuszczalność światła. Przedstawiono początki badań na szklami metalicznymi, porównanie ich z innymi materiałami konstrukcyjnymi i pokazano przykład otrzymywania masywnych szkieł metalicznych na drodze syntezy.

Abstract: The article presents problems associated with bulk metallic glass, their properties, one possible approach to obtaining and application. Metallic glass is not glass, with which we deal, every day. This is a metal alloy. This name was given to it because it has the same internal structure as glass. This structure is amorphous structure, which means that its atoms are completely randomly distributed. This improves the properties of metallic glass. Difference between this material and ordinary glass is its plasticity and impermeability of light. Presented research on the origins of metallic glasses, compare them with other construction materials and shows an example for obtaining bulk metallic glass by fusion.

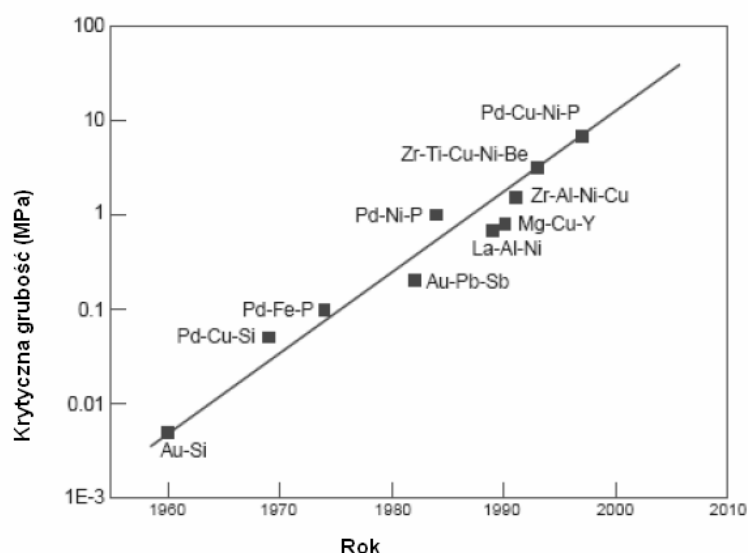
Słowa kluczowe: szkła metaliczne, stopy Mg, zdolność zeszklenia (GFA)

1. Wstęp

Zarówno szkła metaliczne, jak i kompozyty z amorficzną osnową mogą być wykorzystywane jako materiały konstrukcyjne. Stopy na osnowie Al mogą zastępować tytan – są równie lekkie i tańsze. Amorficzne stopy na osnowie Fe, Al, Ti i Mg mogą być stosowane w samolotach i napędach rakietowych, a także jako elementy pojazdów odporne na korozję. Masywne szkła metaliczne wykazują szczególnie atrakcyjne właściwości mechaniczne takie jak wysoka odporność na pękanie i duża granica plastyczności (do 2%). Jest to jeden z powodów, dla czego zostały ostatnio szeroko zbadane. Szkła metaliczne oparte na magnezie wywołują szczególne zainteresowanie, ponieważ dają możliwość otrzymywania nowych lekkich stopów do zastosowań konstrukcyjnych. Poświęcono wiele wysiłku w celu otrzymania magnezowych szkieł metalicznych. Większość badań skupiła się na składzie $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ lub $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ i różnych dodatkowych uzupełniających pierwiastkach takich jak Al, Pd, Ag, Ni lub Zn. [1,2,3]

Masywne szkła metaliczne – historia i stan obecny

W 1968 roku po raz pierwszy uzyskano amorficzny trójskładnikowy stop Pd – M – Si (M = Ag, Cu, Au) stosując prędkości chłodzenia w trakcie odlewania od $1000^{\circ}C/s$ do $1000^{\circ}C/s$. W niektórych stopach Pd – Cu – Si oraz Pd – Ag – Si udało się poszerzyć temperaturowy zakres istnienia cieczy przechłodzonej (obszar między temperatura krystalizacji i temperaturą zeszklenia). W 1974 roku uzyskano szkło metaliczne o grubości 1mm dla stopów Pd – T – P (T = Ni, Co, Fe). Na początku lat 80. udało się wytworzyć stop $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ o strukturze szkła metalicznego w postaci wlewka o średnicy 5mm. W tym przypadku zastosowano trawienie powierzchniowe oraz cykliczne nagrzewanie i chłodzenie. Prowadzenie procesu w strumieniu tlenku boru doprowadziło do powstania wlewka o krytycznej grubości wynoszącej 1cm. Uważa się, że to było pierwsze masywne szkło metaliczne (bulk metallic glass BMG). Postęp w wytwarzaniu szkieł metalicznych obrazuje rysunek 1.



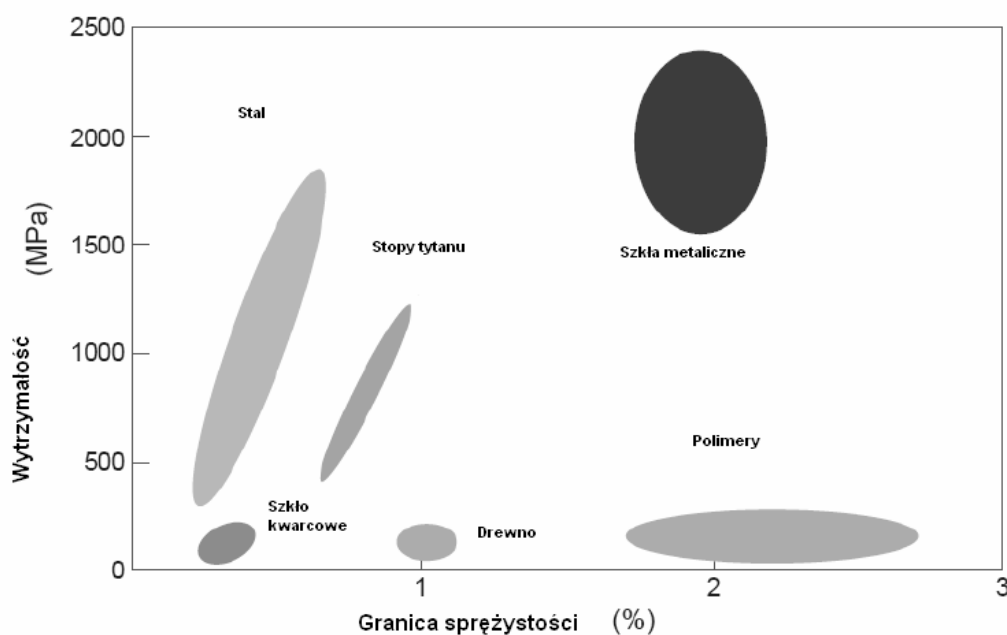
Rysunek 1. Rozwój masywnych szkieł metalicznych przedstawiony jako zmiana krytycznej grubości [1].

Mechanizm zeszklenia oraz porównanie wytrzymałości amorficznych stopów i innych materiałów konstrukcyjnych.

W celu stabilizacji szybko przechłodzonych cieczy metalicznych stopów wieloskładnikowych i ich przejścia w stan stały o strukturze amorficznej przy dużej zdolności zeszklenia GFA powinny być spełnione równocześnie 3 warunki [6].

- stopy wieloskładnikowe o dużej zdolności zeszklenia tworzone są przez co najmniej 3 składniki,
- pomiędzy składnikami tworzącymi stopy o dużej zdolności zeszklenia występuje co najmniej 12% różnica promieni atomowych,
- stopy te cechują się ujemnym ciepłem mieszania składników [4].

W porównaniu do stali i stopów tytanu szkła metaliczne mają większy moduł Younga przy podobnej gęstości. Szkła cechują się większą granicą plastyczności przy rozciąganiu, większą odpornością na kruche pęknięcia. Zależność wytrzymałości i granicy plastyczności przedstawiono na rysunku 2. Materiał ma zdolność powrotu do poprzedniego kształtu, nawet jeśli poddawany był działaniu znacznych naprężeń. Ta zdolność zwana pamięcią kształtu może być przydatna przy konstruowaniu np. sprzętu sportowego [1].



Rysunek 2. Porównanie wytrzymałości amorficznych stopów i innych materiałów konstrukcyjnych [1].

Własności i zastosowanie

Szkła metaliczne cechują się własnościami różnymi od kryształów metali, nie wykazując wszystkich cech dla nich charakterystycznych. Słabe przewodnictwo cieplne tych materiałów utrudnia osiągnięcie wymaganych szybkości chłodzenia, które mogą być uzyskane jedynie dla odlewów o małych grubościach. Ten fakt uniemożliwiał zastosowanie szkieł metalicznych jako materiałów konstrukcyjnych. Początkowo szkła metaliczne były stosowane jako materiał

na powłoki ochronne. Powłoki o strukturze szkieł metalicznych są twarde, gładkie i odporne na ścieranie. Ich twardość jest o 10-20% większa niż powłok chromowanych. Współczynnik rozszerzalności cieplnej, podobny jak dla stali, powoduje znaczą odporność na termiczne obciążenia cykliczne. Szkła metaliczne znalazły liczne zastosowania praktyczne:

- bardzo cienkie taśmy magnetyczne miękkie,
- taśmy do lutowania,
- ostrza do golenia,
- włókna do zbrojenia specjalnych materiałów kompozytowych,
- ekrany izolujące pole elektromagnetyczne,
- sport (rakietki tenisowe, kije golfowe),
- medycyna (produkcja narzędzi chirurgicznych),
- rdzenie transformatorów,
- głowice magnetyczne,
- wzmocnienia zbiorników ciśnieniowych,
- folia łącząca elementy stalowe i stopy niklu w wymiennikach ciepła, bateriach Ni-Cd, rozrusznikach serca [1,5].

Masywne szkła metaliczne na osnowie magnezu

Synteza nowych, opartych na Mg masywnych szkieł metalicznych o wysokiej zdolności zeszklenia

W ostatnim czasie szkła oparte na składzie $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ zostały szczegółowo opracowane i przetestowane i wykazują wysoką zdolność zeszklenia (GFA). Pośród lantanowców dodatek gadolinu wydawał się powodować najwyższą zdolność zeszklenia. Skutek dodania mieszanych związków Y-Gd został przebadany potwierdzając, że związki gadolinu posiadają wyższą zdolność zeszklenia (GFA) niż związki itru. Pomimo tego, wzór związku szkieł metalicznych opartego na Gd-Mg nie został zoptymalizowany. W obecnym dociekaniu, formuła $Mg_xCu_yGd_z$ jest optymalizowana a następnie, na bazie otrzymanego wzoru analizowane są skutki zastąpienia gadolinu itrem [5,6].

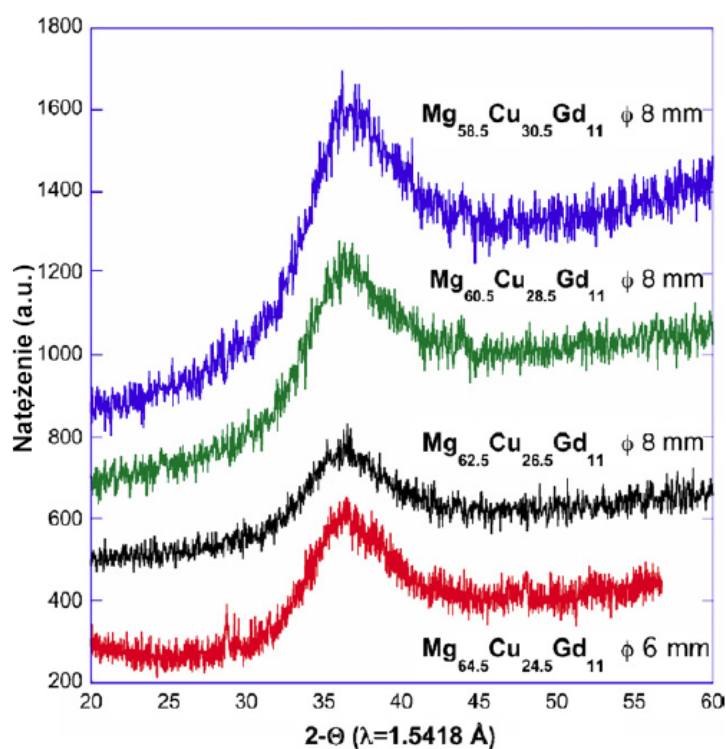
Szkła metaliczne otrzymane na drodze syntezy w układzie $Mg_xCu_yGd_z$ w stożkowej miedzianej formie odlewniczej. Jako materiał wejściowy zostały użyte pierwiastki o czystości wyższej niż 99,9%. Cu-Gd lub Cu-Gd-Y zostały stopione, jako stopy pośrednie przed ponownym przetopieniem wraz z Mg, aby uzyskać stop przejściowy. Szkła zostały przygotowane przy użyciu miedzianej formy odlewniczej o stożkowym kształcie, której średnica wynosiła od 4 do 12mm. Stopień amorficzności został zbadany metodą rentgenografii strukturalnej (XRD). Stabilność termiczna szkła została przebadana przez różnicową mikrokalorymetrię skaningową (Netzsch DSC 404S). Analizy przeprowadzono przy współczynniku podgrzewania 10K/min. Po każdej serii kolejna przeprowadzana była, aby oszacować poziom odniesienia. Podczas analizy DSC zostały zmierzone charakterystyczne temperatury: T_g (temperatura przemiany szkła), T_x (początek krystalizacji), T_m (początek topienia) i T_i (koniec topienia) Parametry termiczne $T_{rg}=T_g/T_m$ i $\gamma = T_x/(T_g+T_i)$ zostały wyliczone z tych danych. Dążono do optymalizacji składu chemicznego. Składy Mg, Cu i Gd zostały przebadane w zakresie $59 \leq \text{przy \% Mg} \leq 65,5$, $24,5 \leq \text{\% Cu} \leq 31$ i $9 \leq \text{\% Gd} \leq 11$. Tablica 1 przedstawia zbadane składki i wyniki pomiarów DSC. Rysunek 3 przedstawia modele XRD wzięte z przekroju poprzecznego stożka na różnych średnicach dla różnych

składów, potwierdzające amorficzną strukturę stopów w stanie surowym. Podczas gdy rysunek 4 pokazuje odpowiednie wyniki DSC. Związki $Mg_{62.5}Cu_{26.5}Gd_{11}$, $Mg_{60.5}Cu_{26.5}Gd_{11}$ i $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$ pokazują pełny stop amorficzny przy rentgenografii strukturalnej do 9mm. Związek $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$ wykazuje jednakże wyższą T_g i dużą ΔT [7,8,9,10].

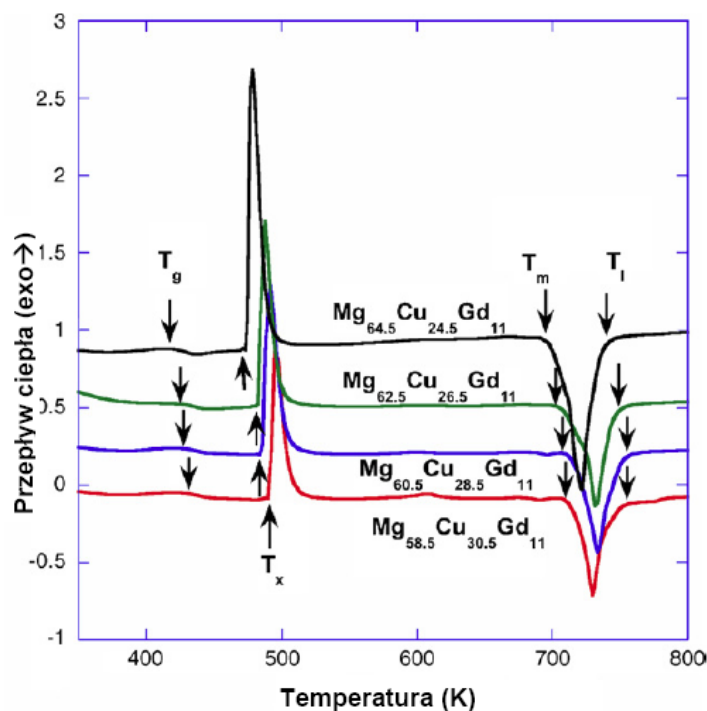
Tablica 1. Zmierzone parametry termiczne (T_g , T_x , T_m , T_i) i przeliczone parametry $T_{rg}=T_g/T_m$ i $\gamma = T_x/(T_g+T_i)$ dla stopu $Mg_xCu_yGd_z$ [7].

At% Mg	At% Cu	At% Gd	T_g (K)	T_x (K)	ΔT (K)	T_m (K)	T_i (K)	ΔT_m (K)	T_{rg}	γ	Dc (mm)
65.5	25.5	9	411	457	46	678	741	63	0,6062	0,3967	6
63.5	27.5	9	425	469	44	709	773	64	0,5994	0,3915	4
61.5	29.5	9	433	472	39	713	785	72	0,6073	0,3875	4
65	25	10	413	473	60	695	739	44	0,5914	0,4106	7
63	27	10	418	481	63	703	755	52	0,5946	0,4101	4
61	29	10	420	480	60	711	762	51	0,5932	0,4064	4
59	31	10	424	482	58	705	769	64	0,5963	0,4064	4
64.5	24.5	11	413	472	59	695	739	44	0,5942	0,4097	6
62.5	26.5	11	427	483	56	705	748	43	0,6057	0,4111	9
60.5	28.5	11	425	485	60	711	755	44	0,5977	0,4110	8
58.5	30.5	11	427	490	63	709	753	44	0,6023	0,4153	8

Zmierzono przy 10K/min. Stopy o wyższej średnicy krytycznej(Dc) zostały zaznaczone.



Rysunek 3. Wyniki rentgenografii strukturalnej stopów szkła metalicznego $Mg_xCu_yGd_z$ osiągnięte w różnych sekcjach próbek stożka [7].



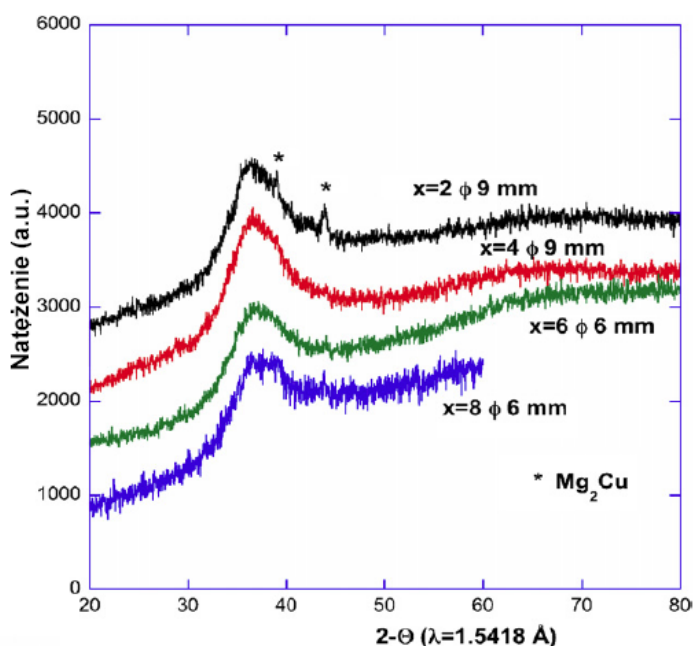
Rysunek 4. Pomiary DSC stopów szkła metalicznego $Mg_xCu_yGd_z$ przy 10K/min [7].

Następnie próbowano zastąpić Gd przez Y rozpoczynając od związku wykazującego szczególnie wysoką GFA i najwyższą T_g czyli $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$. Opracowano wiele próbek w systemie $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11-x}Y_x$. Tabela 2 pokazuje przebadane związki i wyniki pomiarów DSC. Rysunek 5 przedstawia modele XRD uzyskane z przekroju poprzecznego stożka na różnych średnicach dla różnych składów, potwierdzające amorficzną strukturę stopów w stanie surowym. Natomiast rysunek 5 ukazuje odpowiednie wyniki DSC w niezmiennych warunkach podgrzewania. Wyniki z tej analizy dowodzą, że $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_7Y_4$ jest najkorzystniejszym związkiem, ponieważ próbka o średnicy 9mm jest amorficzna i wykazuje ΔT 64K, z najwyższą temperaturą krystalizacji (498K) [8,2].

Tablica 2. Zmierzone parametry termiczne (T_g , T_x , T_m , T_i) i przeliczone parametry $T_{rg} = T_g/T_m$ i $\gamma = T_x/(T_g + T_i)$ dla stopu $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11-x}Y_x$ [7].

At% Mg	At% Cu	At% Gd	At% Y	T_g (K)	T_x (K)	ΔT (K)	T_m (K)	T_i (K)	ΔT_m (K)	T_{rg}	γ	Dc (mm)
58.5	30.5	11		427	490	63	709	753	44	0,6023	0,4145	8
58.5	30.5	9	2	425	494	69	712	756	44	0,5969	0,4183	9
58.5	30.5	7	4	434	498	64	719	761	42	0,6036	0,4167	9
58.5	30.5	5	6	425	493	68	723	763	40	0,5878	0,4150	7
58.5	30.5	3	8	434	499	65	729	769	40	0,5953	0,4148	6
58.5	30.5	1	10	429	498	69	735	782	47	0,5837	0,4112	6

Zmierzone przy 10K/min. Stopy Rysunek wyżej średnicy krytycznej(Dc) zostały zaznaczone.



Rysunek 5. Wyniki rentgenografii strukturalnej stopów $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11-x}Y_x$ BMG osiągnięte w różnych sekcjach próbek stożka. Gwiazdki wskazują wartości szczytowe Mg_2Cu [7].

W przebadanym przedziale związków, przy podanym poziomie Gd wzrost Cu i spadek zawartości Mg zwiększają krystalizację i temperaturę topienia. Kształt krystalizacji i wartości szczytowe topienia są bardzo ostre sugerując, że występuje tylko jedna krystalizacja. Można zauważyć, że w niektórych próbkach niewielka wtórna wartość szczytowa krystalizacji zachodzi przy 600K. Można wywnioskować, że na podstawie czynnika T_{rg} nie da się przewidzieć zdolności zeszklenia GFA, podczas, gdy czynnik γ okazuje się być trafnym parametrem do przewidywania zdolności zeszklenia, ponieważ wszystkie szkła powstałe przy dużych średnicach są powyżej wartości $\gamma=0.41$ [8,10].

Z przeprowadzonych badań wynika, że związek $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$ wykazuje najlepszą zdolność zeszklenia GFA. Zastąpienie Gd przez Y skutkuje niewielkim wzrostem krystalizacji i temperatury topnienia, ale początek krystalizacji może być trudniejszy do odróżnienia, niż bez itru, sugerując, że prawdopodobnie dwie fazy krystalizują się w tym stadium. Niewielkie wtórne wartości szczytowe krystalizacji pojawiają się także przy temperaturze 600K [2,3,8].

Podsumowanie

Ostatnie lata to intensywne prace nad otrzymaniem amorficznych stopów metali w postaci masywnej. Stopy te wykazują wyższe własności wytrzymałościowe, większą odporność na ścieranie, większą odporność na korozję, wyższe własności wytrzymałościowe w wysokich temperaturach. Zakres zastosowania masywnych szkieł metalicznych to głównie obszary wykorzystujące własności magnetyczne np. głowice magnetyczne, rdzenie transformatorów, własności fizyczne i mechaniczne np. rury, ostrza, sprzęt sportowy. Masywne szkła metaliczne na osnowie magnezu wykazują szczególne zainteresowanie, ponieważ, dzięki nim

istnieje możliwość wytwarzania nowych lekkich stopów na materiały konstrukcyjne. Rozwój masywnych szkieł metalicznych na osnowie magnezu jako materiałów konstrukcyjnych jest obiecujący, udoskonalenia wymaga technologia otrzymywania, a wtedy jeszcze łatwiej będzie można uzyskać unikatowe własności. Jednym z podstawowych problemów jest znalezienie składów chemicznych dla układów wieloskładnikowych, pasujących do znanych reguł empirycznych tworzenia stopów o dużej zdolności do amorfizacji.

LITERATURA

1. M.Telford : The case of bulk metallic glass. *Materialstoday* March 2004, Elsevier Ltd
2. W. Liu, W.L. Johnson, *J. Mater. Res.* 11 (1996)
3. S. Linderoth, N.H. Pryds, M. Ohnuma, A.S. Pedersen, M. Eldrup, N Nishiyama, A. Inoue, *Materials. Science. Engineering.* 2001
4. Leszek A.Dobrzański: *Metaloznawstwo opisowe stopów metali nieżelaznych.* Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008
5. Leszek A.Dobrzański: *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe.* WNT, Warszawa 2006.
6. H. Men, D.H. Kim, *J. Mater. Res.* 18 (2003)
7. X.K. Xi, R.J. Wang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, *J. Non-Cryst Sol.* 344 (2004)
8. Jean-Louis Soubeyroux, Sylvain Puech, Jean-Jacques Blandin : *Synthesis of new Mg-based bulk metallic glasses with high glass forming ability.* *Materials Science and Engineering,* February 2007.
9. X.K. Xi, R.J. Wang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, *J. Non-Cryst Sol.* 344 (2004)
10. Z.P. Lu, C.T. Liu, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003)