

# AMORFNI MATERIJALI

Ivan Kokanović

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet

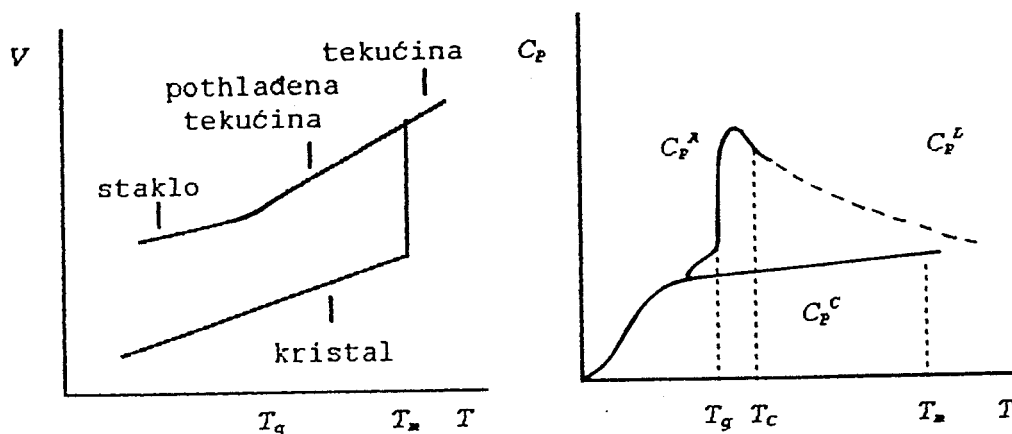
Kroz mnoga desetljeća u fizici čvrstog stanja su istraživanja bila usmjerena na proučavanje kristalnih sistema.

1960. godine Duwez i suradnici [1] su proizveli ultrabrzim kaljenjem iz taljevine amorfnu Au-Si metalnu slitinu čime su počela istraživanja u novom području znanstvenog i tehnološkog interesa, amorfnim metalima.

Amorfni metali su topološki neuređeni sistemi koji ne pokazuju prisustvo dugodosežnog uređenja periodične kristalne rešetke. Karakterizira ih uređenje kratkog doseg na udaljenostima nanometra. Zato se često nazivaju "metalnim staklima" ili nekristaliničnim slitinama.

## Staklasti prelaz

Dovoljno velike brzine hlađenja sprečavaju kristalizaciju tekuće faze tako da se zamrzne atomska konfiguracija koja postoji u tekućoj fazi. U procesu ostakljivanja volumen kontinuirano pada pri spuštanju temperature (slika 1). Kod temperature staklastog prelaza  $T_g$  nagib krivulje se mijenja kada pothlađena tekućina prelazi u staklo. Specifični toplinski kapacitet  $C_p$  skokovito pada kod temperature  $T_g$ , koja se iz tog razloga definira kao točka

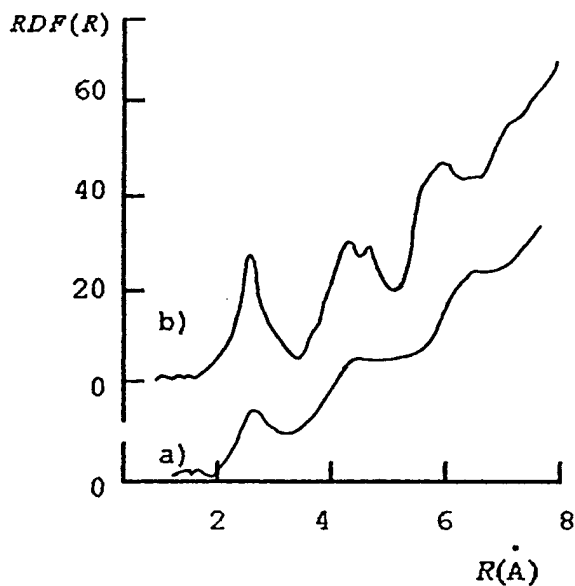
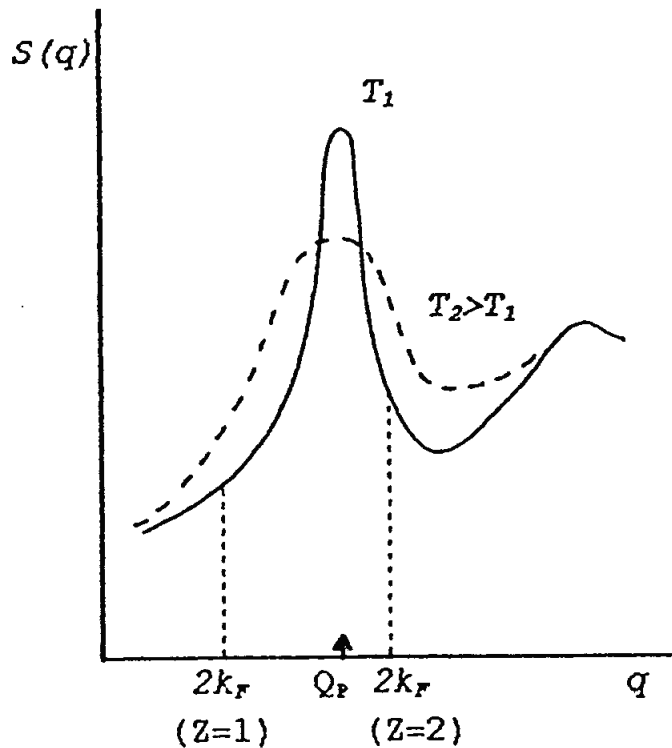


infleksije krivulje  $C_p(T)$  (slika 1).

Slika 1. Promjena volumena i promjena specifičnog toplinskog kapaciteta u slučaju kristalizacije i ostakljivanja

Formiranje stakla odvija se lako u nekim nemetalnim materijalima kao što su silikati i polimeri. Priroda kemijskih veza u ovim materijalima ograničava brzinu kojom atomi i molekuli mijenjaju svoj položaj u tekućoj fazi tako da se ostakljivanje odvija pri malim brzinama hlađenja ( $10^{-2} \text{ Ks}^{-1}$ ). U metalnim taljevinama preraspodjele atoma se odvijaju brzo tako da za proizvodnju metalnog stakla treba biti velika brzina hlađenja. Pri brzinama hlađenja većim od  $10^5 \text{ Ks}^{-1}$  staklasti metal zadržava amorfnu strukturu u kojoj su atomi gusto pakovani s uređenjem kratkog doseg većim nego u tekućoj fazi.

Strukturna ispitivanja metalnih stakala se vrše jednom od tehnika difrakcije x-zraka, elektrona, neutrona. Difraktogrami su u obliku niza vrhova različite širine i visine zbog neuređene strukture (slika 2).



Slika 2 Strukturni faktor metalnih stakala

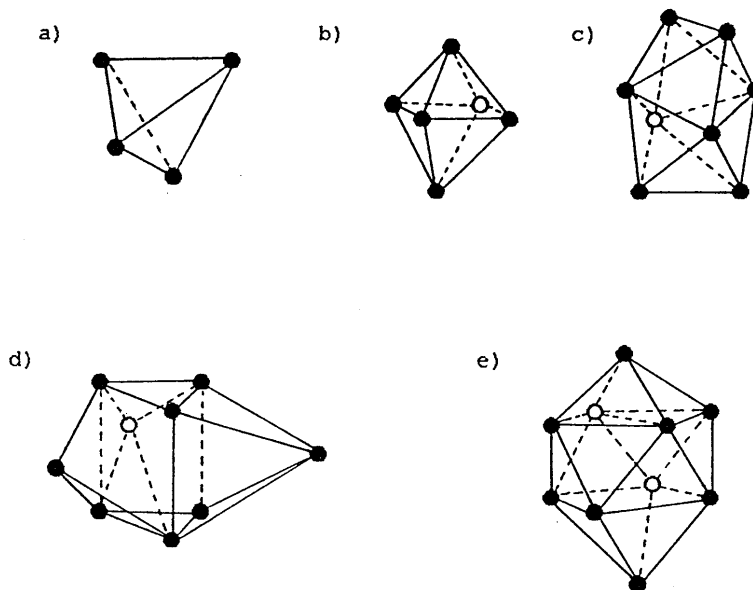
Slika 3 Funkcija radijalne distribucije za

- a) tekući metal
- b) metalno staklo

Informacije o strukturi u realnom prostoru sadržane su u funkciji radijalne distribucije,  $RDF(r)$ , koja se definira kao prosječan broj atoma na udaljenosti od  $r$  do  $r+dr$  od atoma proizvoljno odabranog kao ishodište.

Analize funkcije radijalne distribucije RDF(r) [2] dobivene mjerenjem intenziteta refleksije rendgenske difrakcije u različitim amorfnim slitinama pokazuju relativno intenzivan prvi maksimum, te široki drugi maksimum sastavljen od dviju komponenata koji upućuje na uređenje kratkog doseg (slika 3).

Strukturu amorfnih metalnih sistema možemo danas uspješno opisati strukturnim modelima [2, 3,4]: mikrokristaliničan model [2] i Bernalov model gustog nasumičnog pakovanja krutih sfera [3]. Mikrokristaliničan model pretpostavlja postojanje diskretnih visoko uređenih područja reda-veličine nanometra, čija je atomska konfiguracija identična malom dijelu trodimenzionalnog kristala. Mikrokristaliti su orijentirani nasumično, bez korelacije, pa ne postoji uređenje dugog doseg. Ovaj model nije bio u mogućnosti opisati sve eksperimentalne rezultate pa se pošlo od strukture tekućine iz koje se kaljenjem dobiva metalno staklo. Tako je prihvaćen Bernalov model gustog nasumičnog pakovanja krutih sfera. Bernal je predložio model u kome se atomi tretiraju kao krute sfere, a njihova lokalna struktura se određuje uz ograničenja postavljena na popunjavanje prostora. Pakovanje je takvo da su preostale šupljine manje od volumena sfere. Ovakva struktura ima nekoliko postotaka manju gustoću od kristalnog gustog pakovanja. Bernal je šupljine klasificirao u pet tipova poliedara. Kod konstrukcije modela dozvoljena je mogućnost distorzije rubova poliedara za 20 %. Bernalove šupljine su prikazane na slici 4. Kvalitativnu usporedbu Bernalova modela napravio je Cargill na amorfnoj slitini  $Ni_{76}P_{24}$ . Slaganje se pokazalo dobrim i u mnogim drugim slučajevima te je Bernalov model prihvaćen kao najbolji model strukture metalnih stakala.



Slika 4. Bernalove šupljine

- a) a) tetraedarska
- b) b) oktaedarska
- c) c) dodekaedarska
- d) d) trostrana prizma
- e) e) Arhimedova antiprizma

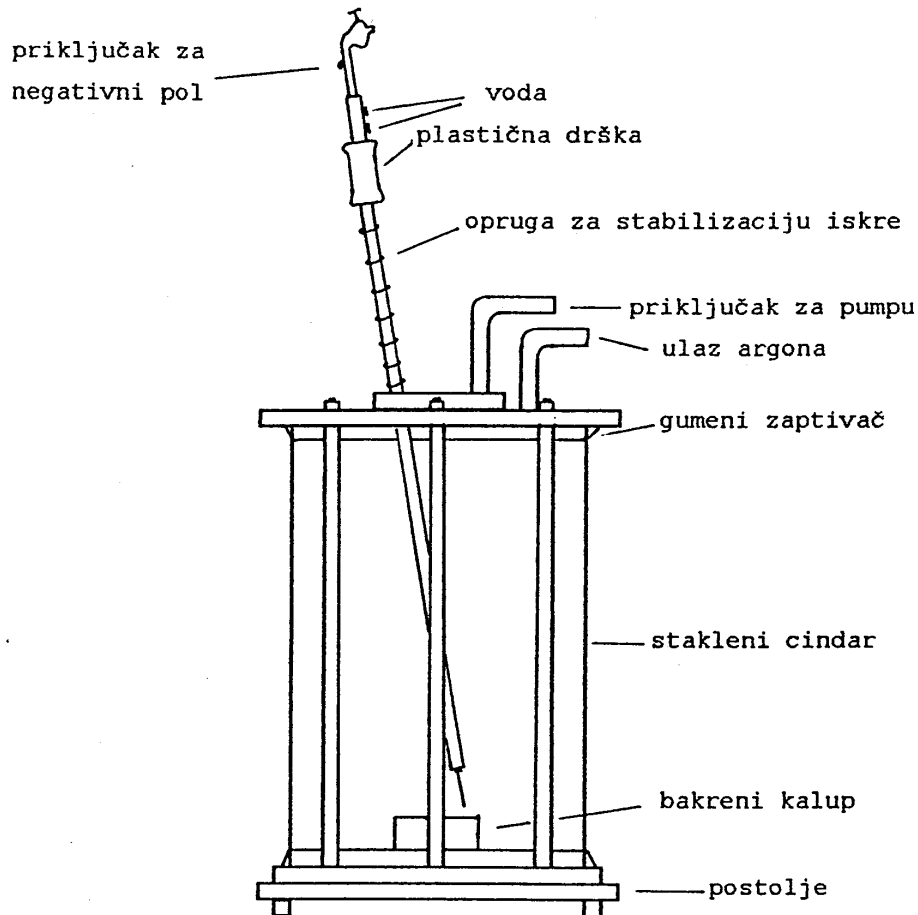
### Tehnike proizvodnje metalnih stakala

Metalna stakla mogu se proizvesti na različite načine: katodnim prskanjem, evaporacijom, bombardiranjem kristaliničnih materijala visoko energetskim ionima,

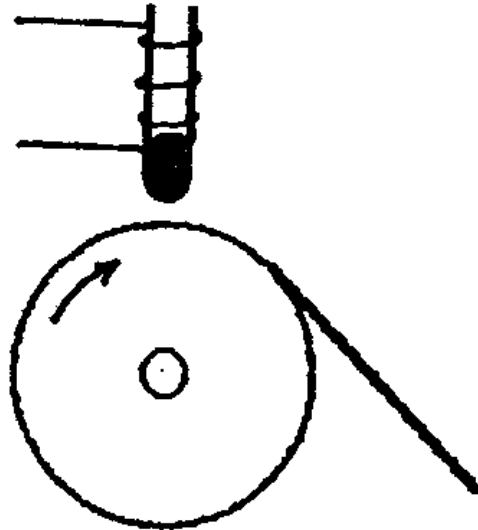
depozicijom iz kemijske otopine ili elektrolita, hidriranjem kristaliničnih metala, ultrabrzim kaljenjem iz tekuće ili plinovite faze [1].

Tehnika dobivanja metalnih stakala ultrabrzim kaljenjem iz tekuće faze je najstarija, ali danas i najprihvatljivija tehnika proizvodnje stakala. Vremenom su razvijene različite varijante ove tehnike u smislu postizanja što veće efikasnosti i što većih brzina hlađenja.

Polazna slitina za proizvodnju amorfnih uzoraka priprema se u argonskoj peći (slika 5). Komponente se stavljaju u bakreni kalup koji se smješta unutar staklenog cilindra. Cilindar se ispumpa, a zatim se u njega upušta čisti argon čime se postiže inertna atmosfera. Komponente se tale električnim lukom, a hlađenjem se dobiva kristalinična slitina koja se zatim smješta u kvarcnu cijevčicu koja se nalazi unutar zavojnice visoko frekventnog generatora (slika 6). Puštanjem visoko frekventne struje kroz zavojnicu stvara se visoko frekventno magnetsko polje unutar zavojnice koje



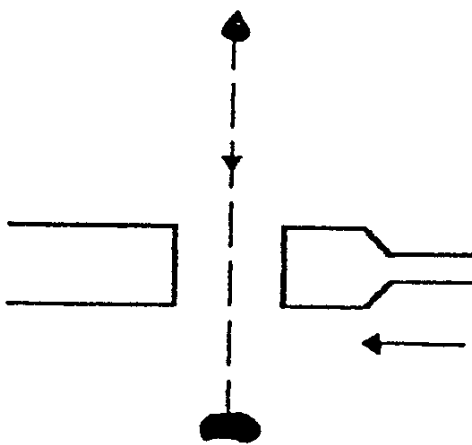
Slika 5 Argonska peć



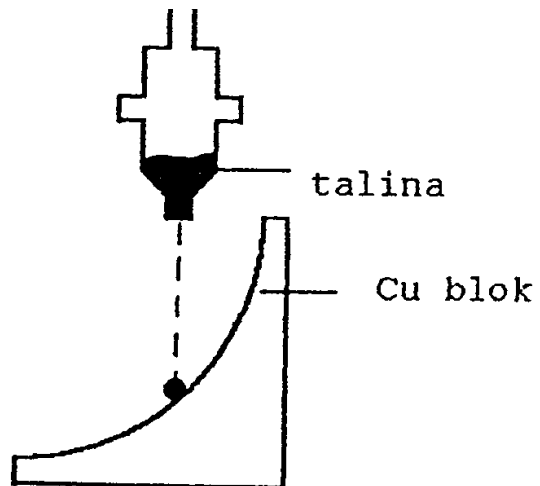
inducira struje unutar slitine koje slitinu zagrijavaju i rastale. Talina se štrca na rotirajući kotač i pri kontaktu mlaza s bakrenom površinom kotača dolazi do zamrzavanja taline. Usljed centrifugalne sile slitina u obliku trake se odvaja od kotača. trake su obično širine 1 - 5 mm i debljine 20-50  $\mu\text{m}$ . Promjena dimenzija se postiže promjenom veličine i oblika otvora na kvarcnoj cijevčici kroz koji se štrca slitina i brzine vrtnje kotača. Cijeli sistem se nalazi u inertoj atmosferi.

Slika 6 Tehnika dobivanja metalnih stakala ultrabrzim kaljenjem iz tekuće faze

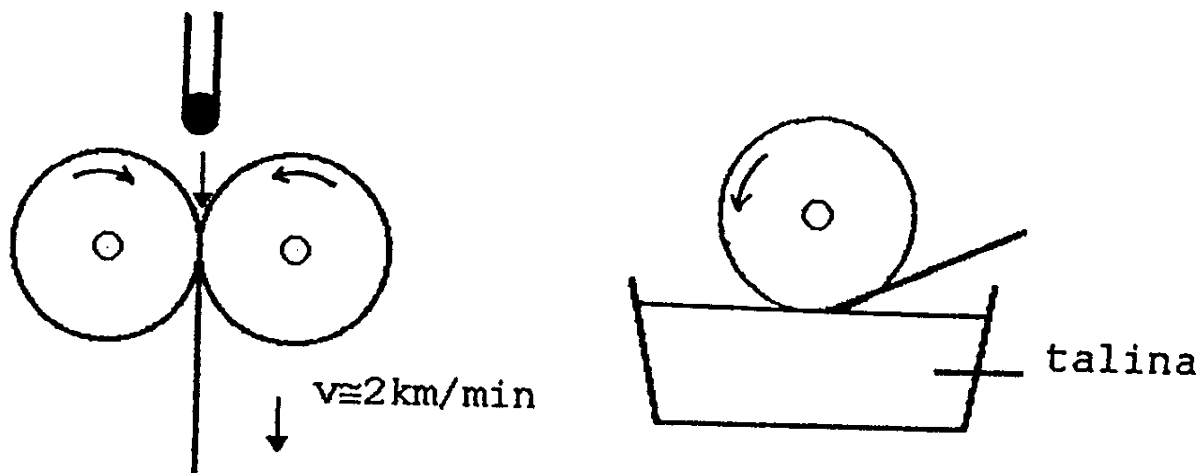
Ostale tehnike prikazane su na slici 7.



Klip i nakovanj tehnika



Pištolj tehnika

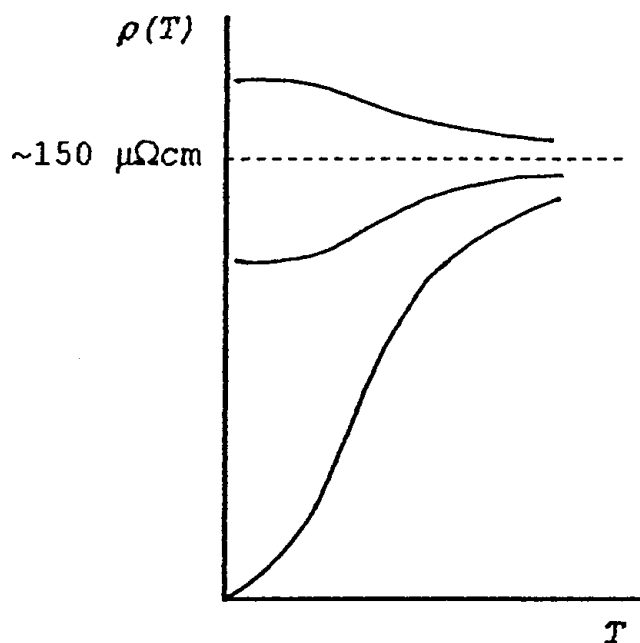


Tehnika izdvajanja iz tekućine

Mlin za brzo kaljenje

Slika 7 Tehnike za proizvodnju amorfnih slitina

Kod klip-nakovanj tehnike kapljica rastaljene slitine se spreša između dviju hladnih, bakrenih ploča, koje se sudaraju velikom brzinom. Kuglica rastaljenog metala, kod Pištolj tehnike, se akcelerira visokim tlakom plinovitog helija do velikih brzina i ispaljuje na hladnu bakrenu podlogu. Kod metode mlina za brzo kaljenje se taljevina ubrizgava u procjep između dvaju rotirajućih valjaka načinjenih od kromirane mjedi, te se dobivaju uzorci u obliku dugih traka glatke površine i jednolikog presjeka. Ovim metodama se mogu proizvesti veća količina uzoraka pogodnog oblika i dimenzija što je od izuzetnog značenja za tehnološku primjenu.



Metalna stakla pokazuju dobra mehanička, električna i magnetska svojstva, čija je kombinacija često tehnološki povoljnija nego u slučaju kristala.

Slika 8 Ponašanje otpornosti metalnih stakala

Većinu amorfnih slitina karakterizira visoki stupanj čvrstoće i tvrdoće te određeni stupanj elastičnosti.

Električna otpornost je visoka, 100-300  $\mu\Omega\text{cm}$  [5]. Dominantan doprinos otporu dolazi od raspršenja na neuređenoj strukturi pa je otpor slabo temperaturno ovisan. Temperaturni koeficijent otpornosti je manji nego kod kristalnih metala, a može biti pozitivan i negativan (slika 8). Neke amorfne slitine pokazuju blagi maksimum u električnom otporu na temperaturama ispod 50 K.

Prvo opažanje supravodljivosti amorfnih metala dali su Buckel i Hilsch kod amornog Bi sa temperaturom supravodljivog prelaza 6 K. Danas su poznata mnoga niskotemperaturna supravodljiva metalna stakla.

Amorfni supravodiči pokazuju vrlo visoka gornja kritična magnetska polja.

Amorfne slitine koje sadrže krom vrlo su otporne na koroziju u dinamičkim i u statičkim uvjetima pa upućuju na mogućnost korištenja kao zaštite od korozije konvencionalnih metala.

Tanki filmovi metalnih stakala pokazali su se pogodnim za primjenu u magnetskim memorijama kompjutera.

Meki feromagnetizam, visoka magnetizacija saturacije, (1,7 T), visoka električna otpornost i čvrstoća odlične su karakteristike materijala za transformatorske jezgre. Upotrebom amornog FeSi gubici zbog vrtložnih struja se smanjuju i do pet puta, a riješen je i problem rada transformatora na visokim frekvencijama.

Neke amorfne slitine zbog svoje velike žilavosti kombinirane s visokom elastičnošću i čvrstoćom koriste se u proizvodnji automobilskih guma kao niti koje pojačavaju gumu, transmisione remene te cijevi podvrgnute visokom tlaku i koroziji.

Pored svih praktičnih primjena amorfni materijali imaju izuzetan značaj u razmatranju problema čisto fundamentalnog karaktera.

#### Literatura:

- [1] W. Klement Jr., R. H. Willens, P. Duwez, Nature, 187 (1960) 809.
- [2] G. S. Cargill III, Solid State Physics Series, Vol. 30. (1975) 227
- [3] J. D. Bernal, Nature, 185 (1960) 68.
- [4] D. E. Polk, Act. Metall. 20 (1972) 485.
- [5] J. H. Mooij Phys.Stat. Sol. (a) 17 (1973) 521.