Metalna stakla

Lukač, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:078480

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO - MATEMATIČKI FAKULTET

MATEMATIČKI ODSJEK

Josip Lukač

METALNA STAKLA

Diplomski rad

Voditelj rada:

prof.dr.sc Krešo Zadro

Zagreb, srpanj 2014.

Ovaj diplomski rad obranjen je dana _____ pred ispitnim povjerenstvom u sastavu:

1. _____, predsjednik
2. _____, član
3. _____, član

Povjerenstvo je rad ocjenilo ocjenom _____

Potpisi članova povjerenstva:

1. _____
2. _____
3. _____

"Svi naši snovi se mogu ostvariti, ako ih imamo hrabrosti slijediti."

Walt Disney

Sadržaj

Sadržaj iv
Uvod 1
Poglavlje 1: Metalna stakla kroz povijest 2
1.1 Povijesni pregled 2
1.2 Napredni materijali 5
Poglavlje 2: Metalna stakla 6
2.1 Uvod 6
2.2 Razlika između kristala i stakla 8
2.3 Razlike između amorfnih slitina i metalnih stakala 10
2.4 Koncept oblikovanja stakla 10
2.5 Termodinamika i kinetika oblikovanja stakla 14
2.5.1 Termodinamička stabilnost 15
2.5.2 Kinetika oblikovanja stakla 16
Poglavlje 3: Tehnike proizvodnje metalnih stakala 19
3.1 Metoda kaljenja iz čvrste ili tekuće faze 20
3.2 Tehnika ultrabrzog kaljenja iz tekuće faze 21
3.2.1. Klip-nakovanj tehnika i pištolj tehnika 21
3.2.2 Metoda kaljenja iz vode 21
3.3 Bakreni kalup za lijevanje 23
3.4 Depozicija iz plinovite faze 25
3.5 Intenzivno mljevenje i drobljenje kugličnim mlinom 25
3.6 Amorfizacija čvrstog stanja 26
3.6.1 Mehanički inducirana amorfizacija 27
3.6.2 Ekstremna plastična deformacija 27
3.7 Miješanje ionskim snopom 28
Poglavlje 4: Fizikalna svojstva metalnih stakala 29
4.1 Gustoća 29
4.2 Toplinsko širenje 34

4.3 Difuzija 37
4.4 Električna otpornost 40
4.5 Viskoznost 43
Poglavlje 5: Primjena metalnih stakala 46
5.1 Specijalne karakteristike metalnih stakala 46
5.2 Strukturne primjene 48
5.2.1 Sportska dobra 48
5.2.2 Preciznost zupčanika 49
5.2.3 Motori 51
5.2.4 Automobilske opruge 53
5.2.5 Dijafragme za tlačne senzore 54
5.2.6 Cijevi za Koriolisov mjerač protoka 55
5.2.7 Optički zrcalni uređaji 57
5.2.8 Dijelovi aviona 57
5.3 Kemijske primjene 58
5.4 Magnetske primjene 59
6.4 Nakit 60
6.5 Biomedicinske primjene 60
Literatura 62
Sažetak 63
Summary 64
Životopis 65

Uvod

Metalna stakla su neuređene guste slagaline kuglica nejednake veličine i imaju neka bolja svojstva nego obični metali. Stakleni materijali imaju amorfnu, nekristalnu strukturu, koja ih čini iznimno čvrstim, ali krhkim. S druge strane, kristalna struktura metala odgovorna je za to što metali na mikrostrukturnoj razini pružaju otpor i pukotinama i stranim tijelima i oštećenjima. Metalna stakla imaju neka bolja svojstva nego obični metali, odnosno odgovarajuće slitine. Odlikuju se većom čvrstoćom i boljom plastičnošću. U odnosu na obične polikristalne metale otporniji su na koroziju i razne kemijske utjecaje. To je zato što su granice kristalnih zrna najaktivnija mjesta u običnom polikristalnom metalu. U metalnom staklu nema kristalnih zrna niti granica među njima, pa zbog toga metalna stakla pokazuju veću otpornost prema različitim kemijskim agensima. Bolja mehanička svojstva metalnog stakla također proizlaze zbog odsustva kristalnih zrna.

Metalna stakla su novi materijali budućnosti. Njihovom je istraživanju pristupio veliki broj znanstvenika širom svijeta. Ovaj diplomski rad će dati pregled o najbitnijim aspektima metalnih stakala. Prvo poglavlje nosi naziv “Metalna stakla kroz povijest”. U njemu će biti govora općenito o metalnim staklima i amorfnim strukturama te o razlici amorfne strukture i metalnih stakala. U drugom poglavlju govorit ćemo o faznim promjenama tijekom procesa oblikovanja stakla. Treće poglavlje donosi načine te tehnike proizvodnje metalnih stakala sa svojim prednostima i nedostatcima. U četvrtom poglavlju ukratko ćemo govoriti o najvažnijim fizikalnim svojstvima metalnih stakala. Peto poglavlje posvećeno je primjenama metalnih stakala u raznim područjima ljudskog djelovanja.

Poglavlje 1: Metalna stakla kroz povijest

1.1 Povijesni pregled

Metalna stakla su zajedno s amorfnim strukturama otkriveni 1960. godine s velikim znanstvenim i tehnološkim zanimanjem. Uspješna istraživanja metalnih stakala tijekom kasnih 80-tih godina prošlog stoljeća potaknula su veliki entuzijazam za daljnje proučavanje ove vrste metalnih materijala. Napredak u proučavanju se vidio u razumijevanju fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava metalnih stakala početkom 90-tih godina. Karakterizacija na atomskoj skali pokazuje oblikovanje usko vezanih atomskih skupina i slabije vezanih zona slobodnog volumena u amorfnom stanju.

Metalna stakla pokazuju ekstremno visoku čvrstoću, blisku teorijskoj čvrstoći krutina u staklenom stanju i plastičnom ponašanju u pothlađenom tekućem stanju. I eksperimentalna istraživanja i teorijske analize otkrivaju transformacijske zone, umjesto dislokacija, kao temeljnu jedinicu za plastičnu deformaciju metalnih stakala. Nadalje, nedavna istraživanja pokazuju da metalna stakla posjeduju zanimljiva fizikalna i mehanička svojstva za primjenu u tehnici te mikrosustavima i nanosustavima.

Staklo je bilo koji materijal koji se može ohladiti iz tekućine u krutinu bez pojave kristalizacije. Većina materijala se kristalizira prilikom hlađenja, organizirajući svoje atome u visoko organiziranu strukturu koja se nazova kristalna rešetka. Međutim, ako se kristalizacija ne pojavi i atomi se postave u gotovo nasumičan raspored, kao konačni oblik dobivamo metalno staklo. Tijekom nekoliko prošlih godina je proizvodnja metalnih stakala postala veoma popularna zbog njihove vrlo velike čvrstoće, elastičnosti i magnetskih svojstava.

Metalna stakla su otkrivena prije otprilike 40 godina kada su se tehnike brzog hlađenja prvi puta primijenile na sustav zlato-silicij. Brzine hlađenja su bile u rasponu od $10^6 - 10^8\ °C/s$ prilikom pretvaranja taline u krutinu. U ovoj tehnici, kapljice taline su izbacivane iz pištolja, napravljenog od ugljikovog dioksida, na ohlađeni bakreni ili

srebrni blok. Ova amorfna struktura je bila nestabilna i mogla se pretvoriti u metastabilnu fazu procesom anihiliranja.

Uz kristalizaciju, jedan od važnih koraka za dobivanje niske kritične brzine hlađenja za metalna stakla omogućen je otkrićem novih sastava kemijskih elemenata. Sposobnost oblikovanja stakla te kombinacija velikih razlika atomske veličine građevnih elemenata su drugi važni termodinamički i kinetički kriteriji da dobivanje metalnih stakala.

Tijekom prošlih nekoliko godina, napravljen je napredak na ovom polju kao rezultat otkrića i razvoja nekoliko familija slitina koje imaju sposobnost oblikovanja stakla. Dok su prethodna metalna stakla općenito bila oblikovana hlađenjem taline brzinom $10^5 - 10^6\ K/s$, nove izvedene slitine traže brzinu hlađenja od samo 1-100 K/s ili manje.

Rad Davida Turnbull-a i njegove grupe [2] u ranim 1960- tim godinama bio je drugi kritični doprinos razvoju metalnih stakala. Njegov rad je ilustrirao sličnosti između metalnih stakala, keramičkih stakala i silikata. Specijalno, Turnbull, Chen [2] i drugi kasniji suradnici su jasno demonstrirali postojanje staklenog prijelaza u staklu zlato-silicij kao i kod stakala paladij-silicij te paladij-bakar-silicij.

Proučavanje metalnih stakala dobilo je svojevrsni skok u ranim 1970- tim godinama kada je Allied Chemical Corporation izvela kontinuirani proces za komercijalnu proizvodnju metalnih staklenih traka i ploča. Tijekom istog perioda, Chen i suradnici su koristeći odljevnu metodu oblikovali štap promjera milimetar od trojne slitine paladij-bakar-silicij na značajno maloj brzini hlađenja od $10^3 K/s$. Sinteza metalnih stakala u oblik debiljne > 1 mm je uspješno postignuta kod slitine $\mathrm{Ni_{40}Pd_{40}P_{20}}$ 1976. godine. [2]

Tijekom kasnih 1980. - tih godina Akihisa Inoune i njegovi suradnici u Sendaiu, Japan [2] , su našli posebnu sposobnost oblikovanja stakla u slitinama lantan-aluminij-nikal i lantan-aluminij-bakar. Postigli su brzinu hlađenja slitine od $100\mathrm{K/s}$ s proizvedenom debljnom metalnog stakla od 1 cm. Njihov rad je otvorio vrata za razvoj drugih klasa metalnih stakala. Nastavljajući se na rad Inouen-a, Peker i Johnson su razvili

familiju metalnih stakala višeg reda temeljenu na višem redu slitina: cink, titan, bakar, nikal i berilij. Postignuta je brzina hlađenja $1\mathrm{K/s}$, a proizvod je bio debljine 5-10 cm. [2]

Od 1988., oblikovanje metalnih stakala se radilo na različitim slitinama koje su se temeljile na bakru, titanu, željezu, neodmiju i praseodmiju. Ali ove slitine općenito imaju mala pothlađena područja i njihove kritične veličine za stakleno oblikovanje su općenito manje od 30 mm.

Godina	**Legura**	**Kritična brzina hlađenja (K/s)**	**Debljina (mm)**	**Tehnika proizvodnje**
1969.	$\mathrm{Pd-Cu-Si}$		1	Brzo kaljenje
1978.	$\mathrm{Pd_{72}Cu_6Si_{16}}$		0.9	Kaljenje iz vode
1981.	$\mathrm{Pd_{78}Cu_6Si_{16}}$	1000	1.5	Ukrućivanje
	$\mathrm{Pd_{77}Cu_6Si_{17}}$	125	0.75	Ukrućivanje
1982.	$\mathrm{Au_{55}Pb_{22.5}Sb_{22.5}}$		1.5	Kaljenje iz tekuće faze
1984.	$\mathrm{Pd_{40}Ni_{40}P_{20}}$	0.17	10	Lijevanje toka
1990.	$\mathrm{La_{55}Al_{25}Ni_{20}}$	87	3	Lijevanje taline
1991.	$\mathrm{Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}}$	93	4	Lijevanje taline
	$\mathrm{Zr_{57}Ti_5Al_{10}C_{20}Ni_8}$		20	Lijevanje
	$\mathrm{Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}}$	1.5	7	Lijevanje
1992.	$\mathrm{Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}}$	93	7	Lijevanje pod visokim tlakom
1993.	$\mathrm{Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}}$	15	16	Kaljenje iz vode
	$\mathrm{La_{55}Al_{25}Ni_{10}Cu_{10}Co_5}$	55	>9	Lijevanje pod visokim tlakom
	$\mathrm{Zr_{41.2}Ti_{3.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}}$	0.9	14	Kaljenje iz vode
1994.	$\mathrm{Nd_{60}Al_{15}Co_{10}Cu_{10}Fe_5}$		>6	Lijevanje
1995.	$\mathrm{Fe_{73}Al_5Ga_2P_{11}C_5B_5}$		1	Lijevanje
1996.	$\mathrm{Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}}$	0.1	40	Kaljenje iz vode
	$\mathrm{Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}}$	15	30	Kaljenje
	$\mathrm{Pd_{40}Ni_{40}P_{20}}$	0.17	25	Kaljenje iz vode
	$\mathrm{Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}}$	12	15	Kaljenje
1997.	$\mathrm{Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}}$	0.1	72	Kaljenje iz vode

Tablica 1.1: Kritična brzina hlađenja i debljina oblikovanog stakla [1]

1.2 Napredni materijali

Napredni materijali su oni materijali kod kojih su prva razmatranja dana za sustavnu sintezu, kontrolu kristalne strukture i mikrostrukture materijala kako bi se osigurao precizno poslagani skup svojstava za tražene primjene. Dakle, privlačnost naprednih materijala je ta da se oni mogu oblikovati i proizvesti tako da zadovoljavaju gotovo sva svojstva za specifične primjene.

Prirodno dostupni materijali imaju izvrsnu kombinaciju svojstava u nekim slučajevima. Međutim, da bi se postigla kombinacija svojstava bolja od već postojeće, uočeno je da se ti materijali moraju procesirati daleko od ravnotežnih ili neravnotežnih položaja. Ovo je dovelo do razvoja velikog broja neravnotežnih procesnih tehnika tijekom druge polovice dvadesetog stoljeća.

Poglavlje 2: Metalna stakla

2.1 Uvod

Metalni materijali su tradicionalno smatrani da su kristalni po prirodi, da posjeduju translacijsku simetriju, tj. da su njihovi građevni atomi uređeni u pravilnu i periodičnu strukturu u svim trima dimenzijama. Međutim, otkriće u konceptu materijala dogodilo se oko 1960. kada je Pol Duwez na Kalifornijskom institutu za tehnologiju u Pasadeni, sintetizirao slitinu na bazi zlata i slicija u staklenom stanju brzim pretvaranjem tekućine u krutinu brzinom koja je približno jednaka milijun stupnjeva po sekundi. Ova visoka brzina očvršćivanja je bila izvedena izbacivanjem male kapljice taline tangencijalno na visoko vodljivi materijal, kao što je bakar, što je omogućilo da se talina raširi u obliku tanke folije na površinu materijala. Dobar toplinski kontakt s materijalom osigurao je da se toplina brzo izdvoji kroz malu debljinu folije. U ovoj tehnici, poznatoj kao „pištolj tehnika“, procjenjeno je da brzina očvršćivanja varira od $10^4 K/s$ do visokih $10^{10} K/s$ ovisno o debljini folije, prirodi materijala na koji se izbacuje tekuća slitina te o tipu materijala koji se očvršćava i o tome koliko je dobar toplinski kontakt između folije i materijala. Tipična stopa očvršćivanja za foliju debljine $50\mu m$ je oko $10^6 K/s$.

Očvršćena slitina na bazi zlata i silicija nije pokazala nikakve kristalne maksimume u svojoj slici difrakcije x-zrakama. Umjesto toga, trag mikrofotometra u Debye-Scherrerovoj slici difrakcije pokazuje nekakve difuzne maksimume. Ovo su znanstvenici interpretirali prisutnošću nekristalne strukture materijala. Ova dvosmislenost u interpretaciji je vjerojatno nastala zbog niske toplinske stabilnosti ove slitine jer se brzo očvršćena slitina brzo transformirala u neravnotežno kristalno stanje nakon 24 sata na sobnoj temperaturi.

Istraživanja drugih slitina koje se brzo očvršćuju iz tekućeg stanja su neoborivo dokazala da su ove slitine zaista amorfne s manjkom kristalnosti svoje strukture što je tipično za metalne materijale. Amorfna priroda materijala je ponovo potvrđena transmisijom elektronskim mikroskopom i tehnikama elektronske difrakcije. Prisutnost

jasnih difuznih krugova svjetlosti u slici elektronske difrakcije i odsudstvo difrakcijskog kontrasta u elektronskim mikrografovima su dokazali, bez sumnje, da su ovi materijali zaista amorfni. Budući da su amorfni materijali osnova metala, znanstvenici su počeli promatrati staklene metale, ili metalna stakla. Od prvog otkrića metalnih stakala 1960. godine do sada su kao metalna stakla napravljene stotine i tisuće slitina različitih sastava.

Tijekom zadnjih gotovo 50 godina istraživale su se razlike metalnih stakala. Danas znamo da se metalna stakla mogu podijeliti u dva tipa: metal-metaloid i metal-metal. U staklu tipa metal-metaloid, atomi metala tvore oko 80% a atomi metaloida (tipično bor, bakar, ugljik, fosfor i slicij) oko 20%. Atomi metala mogu biti jednog tipa ili kombinacija različitih metala, ali ukupni udio atoma metala je oko 80%. Slično, atomi metaloida mogu biti jednog tipa ili kombinacija različitih atoma metaloida i ponovno ukupni udio atoma metaloida je oko 20%. Ovdje pripadaju sljedeći sastavi slitina: $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, $Ni_{75}Si_8B_{17}$, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_7$, $Ni_{49}Fe_{29}B_6P_{14}Si_2$. [2]

U metal-metal tipu metalnih stakala uključeni su samo atomi metala bez metaloida. Neke slitine koje su dobro istražene a pripadaju ovoj kategoriji metalnih stakala su: $Ni_{60}Nb_{40}$, $Cu_{57}Zr_{43}$, $Mg_{70}Zn_{30}$, $La_{80}Au_{20}$, $Fe_{90}Zr_{10}$. [2]

Odmah možemo uočiti važnu razliku između tipova metal-metal i metal-metaloida metalnih stakala. Dok je udio atoma metaloida u metal-metaloid tipu metalnih stakala oko 20% a ostatak je metalni udio, ne postoji takvo sastavno ograničenje u metal-metal tipu metalnih stakala. Druga metalna komponenta može imati mali udio, oko 9-10%, ili veliki udio gotovo 50%.

2.2 Razlika između kristala i stakla

Idealni kristali karakterizirani su regularnim rasporedom čestica (atoma, molekula, iona) u čvorovima ili oko čvorova rešetke. Poznajemo li strukturu idealnog kristala, možemo odrediti položaje svih njegovim građevnih elemenata. U zadanoj kristalnoj strukturi svaki element ima točno određen broj susjeda, prvog, drugog, trećeg ili svih viših redova. Neovisno o udaljenosti, ostale čestice bit će pravilno razmještene prema promatranoj čestici. Zato kažemo da u kristalima postoji uređenost dugog dosega.

Nasuprot idealnim kristalima, u amorfnim tijelima raspored čestica samo je djelomično uređen. U amorfnim tijelima najbliži susjedi svake čestice, bit će manje-više pravilno raspoređeni. I u njima će, kao i u idealnom kristalu, svaka čestica imati približno jednak broj susjeda. Međutim, što se više udaljavamo od promatrane čestice, to će neuređenost razmještaja ostalih čestica postajati sve veća. U amorfnim tijelima ne možemo predvidjeti ravnotežne položaje udaljenijih čestica. Zato amorfna tijela obilježava uređenost kratkog dosega.

Zbog nedovoljne mikroskopske pravilnosti amorfnih tijela, u njima će razmještaj čestica prema svim smjerovima biti podjednako nepravilan. U tim tijelima ne postoje istaknuti smjerovi promatranja. Amorfne strukture nisu stabilne. Nakon dovoljno dugog vremena amorfno tijelo će kristalizirati. Vrijeme potrebno za kristalizaciju amorfnog tijela može biti od nekoliko mjeseci do nekoliko milijuna godina.

Metali i slitine su tradicionalno smatrani da su kristalni u prirodi, tj. da su njihovi građevni atomi uređeni u periodičnu tvorevinu u sve tri dimenzije. Drugim riječima, ako znamo koordinate jednog atoma u kristalu i veličinu i oblik jedinične ćelije, onda je moguće predvidjeti položaj drugih atoma. Nadalje, koncept prostorne kristalne rešetke traži da svaki atom u kristalu ima svoje susjede, tj. udaljenosti najbližih susjeda i koordinacijski broj (broj najbližih susjeda) za bilo koji atom je isti bez obzira gdje je položaj atoma. Dakle, za plošno centriranu kubičnu strukturu, na primjer, udaljenost prvog najbližeg susjeda je $a\sqrt{2}/2$, gdje je a parametar kristalne rešetke kristala. Nadalje, svaki atom ima 12 najbližih susjeda u kristalu. Dakle, koordinacijski broj za kubnu kristalnu rešetku je 12. Udaljenosti najbližih susjeda i koordinacijski brojevi su različiti

za različite strukture. Zbog ograničenja simetrije na različitim načinima na kojima se građevni atomi mogu rasporediti, moguć je samo broj razmještaja atoma u trodimenzionalnom prostoru. Dakle, imamo samo 7 kristalografskih sustava, 14 Bravaisovih kristalnih rešetki, 230 prostornih grupa itd. Različiti metali s istom Bravaisovom kristalnom rešetkom mogu imati različite parametre rešetke i unutar-osne kutove, a samim time se onda mogu stvoriti nove strukture. Dodatno, stavljanjem različitog broja atoma u svaku točku rešetke i s danom Bravaisovom kristalnom rešetkom, ponovno je moguće generirati novu kristalnu strukturu. Dakle, stvarni broj kristalnih sturuktura je onda neograničen. Ali, svaki od ovih teoretski beskonačnih brojeva uređenja može se opisati u obliku jedne od 14 Bravaisovih kristalnih rešetki.

U gornjem opisu, pretpostavili smo da je kristal savršen i da nema kristalnih defekata kao što su šupljine i dislokacije. Prisutnost takvih defekata uvodi „nesavršenstvo“ unutar rešetke i atomski položaji su pomaknuti u odnosu na njihov idealni položaj, tj., kristalna područja su izobličena.

Svaka krutina kod koje je regularni raspored atoma (periodičnost) narušen smatra se nekristalnom po karakteru. Takvi materijali ne posjeduju kristalnost. „Amorfni“ ili „stakleni“ su drugi nazivi koji se koriste da bi se opisao takav raspored atoma. Budući da je atomski razmještaj nasumičan (nema periodičnosti) u ovim nekristalnim materijalima, bit će teško definirati bilo udaljenost do najbližeg susjeda bilo koordinacijske brojeve. Svaki atom u nekristalnoj krutini će imati drugačije susjede i drugačiji koordinacijski broj. Međutim, može se reći da su udaljenosti do najbližeg susjeda veće a koordinacijski brojevi manji u nekristalnoj krutini u usporedbi sa savršenim kristalom uz pretpostavku da krutina može postojati i u kristalnom i nekristalnom stanju. Ovo sugerira da ne postoji jedinstveni opis „strukture“ nekristalne krutine i da ne postoji granica mogućih atomskih razmještaja u ovim materijalima. To znači da je moguće imati beskonačan broj atomskih razmještaja i ovo stvara problem kako opisati atomsku strukturu nekristalnih materijala.

Općenito govoreći, kruti materijali se mogu smatrati kristalnima (sadrže translacijsku periodičnost) ili nekristalnima (bez prisutnog reda). Međutim, 1984. oblikovan je novi tip krutine koji nije sadržavao ni translacijsku simetriju (pa nije kristal) ni odsudstvo reda (pa nije ni nekristal).

2.3 Razlike između amorfnih slitina i metalnih stakala

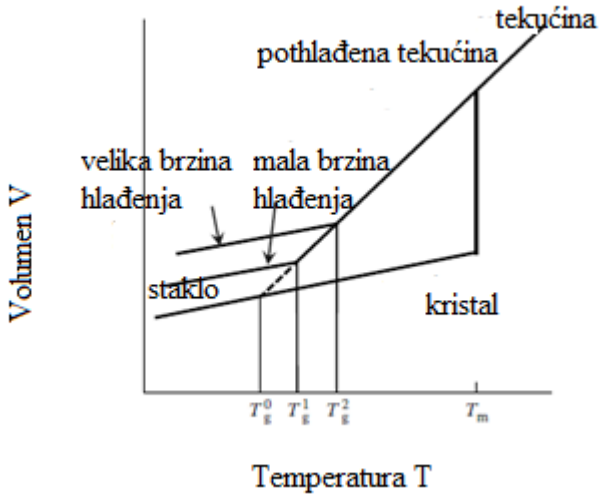
Općenito je privaćeno da se naziv „nekristalan“ odnosi na opis bilo kojeg krutog materijala koji ne posjeduje kristalnost. Istraživači su onda pokušali pronaći razliku između staklenih i amorfnih materijala. Nekristalna krutina oblikovana kontinuiranim hlađenjem iz tekućeg stanja poznata je kao „staklo“. S druge strane, nekristalni materijal, dobiven bilo kojim drugim procesom, npr, uklanjanjem pare ili metodama krutog stanja kao što je mehanička proizvodnja slitina, ali ne direktno iz tekućeg stanja, odnose se na „amorfne“ materijale. Ali, treba zapamtiti da su i staklene i amorfne krutine nekristalni materijali.

2.4 Koncept oblikovanja stakla

Kao što smo već rekli, staklo je nekristalna krutina koja je oblikovana kontinuiranim hlađenjem iz tekućeg stanja. Metalna stakla se temeljno ne razlikuju od silikatnih, oksidnih stakala ili od organskih polimera. Slika 2.1 pokazuje promjene specifičnog volumena (volumen po jedinici mase) kao funkciju temperature. Kada se smanji temperatura tekućeg metala, njegov volumen opada s padom temperature do točke taljenja, T_m. Na temperaturi ledišta, postoji strmi pad specifičnog volumena metala dok on ne dosegne vrijednost karakterističnu za kruti kristalni metal. Daljnji pad temperature ispod T_m uzrokuje mali pad volumena metala, ovisno o koeficijentu toplinskog širenja metala.

Iako smo spomenuli da specifični volumen naglo opada na temperaturi ledišta da bi se metal pretvorio u kristal, tekućina se pothlađuje (ili prehlađuje, tj. tekuće stanje se može zadržati bez pojavljivanja kristalizacije na temperaturama ispod temperature taljenja) prije nego kristalizacija može započeti. Ovo se događa zato što aktivacija energijske barijere mora uslijediti prije da bi se kruta jezgra mogla topiti, i ova aktivacijska barijera je manja za veću vrijednost pothlađivanja. Stupanj postizanja pothlađivanja ovisi o nekoliko faktora, uključujući početnu viskoznost tekućine, brzinu porasta viskoznosti s padom temperature, energiju između točke taljenja i stvaranja

kristala, temperaturnu ovisnost razlike slobodne energije između pothlađenog taljenja i kristalnih faza te brzinu hlađenja. Stvarna vrijednost pothlađivanja je različita za različite materijala, ali u općenitoj praksi vrijednost je najbolja na nekoliko desetaka stupnjeva. Ali, ako se poseban napor uloži za uklanjanje heterogenih dijelova jezgre, npr. metodama toka, tada se pothlađivanje događa na nekoliko stotina stupnjeva. Drugi način za povećanje iznosa pothlađivanja je povećanje uložene brzine hlađenja; što je veća brzina hlađenja, veći je iznos pothlađivanja.



Slika 2.1 Varijacije specifičnog volumena s temperaturom za normalne i staklene materijele [3]

Situacija u slučaju staklenog oblikovanja tekućine je drugačija. Volumen većine materijala opada s padom temperature. Ali, razlika između normalnog metala i stakleno oblikovanog metala je ta da, u slučaju staklenog oblikovanja tekućine, tekućina se može značajno pothladiti, bilo povećanjem brzine hlađenja bilo uklanjanjem heterogenih dijelova jezgre. Volumen opada čak i u pothlađenom području i viskoznost tekućine nastavlja se povećavati. Na nekoj temperaturi, ispod T_m, viskoznost postaje tako velika da tekućina postaje „smrznuta“. Temperatura pri kojoj viskoznost pothlađene tekućine dosegne vrijednost od $10^{12} Pa \cdot s$ tradicionalno je označena kao temperatura staklenog

prijelaza T_g. Ali, u stvarnosti, ne postoji oštro definirana temperatura pri kojoj se ovo događa. Međutim, postoji temperaturni interval u kojem tekućina postaje staklo.

Budući da viskoznost igra veoma važnu ulogu u oblikovanju stakla, pogledajmo ovo detaljnije. Viskoznost se odnosi na otpornost toku sustava i ona je mjera unutarnjeg trenja tekućine. Pogledajmo iznose viskoznosti nekih tvari koje se često koriste:

Voda na $20°C$	$1.002 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$
Živa na $20°C$	$1.554 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$
Kikiriki maslac na $20°C$	$2.5\ Pa \cdot s$
Soda na $575°C$	$1 \cdot 10^{12} Pa \cdot s$

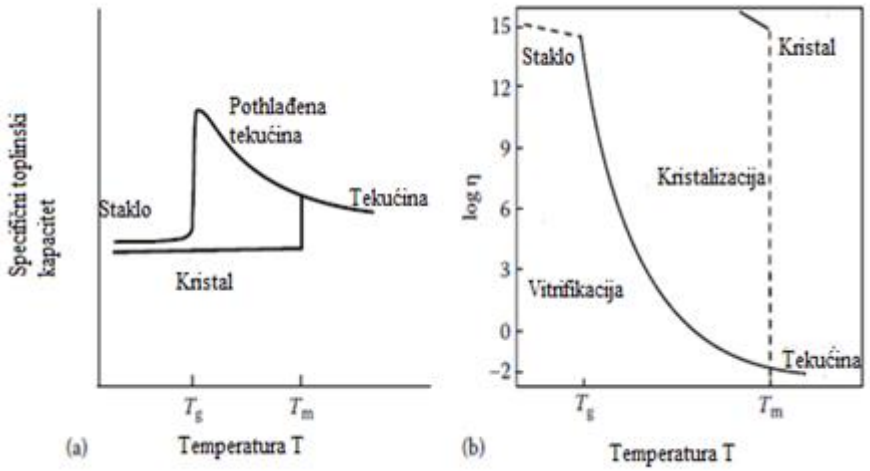
Kao što smo prije rekli, temperatura staklenog prijelaza T_g, je temperatura pri kojoj pothlađena tekućina postaje kruto staklo. Da bismo bili točniji, ovo bi se trebalo zvati termalni ili kalorimetrijski stakleni prijelaz. Važno je također shvatiti da ovaj „prijelaz" nije pravi termodinamički fazni prijelaz, ali njegova srž je strogo kinetička, jer vrijednost od T_g ovisi o brzini hlađenja i općenitije, o načinu na koji je staklo pripremljeno.

Stakleno stanje ispod T_g se obično odnosi na termodinamičko stanje staklene tvari. Istina je da svojstva staklene krutine ne pokazuju nikakvu vremensku ovisnost za kratko promatranje. Zato se čini da je staklena krutina ispravno definirano termodinamičko stanje. Međutim, čak i u ovom slučaju, vrijeme će igrati fundamentalnu ulogu u procesu oblikovanja i opisu stakla. Fundamentalni razlog je jednostavno taj što staklena krutina nije ravnotežno stanje.

Sada već možemo uočiti da T_g vrijednost ovisi o nekoliko faktora kao što su uložena brzina hlađenja i iznos pothlađivanja. Drugim riječima, ne postoji jedinstvena T_g vrijednost za dani materijal (suprotno temperaturama taljenja i ledišta koje su termodinamički definirane pa su onda i fiksne), nego je ona kinetički parametar. Što se slitina brže pretvara u krutinu iz tekućeg stanja, veća je vrijednost od T_g. (Slika 2.2a). Struktura stakla također ovisi i o granici na kojoj se događa relaksacija strukture tijekom postepenog zagrijavanja do visokih temperatura, ali ispod temperature kristalizacije T_x. Što je viša strukturna relaksacija, slitina sve brže postaje „pravo" staklo.

Promjene specifične topline C_p i viskoznosti η s temperaturom prikazuje slika 2.2b. C_p pothlađene tekućine raste s opadanjem temperature i razlika između C_p pothlađene tekućine i stakla nastavlja rasti do temperature T_g. Na temperaturi T_g postoji iznenadni pad u vrijednosti C_p pothlađene tekućine, što se očituje kao pojava manjeg broja stupnjeva slobode kao rezultat zaleđivanja tekućine. Jednom kada je staklo oblikovano, postoji vrlo mala razlika u C_p između kristala i stakla.

Tijekom hlađenja od tekućeg stanja, viskoznost metalne tekućine raste polako s opadanjem temperature. Ali, na temperaturi ledišta, viskoznost materijala naglo raste za iznos 15 redova veličine. Promjene viskoznosti prilikom procesa oblikovanja staklene tekućine su različite. Viskoznost raste u tekućem stanju s padom temperature. Ali, ovaj trend se nastavlja i ispod točke ledišta, čak i ako je brzina rasta veća s daljnjim padom temperature u pothlađenoj tekućini. Ali, na temperaturi staklenog prijelaza T_g viskoznost je toliko velika da više nema toka fluida i materijal postaje krutina za sve praktične svrhe. Dakle, njegova viskoznost ostaje konstanta.



Slika 2.2 Promjena a) specifične topline i b) viskoznosti s temperaturom za kristal i staklo [3]

2.5 Termodinamika i kinetika oblikovanja stakla

Važno je shvatiti da bilo koje staklo (pa i metalno staklo) nije termodinamički stabilno (ravnotežno) stanje. S fizikalne točke gledišta, stakla su u pobuđenom stanju i za bilo koju danu temperaturu uz dovoljno vremena, ona će se relaksirati i odjednom pretvoriti u kristalno osnovno stanje. Pitanje je sad jesu li načela termodinamike u kojima su funkcije definirane za ravnotežna stanja, primjenjivi na sustave koji idu daleko od ravnotežnog stanja. Istina je da su termodinamička načela primjenjiva samo na sustave koji se nalaze u ravnotežnom stanju. Ali, ta načela se također mogu koristiti i u sustavima pothlađenih tekućina.

Poznato je da se metalne tekućine mogu značajno pothladiti za dulji vremenski period bez događanja kristalizacije. To je moguće zato što je kritična veličina jezgre za oblikovanje kristalne faze na temperaturi taljenja T_m, beskonačno velika. Vremenska skala za nukleaciju kristalne faze je funkcija stupnja pothlađivanja. Ona je velika na temperaturi ledišta i raste s povećanje iznosa pothlađivanja. Kada je vremenska skala za nukleaciju dovoljno velika da tekuća faza još može istražiti različite moguće faze u kojima može postojati, još uvijek možemo definirati entropiju i druge termodinamičke funkcije tekućine. Dakle, tekućina je u metastabilnom stanju za koje entropija, slobodna energija i drugi termodinamički parametri mogu biti definirani. Iz ovoga vidimo da

termodinamička načela koja vrijede za ravnotežna stanja možemo primijeniti i u ovoj situaciji također.

2.5.1 Termodinamička stabilnost

Termodinamička stabilnost sustava na konstantnoj temperaturi i tlaku određena je njegovom Gibbsovom slobodnom energijom koje je definirana s:

$$G = H - TS \tag{2.1}$$

gdje je H entalpija, T apsolutna temperatura i S je entropija

Termodinamički gledano, sustav će biti u stanju stabilne ravnoteže, tj., neće se transformirati u bilo koju drugu fazu pod danim uvjetima temperature i tlaka, ako ima najmanju moguću vrijednost Gibbsove slobodne energije. Jednadžba (2.1) govori da sustav na bilo kojoj temperaturi može biti najstabilniji bilo povećanjem entropije bilo smanjivanjem entalpije ili oboje. Metalne kristalne krutine imaju najjače atomske veze i samim time najnižu entalpiju H. Posljedično, krutine su najstabilnije faze na niskim temperaturama. S druge strane, atomska vibracijska frekvencija raste s porastom temperature i posljedično, entropija S je visoka na povišenim temperaturama. Kao rezultat toga, produkt temperature i entropije raste i zato vrijednost člana $-TS$ dominira na visokim tempraturama. Zato, faze s više stupnjeva slobode, tj. tekućine i plinovi, postaju stabilniji na povišenim temperaturama.

Koristeći ove gornje koncepte, možemo reći da staklo postaje više stabilno kada je slobodna energija staklenog prijelaza niža od slobodne energije kristalne faze. Drugim riječima, promjena slobodne energije $\Delta G = G_{staklo} - G_{kristal}$ postaje negativna. Matematički izraženo [3]:

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f \tag{2.2}$$

gdje simbol Δ predstavlja promjenu u ovim veličinama između konačnih i početnih stanja. H_f i S_f predstavljaju entalpiju taljenja i entropiju taljenja.

Sustav postaje stabilan kada je vrijednost od G najniža ili kada je ΔG negativna. Negativna vrijednost od ΔG može se dobiti ili smanjivanjem vrijednosti od ΔH_f ili povećanjem vrijednosti od ΔS_f ili oboje. Budući da entropija nije ništa drugo nego mjera

različitih načina na koje se građevni atomi mogu razmjestiti (mikroskopska stanja), ova se vrijednost povećava povećanjem broja komponenata u sastavu slitine. Dakle, iako ΔH_f ostaje konstanta, slobodna energija će biti niža zbog porasta entropije kada se sastav slitine sastoji od velikog broja komponenti. (Ovo je razlog zašto i mala količina nečistoća smanjuje slobodnu energiju metala i posljedično, nemoguće je naći 100% čisti metal). Iz istog razloga termodinamička stabilnost slitine s više komponenata je mnogo veća nego za slitinu s manjim brojem komponenti. Ali, vrijednost od ΔH_f neće ostati konstanta zbog kemijske interakcije između različitih građevnih elemenata.

Slobodna energija sustava također može opadati na konstantnoj temperaturi, u slučaju niskog kemijskog potencijala zbog niske entalpije i velike energije između tekuće i krute faze. Budući da će biti teško namjerno kontrolirati ove parametre u sastavu slitine, najlakši način za povećanje slobodne energije bi bio povećanje ΔS_f stavljajući veliki broj komponenti u sastav slitine. Ovo je razlog zašto je bilo lakše sintetizirati staklene faze u trojnom i više-rednom sastavu slitine nego u dvojnom sastavu. Očito, puno je lakše proizvesti staklene faze u slitinama koje sadrže komponente, tj u multikoponentnim sastavima slitine.

Povećanje ΔS_f također rezultira i u povećanju stupnja gustoće nasumičnog pakovanja atoma, što vodi prema padu ΔH_f i posljedično prema povećanju energije prijelaza tekućine u krutinu.

2.5.2 Kinetika oblikovanja stakla

Za kinetiku kristalizacije napravljene su sljedeće pretpostavke:

1. Kompozicija oblikovanja kristala je ista kao i kod tekućine.
2. Nukleacijske prijelazne pojave su beznačajne.
3. Promjena slobodne energije povezana s transformacijom pothlađene tekućine u kristalnu fazu, ΔG_V, dana je linearnom aproksimacijom $\Delta G_V = \Delta H_f \cdot \Delta T_f$, gdje je H_f latentna toplina taljenja i ΔT_f je reducirano pothlađivanje ($\Delta T_f = (T_m - T)/\, T_m,$ gdje je T_m temperatura taljenja.

Homogena brzina nukleacije I za oblikovanje kristalne jezgre iz pothlađene taline može se izraziti kao [3]:

$$I = \frac{k_n}{\eta(T)} exp\left[-\frac{b\alpha^3\beta}{T_r(\Delta T_r)^2}\right] \tag{2.3}$$

gdje je b faktor oblika ($16\pi/3$ za sferne jezgre), k_n je kinetička konstanta, $\eta(T)$ je viskoznost tekućine na temperaturi T, T_r je reducirana temperatura ($T_r = T/T_m$), ΔT_r je reducirano pothlađivanje ($\Delta T_r = 1 - T_r$), α i β su bezdimenzionalni parametri povezani s tekućinom i molarnom entropijom taljenja

Dakle [3] ,

$$\alpha = \frac{(N_A\bar{V}^2)^{1/3}\sigma}{\Delta H_f} \tag{2.4}$$

i

$$\beta = \frac{\Delta S_f}{R} \tag{2.5}$$

gdje je N_A je Avogadrov broj, $\bar{V}$ je molarni volumen kristala, R je univerzalna plinska konstanta

Iz jednadžbe (2.3) jasno je da za danu temperaturu i η, kako $\alpha^3\beta$ raste, brzina nukleacije opada. Povećanje α i β znači povećanje u σ i ΔS_f i padu u ΔH_f, sve suglasno s termodinamičkim pristupom sposobnosti oblikovanja stakla.

Zanimljivo je uočiti da je η usko vezana s reduciranom temperaturom staklenog prijelaza $T_{rg} = T_g/T_1$ i $\alpha^3\beta$ određuje toplinsku stabilnost pothlađene tekućine. U suglasnosti s eksperimentalnim rezultatima, vrijednost od $\alpha^3\beta$ za metalne taline je oko 0.5. Važnost od $\alpha^3\beta$ može se vidjeti iz sljedeća dva primjera. Kada je $\alpha\beta^{1/3} > 0.9$ tekućina se neće kristalizirati ni kojom brzinom hlađenja homogenom nukleacijom. Drugim riječima, staklo će ostati stabilno, osim ako kristalna nukleacija ne preuzme mjesto na heterogenim dijelovima. S druge strane, kada je $\alpha\beta^{1/3} \leq 0.25$, nemoguće bi bilo savladati kristalizaciju. Dakle, što je veća vrijednost od $\alpha\beta^{1/3}$, lakše je savladati kristalizaciju i postići oblikovanje stakla.

Jednadžba za brzinu oblikovanja kristala iz pothlađene tekućine može se izraziti kao [3]:

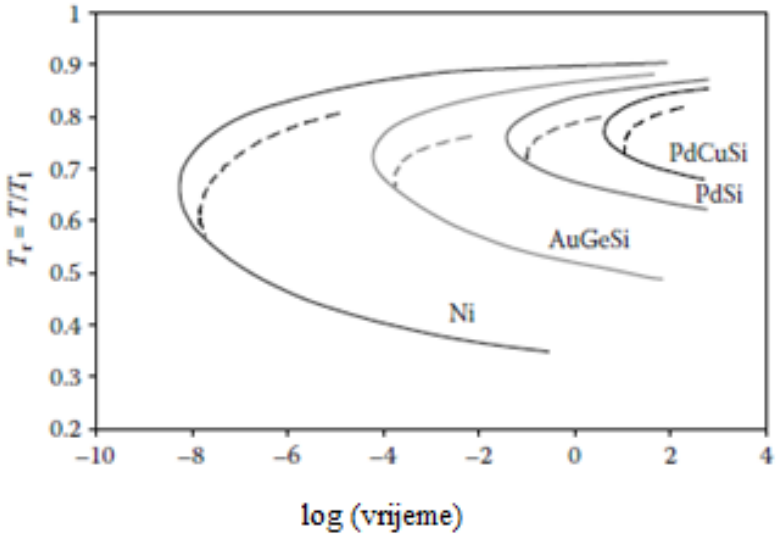
$$U = \frac{100f}{\eta}\left[1 - exp\left(-\frac{\Delta T_r \Delta H_f}{RT}\right)\right] \tag{2.6}$$

gdje f predstavlja područje površina kristala gdje se atomski prihvat može dogoditi. Ovdje vidimo da U opada kako η raste i doprinjet će povećanju oblikovanja stakla.

Davies je kombinirao vrijednosti od I i U i izračunao dio transformirane faze x u vremenu t za mali x kao [3]:

$$x = \frac{1}{3}\pi I U^3 t^4 \tag{2.7}$$

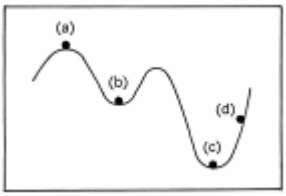
Zatim je izračunata krivulja vremenske temperaturne transformacije ($T-T-T$) računajući vrijeme kao funkciju od T_r. Slika 2.3 prikazuje $T-T-T$ krivulje izračunate na gornji način za čisti metal nikal te za stakla kao što su $Au_{78}Ge_{14}Si_8$, $Pd_{82}Si_{18}$, $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$.



Slika 2.3: T-T-T krivulje (pune linije) I odgovarajuće kontinuirane transformacijske krivulje hlađenja (isprekidane linije) za oblikovanje malog dijela volumena čistog metala Ni i slitina $Au_{78}Ge_{14}Si_8$, $Pd_{82}Si_{18}$, $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$. [3]

Poglavlje 3: Tehnike proizvodnje metalnih stakala

Kristal na temperaturi ispod temperature taljenja i talina iznad temperature taljenja su u stabilnom stanju i male fluktuacije (poremećaji) mogu ih dovesti u nestabilno stanje iz kojeg će se spontano vratiti u stabilno stanje. Ako se talina pothladi ispod temperature taljenja i spontano ne kristalizira, znači da nije u nestabilnom stanju već metastabilnom i da je potrebna određena energija aktivacije za prijelaz. Kod metastabilnih stanja nema procjepa između nestabilnog i stabilnog stanja. To prikazuje slika 3.1. [1]



Slika 3.1: Metastabilna stanja [1]

U stabilnoj ravnoteži Gibbsova slobodna energija je u najnižem mogućem stanju (c). Stanje (b) nalazi se također na minimumu, ali je to samo prividno stabilno stanje i zove se metastabilno stanje jer postoje još niži minimumi kao primjerice stanje (c). Ako se pojave velike fluktuacije doći će do pretvorbe u stabilnije stanje. Stanje označeno s (a) spada u nestabilnu ravnotežu jer to stanje poništava već i najmanja fluktuacija, dok je (d) nestabilno neravnotežno stanje, jer se spontano vraća u stabilno stanje, i ne može postojati. Metastabilna stanja uvijek imaju veću slobodnu energiju nego stabilna ravnotežna stanja. Sada se pitamo kako možemo povećati slobodnu energiju da bismo dobili metastabilno stanje. [1]

Osnovni postupak dobivanja materijala je hlađenje iz tekuće faze. Da bi se dobila faza, hlađenje mora biti iznimno sporo, teorijski beskonačno sporo. Svako povećanje brzine ima za posljedicu dobivanje metastabilnih faza koje mogu biti amorfne strukture. Ako je proces iznimno spor i ima za cilj postizanje ravnotežnog stanja onda obično govorimo o hlađenju. Svaka brzina hlađenja koja ne dovodi do ravnotežnog stanja zove se kaljenje ili vrlo brzo hlađenje. [1]

Općenito razlikujemo tri osnovna neravnotežna procesa za dobivanje metastabilnih struktura:

1. Kaljenje iz tekuće ili čvrste faze
2. Kondenzacija plinovite faze
3. Posebni postupci sa čvrstim materijalima koji se odvijaju na sobnoj temperaturi

Kod procesa kaljenja (brzog hlađenja) djelomično se ili potpuno zamrzava konfiguracijsko stanje zadržavajući pri tome višak energije. [1]

3.1 Metoda kaljenja iz čvrste ili tekuće faze

Brzina hlađenja svakog materijala ovisi o mnogo faktora, od koji su odlučujući sljedeći: masa uzorka, geometrija uzorka (nije svejedno da li je ista masa u obliku pločice ili valjka), kontakt između uzorka i hladila, razlika temperature između uzorka i hladila, toplinska vodljivost uzorka i hladila te brzina difuzije u čvrstom stanju.

Odvođenje topline može se ostvariti zračenjem, strujanjem i vođenjem i s dvije osnovne startne pozicije: bilo iz taljevine, bilo iz zagrijanog čvrstog tijela.

U slučaju zračenja jedini faktor koji utječe na hlađenje je početna temperatura i veličina uzorka. U osnovi se uzorak izvadi iz peći direktno na temperaturu laboratorija i pusti da se sam ohladi do sobne temperature. Velike brzine hlađenja mogu se postići procesom odvođenja topline dobrim kontaktom s nekim hladilom koje može biti čvrsto ili tekuće. Najjednostavniji način takvog hlađenja je bacanje zagrijanog čvrstog uzorka ili lijevanje rastaljenog metala u tekuće hladilo. Brzina hlađenja čvrstog uzorka može se povećati ako se koristi strujanje zraka oko uzorka.

Da bi se mogle postići velike brzine kaljenja, moraju biti ispunjeni sljedeći uvjeti:

1. Podloga/hladilo mora biti napravljena od materijala koji su vrlo dobri vodiči topline i mora postojati vrlo dobar toplinski kontakt između taline i podloge.
2. Sloj taline mora biti vrlo tanak.
3. Vremenski interval uspostavljanja kontakta između taline i podloge i završetka očvršćivanja mora biti što kraći. [1]

3.2 Tehnika ultrabrzog kaljenja iz tekuće faze

Fazi pripravljanja amorfnog uzorka prethodi pripravljanje početne slitine. Početnu slitinu možemo dobiti korištenjem argonske peći. Peć je sastavljena od postolja na kojem se nalazi stakleni cilndar unutar kojeg je bakreni kalup. Cijeli je uređaj zatvoren poklopcem koji ima dva dovoda- jedan za dovođenje inertnog plina, a drugi za vakuumsku pumpu. Kroz poklopac je provučena i cijev koja je spojena na električni izvor tako da njezin vrh predstavlja negativnu elektrodu. Cijev je moguće zakretati unutar cilindra kako bi postigli što bolji položaj elektrode. 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 cjevčicu koja se nalazi unutar zavojnice visoko frekventnog generatora. Puštanjem visoko frekventne struje kroz zavojnicu stvara se visoko frekventno magnetsko polje unutar zavojnice koje 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 smrzavanja taline. Usljed centrifugalne sile slitina u obliku trake se odvaja od kotača. Trake su obično širine 1-5 mm, a debljine 20-50 mikrometara. Promjena dimenzija postiže se promjenom veličine i oblika otvora na kvarcnoj cjevčici kroz koji se štrca slitina i brzine vrtnje kotača. Cijeli sustav se nalazi u inertnoj atmosferi.

3.2.1. Klip-nakovanj tehnika i pištolj tehnika

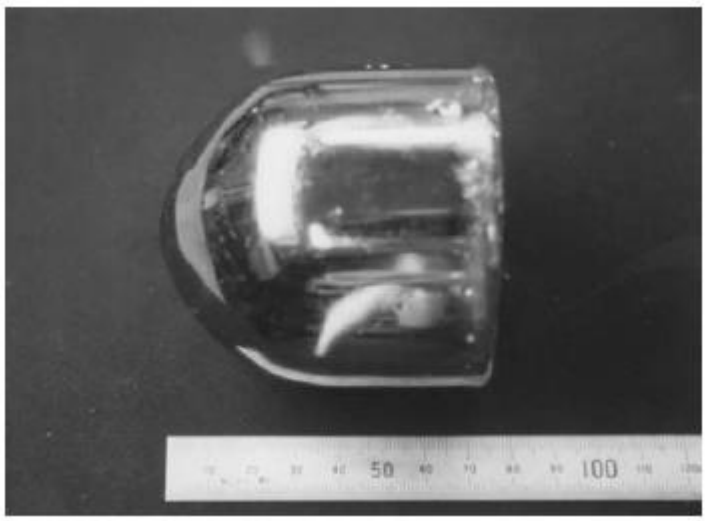
Kod klip-nakovanj tehnike kapljica rastaljene slitine se spreša između dviju hladnih bakrenih ploča, koje se sudaraju velikim brzinama. Kuglica rastaljenog metala kod pištolj tehnike, se akcelerira visokim tlakom plinovitog helija do velikih brzina i ispaljuje na hladnu bakrenu površinu.

3.2.2 Metoda kaljenja iz vode

Ova tehnika je dosta jednostavna. Slitine su napravljene konvencionalnim metodama kao što je indukcija taljevine. Ovako pripremljene slitine se onda stavljaju unutar kvarc cijevi, gdje taljevina prolazi kroz tretman toka (dodavanjem oksida kao što je bromov oksid, koji je poznat po tome što povećava sposobnost oblikovanja staklenog

prijelaza slitine uklanjanjem nečistoća sa slitine), ako je potrebno, i zagrijava se do temperature dokle god se slitina potpuno ne rastali. Cijev od kvarca koja sadrži rastaljenu slitinu se onda kali u tekućoj vodi. Promjer kvarcne cijevi može se mijenjati da bi se dobile staklene niti različitih promjera i da bi se također odredio i maksimalni promjer niti koja se može kaliti u staklenom stanju. Debljina kvarcne cijevi je oko 1 mm, a duljina može biti od nekoliko cm do 15 cm. Postignuta brzina hlađenja je otprilike 100 K/s pa se ova tehnika može primjenjivati za proizvodnju metalnog stakla samo u onim sustavima koji imaju veliku sposobnost oblikovanja stakla, tj,. u onim slitinama koje sadržavaju male kritične brzine hlađenja za oblikovanja staklene faze.

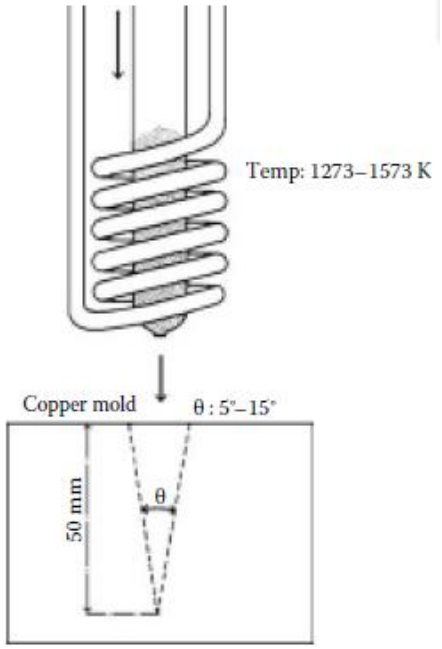
Iako je kvarz najzastupljeniji materijal za cijevi u kojima se slitina tali, Amiya i Inoue [1] su uočili da kada je kvarcna cijev upotrebljena za taljenje magnezijevih sltina, nije se uspjelo proizvesti staklenu nit promjera većeg od 4 mm. Međutim, kada su njih dvojica upotrijebili željeznu umjesto kvarcne cijevi, uspjeli su proizvesti staklenu nit promjera do 12 mm. Pažljiva analiza je pokazala da kada je upotrebljavana kvarcna cijev, silicij se rastopio u talini magnezija kao nečistoća koja je djelovala kao heterogena nukleacija. Zato je sposobnost oblikovanja stakla bila reducirana. S druge strane, kada se koristila željezna cijev, nije bilo interakcije između željeza i taljevine magnezija, pa se moglo proizvesti stakleno uže većeg promjera.



Slika 3.2: Fotografija cilindra promjera 72 mm slitine $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{20}P_{20}$ koja je proizvedena metodom kaljenja iz vode [8]

3.3 Bakreni kalup za lijevanje

Slika 3.3 prikazuje shematski prikaz opreme koja se obično koristi za bakreni kalup u proizvodnji masivnih metalnih stakala. Jednostavno rečeno, u ovoj tehnici, slitina se tali i ubacuje u bakreni kalup gdje se brzo očvršćuje zbog veoma brzog odvođenja topline iz metalne taljevine. Početni materijali za pripremu slitine mogu uključivati ili čiste metale ili slitine nekih elemenata ili njihovu kombinaciju.



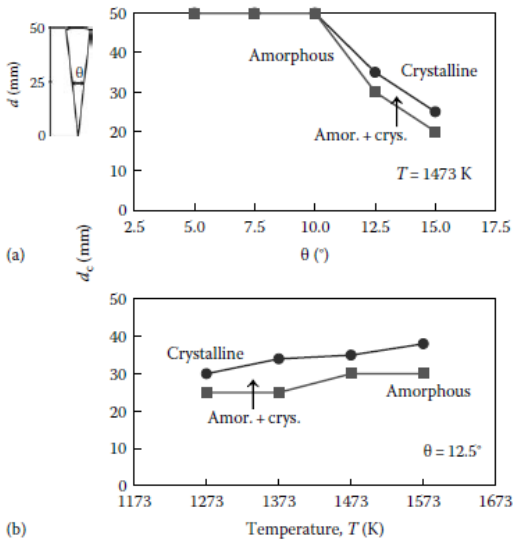
Slika 3.3 Shematski prikaz opreme koja se obično koristi za bakreni kalup u proizvodnji masivnih metalnih stakala [4]

Rastaljena slitina se onda ubacuje u bakreni kalup. Općenito, mali tlak (50 kPa) se primjenjuje za izbacivanje u kalup. Temperatura rastaljenog metala se može održavati na takav način da on nastavlja biti tekućina tijekom cijelog procesa izbacivanja dokle god talina ne napuni šupljinu kalupa. Lijevanje se može obavljati ili u zraku ili u vakuumu, ili u inertnoj atmosferi. Kalup može imati različite oblike. Najpoznatiji i najjednostavniji oblik kalupa je cilindar.

Slika 3.4a prikazuje faznu vezu kada se talina slitina $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}$, $Cu_{15}Pd_5$ izbaci na bakreni kalup na temperaturi 1473 K. Slika 3.4b prikazuje stvaranje slitine kao funkciju visine od dna šupljine d bakrenog kalupa i vertikalnog kuta θ. Može se uočiti da

se različite faze oblikuju u različitim područjima. Staklena faza se oblikuje na svim vrijednostima kuta do visine oko 20 mm od dna bakrenog kalupa. Slično, staklena faza je pronađena po čitavoj visini ruba kalupa do vrijednosti kuta 10°. Ali kada je vrijednost kuta veća od 10°, potpuna staklena faza nije dobivena po čitavoj dužini uzorka i počela se oblikovati kristalna faza ili na visokim kutovima ili na većim visinama od dna bakrenog kalupa. Budući da nas zanima samo staklena faza, možemo definirati kritični promjer d_c do kojeg se postiže staklena faza kao funkciju kuta. Iz slike 3.4a ova vrijednost je 50 mm za vrijednost kuta 10°, i onda se reducira na 30 mm za kut 12.5° i dalje se reducira na 20 mm pri kutu 15°. Ovaj fazni dijagram je za jednu kompoziciju slitine i jednu temperaturu od koje se slitina tali i ubacuje u bakreni kalup. Fazni dijagram će biti drugačiji za drugačije kombinacije ovih parametara.

Lako možemo pretpostaviti da vrijednost od d_c ovisi također i o temperaturi taljenja (jer će se viskoznost taljevine promijeniti). Slika 3.4b pokazuje faznu vezu između kritičnog promjera d_c kao funkciju temperature za fiksni kut 12.5°. Ovdje ponovno možemo vidjeti da se potpuna staklena faza dobiva do visine 25-30 mm, ovisno o temperaturi taljenja.



Slika 3.4 (a) Varijacija slitine kao funkcija visine od dna uzorka i vertikalnog kuta. Slika prikazuje područje oblikovanja potpune staklene faze kada se slitina $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ izbaci u šupljinu bakrenog kalupa pri temperaturi 1473 K. (b) Varijacija kritične dubine s temperaturom rastaljenog metala pri kutu od 12.5° [4]

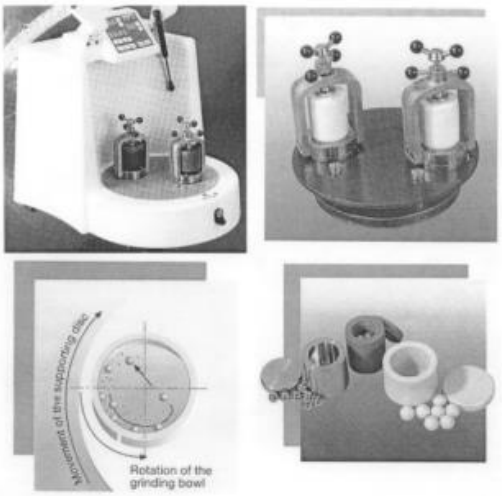
3.4 Depozicija iz plinovite faze

Ako se uzorak dobiva depozicijom iz plinovite faze na neku površinu (koja se između ostalog može hladiti i tekućim helijem) dobivaju se tanki filmovi u kojima se pojavljuju slične strukture kao kod ultra brzog kaljenja. Ponekad je depozicija iz plinovite faze čak uspješnija u dobivanju metastabilnih struktura. Metoda depozicije koristila se već od 1930. godine, međutim nije nikada pobudila veliki interes, možda najviše usljed činjenice što se nije moglo uočiti kako bi se metastabilne slitine u obliku tankih filmova mogle potencijalno koristiti u praksi.

Jedno proširenje metodi depozicije iz plinovite faze je kondenzacija pomoću inertnog plina. U komoru prethodno evakuiranu na ultraniski tlak ubaci se inertni plin helij ili argon vrlo niskog tlaka, te plinovita faza materijala koji se želi kondenzirati. Atomi materijala se sudaraju s atomima inertnog plina, pritom gube kinetičku energiju usljed čega se počinju kondenzirati u nanokristale. Pomoću mijenjanja količine ubačenog plinovitog materijala i tlaka inertnog plina može se utjecati na veličinu kondenziranih nanoklastera (moguće je dobiti veličine od 3 do 4 nm) koji se strujanjem inertnog plina skupljaju na odgovarajućoj hladnoj podlozi. Nanoklasteri se mogu nakon toga skinuti s te površine i po potrebi kompaktirati u masivnije uzorke. Praktički nema ograničenja na vrstu materijala koji se može na taj način dobiti u nanoveličini. [1]

3.5 Intenzivno mljevenje i drobljenje kugličnim mlinom

Jedan komercijalni uređaj za mljevenje prikazan je na slici 3.5. Često se taj uređaj zove planetni mlin i često se koristi. Kuglice i posuda mogu biti od različitih materijala, najčešće se uzimaju posebne kombinacije posude i kuglica ovisno o materijalu koji se melje. Najveći nedostatak ove metode je dosta veliko zagađivanje materijala koji se melje, s materijalom posude i kuglica, jer se ne može spriječiti habanje posudice i kuglica. [1]



Slika 3.5: Uređaj za mljevenje [1]

Intenzivnim mljevenjem kugličnim mlinom moguće je povećati metastabilnu topivost, dobiti kristalne faze koje su stabilne samo na visokim temperaturama.

Termodinamički stabilno stanje određeno je minimumom slobodne energije i slobodna energija kristalne faze uvijek je manja nego za amorfno stanje. Uočilo se da se povećana topivost/amorfizacija prvenstveno događa u sustavima s velikom energijom miješanja. [1]

3.6 Amorfizacija čvrstog stanja

Kemijskom reakcijom dva susjedna tanka kristalna sloja može se dobiti staklasta struktura. To su prvi uočili Schwartz i Johnson [3] 1983. g. koji su pokazali da materijal od naizmjeničnih tankih slojeva zlata i lantanija dobivenih naparivanjem (depozicijom iz plinovite faze), te zagrijavanjem na temperaturama 50 - 100°C tvori amorfnu slitinu. Kasniji pokusi su pokazali da slojevi ne smiju biti deblji od 100 nm i da jedan element mora difundirati mnogo brže, što je na neki način kompatibilno s razlikom atomskih volumena što je uvjet za oblikovanje staklene faze. Amorfna faza se počne oblikovati na granicama zrna, što je potvrđeno nemogućnostima amorfizacije, ako je jedan sloj monokristal. [1]

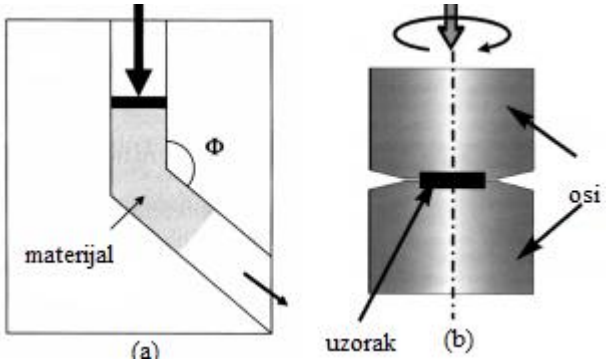
3.6.1 Mehanički inducirana amorfizacija

Uskoro nakon otkrića amorfizacije čvrstog stanja ustanovilo se da je nešto slično moguće napraviti i s valjanim limovima debljine 20-200 mm (valjanjem se dobiva sitno zrnata struktura), spajanjem pa ponovnim valjanjem i naknadnim popuštanjem. Atzmon sa suradnicima je 1985. g. na taj način amorfizirao slitinu na bazi nikla i cinka. [1]

3.6.2 Ekstremna plastična deformacija

Za razliku od svih spomenutih metoda, ova metoda se odnosi na ekstremnu plastičnu deformaciju masivnih uzoraka čiji se kristaliti u tom postupku smanjuju na nano dimenzije. Potoje dvije izvedbe ove tehnike:

1. Uzorak u obliku diska (promjera 2 cm, duljina od 7 do 10 cm) se protiskuje više puta kroz cijev s koljenom pomoću hidrostatskog potiskivanja tlakom od 4 do 8 GPa. (slika 3.6a)
2. Uzorak se klipom pritišće pod visokim tlakom, uz istovremeno rotiranje klipa, čime se uzorak deformira smicanjem. Može se proizvesti materijal s nanokristalitima veličine 10 nm. No,uzorci moraju biti manji nego kod prethodne izvedbe. (slika 3.6b) [1]



Slika 3.6: Izvedba tehnike ekstremne plastične deformacije [1]

3.7 Miješanje ionskim snopom

Metoda se sastoji od zračenja (bombardiranja) višeslojnih tankih filmova različitih elemenata pozitivnim ionima argona i kriptona energije 50 do 500 kV. Debljine slojeva su tipično od 5 do 20 nm na odabranoj podlozi, najčešće podlozi od silicijevog dioksida. Prilikom bombardiranja, višeslojni film može biti na različitim temperaturama, od sobne do oko 350°C.

Prilikom ulaska u materijal, ioni se sudaraju s atomima slojeva koji pritom bivaju izbačeni iz svojih položaja u kristalnoj rešetki do nekoliko atomskih razmaka daleko i tako mogu izbaciti i druge atome iz svojih ravnotežnih položaja. Kada se taj proces zbiva na granici između slojeva, dolazi do miješanja atoma iz različitih slojeva. Imamo proces legiranja i tim procesom se vrlo uspješno dobivaju metastabilne slitine u obliku tankih filmova. [1]

Poglavlje 4: Fizikalna svojstva metalnih stakala

4.1 Gustoća

Poznato je bilo dugo vremena da metalna stakla imaju manju gustoću od svojih kristalnih faza. Uočeno je da su metalna stakla proizvedena brzim procesom očvršćivanja oko 2-3% manje gustoće od njihovih kristala.

Relativna promjena gustoće $\Delta\rho$ slitine je definirana kao [2]:

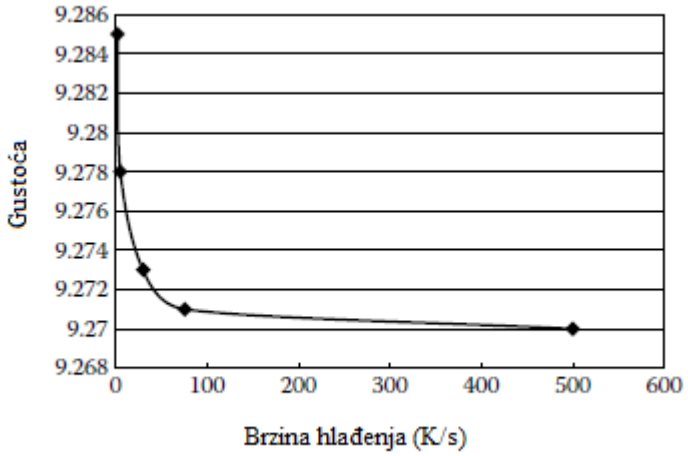
$$\%\Delta\rho = \frac{\rho_{kristaliziran} - \rho_{u\ procesu}}{\rho_{u\ procesu}} \cdot 100 \qquad (4.1)$$

gdje je ρ gustoća, indeksi *kristaliziran* i *u procesu* , predstavljaju potpuno kristaliziran uzorak i uzorak u staklenom procesu.

Poznato je da su brzine hlađenja dobivene različitim tehnikama različite pa je onda za očekivati da će i slobodni volumen biti drugačiji drugačijim metodama. Budući da slobodni volumen određuje gustoću materijala, moguće je da gustoća uzoraka dobivenih različitim tehnikama bude različita. Međutim, za očekivati je da razlike u gustoćama između masivnih metalnih stakala proizvedenih različitim metodama budu male. Moguće je također da ova razlika u gustoći (i slobodnom volumenu) može voditi prema razlici u kinetici kristalizacije i mehaničkom ponašanju staklenih slitina pripremljenih različitim metodama.

Hu i suradnici su očvrsnuli slitinu $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{20}P_{20}$ u obliku cilindra 2 mm promjera brzinom hlađenja od 0.63 do 75.4 K/s [1]. Gustoće masivnih metalnih stakala su mjerene Arhimedovim postupkom kao funkcija brzine hlađenja. Vrijednosti ovih gustoća su prikazane na slici 4.1. Gustoća potpuno kristalizirane slitine je bila $9.341\ {}^{g}/_{cm^3}$. Očekivana je promjena gustoće sa brzinom hlađenja. Iz slike možemo

vidjeti da gustoća slitine naglo opada kada je slitina očvršćena pri relativno malim brzinama hlađenja, pogotovo kada su brzine hlađenja male. Drugim riječima, iako je razlika u gustoći između slitine masivnog metalnog stakla očvršćenog na malim brzinama hlađenja i kristalizirane slitine veoma mala, osjetljivost na brzinu hlađenja je veoma velika. Ali, kada je talina očvršćena na visokim brzinama, razlika gustoće između očvršćenog i kristalnog stanja je veća što nam govori da je slobodni volumen koji je zadržan u tekućini kao rezultat brzog očvršćivanja veći.



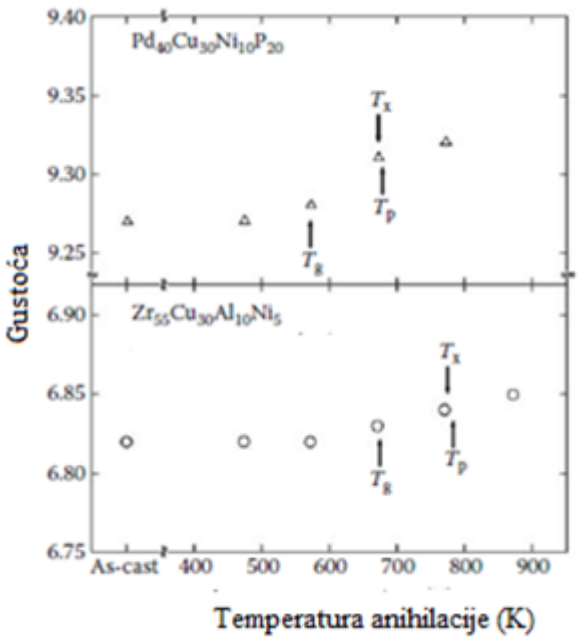
Slika 4.1 Ovisnost gustoće o brzini hlađenja [2]

Ali na brzinama hlađenja većima od oko 50-75 K/s gustoća je mnogo manja nego gustoća kristalne slitine i čini se da je gotovo neovisna o brzini hlađenja. Ova promatranja sugeriraju da građevni atomi imaju dovoljno vremena da se preraspodijele u gustu atomsku konfiguraciju kada se talina očvršćuje na relativno malim brzinama hlađenja i da što je veća gustoća masivnog metalnog stakla (i bliža prema kristalnoj slitini) to je manja brzina hlađenja.

Mala razlika u gustoćama između kristalne i staklene slitine indiciraju da slitine masivnog metalnog stakla imaju više stupnjeva gusto nasumičnog pakovanja stanja građevnih atoma u usporedbi s talinom koja traži veću brzinu hlađenja za oblikovanje stakla. Ovaj rezultat je sukladan sa trendom dobivenim strukturnom analizom. Gustoća pakiranja atoma rezultira u opadanju atomske mobilnosti i u povećanju viskoznosti. Nadalje, frekvencija kojom su atomi zarobljeni na granici tekućine/krutine opada u

većem stupnju gustog nasumičnog pakiranja, što dovodi do pada nukleacijske frekvencije kristalne faze. Ove promjene atomske mobilnosti i viskoznosti vode porastu reducirane temperature staklenog prijelaza $T_{rg} = {T_g}/{T_m}$ i također do pada brzine rasta kristalne faze.

Mjerena je i relativna promjena gustoće masivnih metalnih stakala anihilacijom slitine metalnih stakala na različitim temperaturama. Slika 4.2 pokazuje gustoće slitina $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{20}P_{20}$ i $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$,koje su izohronalno anihilirane 15 minuta, kao funkciju temperature anihiliranja T_a. Gustoće ovih slitina u staklenom stanju su izmjerene s iznosom 9.27 i $6.82 {g}/{cm^3}$. Može se uočiti da gustoća polako raste s porastom temperature anihiliranja, kao rezultat anihilacije slobodnog volumena, i ovaj trend se nastavlja do temperature staklenog prijelaza T_g. Ali gustoća masivnog metalnog stakla je mnogo veća nego kada je staklo anihilirano na temperaturi iznad temperature kristalizacije T_x. To je zato jer se staklo kristalizira pod ovim uvjetima i približava se ravnoteži. Zato je razlika u gustoćama između anihiliranog stakla i ravnotežne vrijednosti reducirana.



Slika 4.2 Ovisnost gustoće o temperaturi anihiliranja [2]

Očekuje se da se idealno staklo oblikuje na temperaturi T_K (Kauzmannova temperatura), na kojoj slobodni volumen ili konfiguracijska entropija iščezavaju. Eksperimentalno, uočeno je da je T_K malo niža od temperature staklenog prijelaza T_g. Zato se gustoća takvog idealnog stakla ρ_i može procijeniti da je:

$$\rho_i = \rho_g(1 + \Delta\beta\Delta T) \tag{4.2}$$

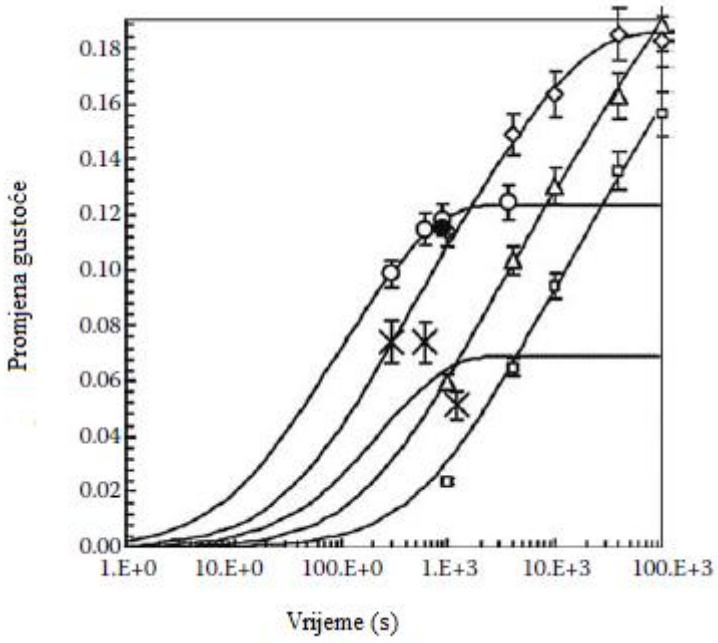
gdje je ρ_g gustoća potpuno relaksirane staklene slitine, $\Delta\beta = \beta^L - \beta^g$ je razlika između koeficijenata volumnog toplinskog širenja pothlađene tekućine i staklenih uvjeta
$\Delta T = T_g - T_K$
Čini se da ova idealna stakla imaju gustoću za oko 0.5% veću od gustoće potpuno relaksiranog stakla.

Model slobodnog volumena Turnbull-a i Cohen-a [2] korišten je za objašnjavanje svojstava metalnih stakala. Masivna metalna stakla osiguravaju izvrsnu priliku za proučavanje ponašanja tijekom strukturne relaksacije. To je učinjeno kroz mjerenja gustoće. Strukturna relaksacija javlja se u anihiliranoj staklenoj slitini ispod T_g i uključuje anihlaciju slobodnog volumena. Ovi procesi su bili istraženi veoma točno mjerenjima gustoće. Kroz ove eksperimente uočeno je da strukturna relaksacija u nekim slitinama masivnih metalnih stakala zauzima mjesto u dva koraka i da je promjena gustoće staklene slitine direktno povezana sa promjenama u slobodnom volumenu. Russew i Sommer su ustanovili kvalitativnu vezu između promjene gustoće i promjene duljine uzorka metalnog stakla kao [2]:

$$\Delta\rho = \rho(t) - \rho_0 = -\frac{\left[\frac{3W\Delta L_f(t)}{L_0}\right]}{L_0^3\left[1 + \frac{3\Delta L_f(t)}{L_0}\right]} \tag{4.3}$$

gdje je $\rho(t)$ gustoća kao funkcija vremena, ρ_0 je početna gustoća uzorka , W je težina uzorka, ΔL_f je promjena duljine uzorka, L_0 je početna duljina.

Slika 4.3 pokazuje promjenu relativne gustoće $\Delta\rho/\rho_0$ slitine $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{20}P_{20}$ kao funkciju vremena anihilacije na različitim temperaturama od 500 do 593 K. Može se uočiti da gustoća raste s porastom vremena anihilacije, pa je za očekivati da će doseći vrijednost zasićenja jednom kada se uspostavi ravnotežno stanje. Iz podataka je jasno da, dok se uzorak anihilira od 573K i 593 K on pokazuje vrijednosti zasićenja za vremena anihilacije od oko 2500 s i 600 s, dok uzorak anihiliran na nižim temperaturama pokazuje monotoni rast i ne pokazuje nikakvu tendenciju prema zasićenju u promatranom vremenu.



Slika 4.3 Promjena relativne gustoće s vremenom [2]

4.2 Toplinsko širenje

Koeficijent toplinskog širenja mjeren je u potpuno staklenom stanju, u strukturno relaksiranom stanju, u pothlađenom tekućem stanju i u uvjetima kristalizacije. Yavari je mjerio promjenu valnog vektora [2]

$$Q_{max} = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \tag{4.4}$$

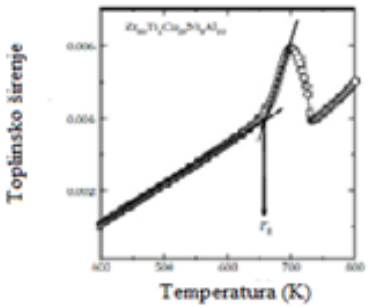
gdje je θ kutni položaj koji odgovara maksimumu difrakcijskog intenziteta, λ je valna duljna korištenog zračenja.
Pri tome je dobio informacije o strukturnoj relaksaciji metalnih stakala.

Valni vektor je povezan s srednjom međuatomskom udaljenosti u prvoj koordinacijskoj ljusci. Mjerenjem promjene vektora Q_{max} kao funkciju temperature, izračunat je volumni koeficijent toplinskog širenja koristeći vezu [3]:

$$\left[\frac{Q_{max}(T^0)}{Q_{max}(T)}\right]^3 = \frac{V(T)}{V(T^0)} = 1 + \alpha_{th}(T - T^0) \tag{4.5}$$

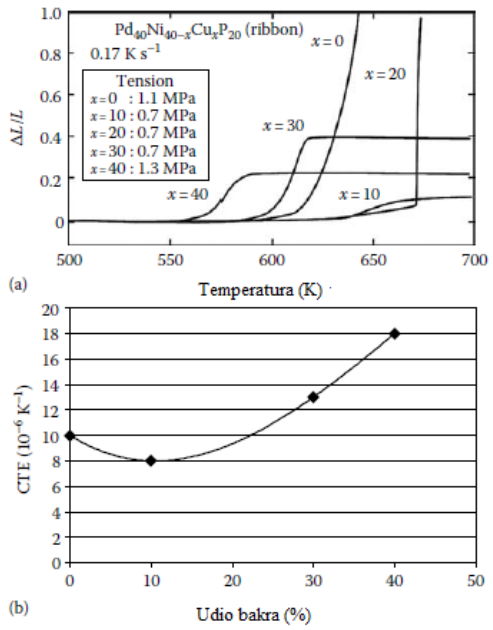
gdje je T^0 referentna temperatura, α_{th} volumni koeficijent toplinskog širenja.

Graf toplinskog širenja s temperaturom prikazan je na slici 4.4. Stakleni materijal širi se zagrijavanjem na više temperature. Ali kako se uzorak približava temperaturi T_g, strukturna relaksacija zauzima mjesto i koeficijent toplinskog širenja raste brzo. U onim slučajevima u kojima se primjeni naprezanje na uzorak tijekom eksperimenta, stvarna temperatura na kojoj je toplinska ekspanzija linearna može biti malo niža. Ali, kada uzorak uđe u područje pothlađene tekućine, tj. temperaturno područje između T_g i T_x, koeficijent toplinskog širenja je mnogo veći nego u uvjetima stakla ili nakon strukturne relaksacije. U kristaliziranim uvjetima, koeficijent toplinskog širenja je ponovno reduciran i njegova vrijednost je dosta slična vrijednosti staklene slitine.



Slika 4.4 Ovisnost toplinskog širenja o temperaturi [3]

Čini se da je koeficijent toplinskog širenja neovisan o brzini zagrijavanja kojom se uzorak grije do visokih temperatura. Slika 4.5a prikazuje promjenu toplinske dilatacije $\Delta L/L$ kao funkciju temperature za različite slitine. Vidi se da nema značajne promjene u $\Delta L/L$ u temperaturnom intervalu ispod T_g što govori da slitina ima ekstremno nizak koeficijent toplinskog širenja u staklenom stanju. Daljnjim porastom temperature, slitina se počinje širiti i slijedi brzi rast širenja u području pothlađene tekućine. Ali jednom kad uzorak dosegne kristalizacijski temperaturni raspon (600-615K) širenje staje. Trend je promatran u većini slitina masivnih metalnih stakala s nekoliko iznimaka. Slika 4.5b pokazuje promjenu koeficijenta toplinskog širenja kao funkciju bakrenog sadržaja staklene slitine. Koeficijent toplinskog širenja opada s porastom udjela bakra i onda raste s porastom bakrenog sadržaja.



Slika 4.5 (a) Varijacija toplinske dilatacije $\Delta L/L$ kao funkcije temperature za različite slitine. **(b)** Varijacija koeficijenta toplinskog širenja kao funkcije bakrenog sadržaja staklene slitine [3]

Čini se da je ponašanje toplinskog širenja masivnog metalnog stakla baziranog na bakru i samariju dosta različito ispod T_g. Na temperaturama iznad T_g koeficijent toplinskog širenja masivnog metalnog stakla baziranog na bakru početno raste i onda slijedi mala kontrakcija. Ali u slučaju masivnog metalnog stakla na bazi samarija, nema rasta koeficijenta toplinskog širenja iznad temperature T_g u području pothlađene tekućine. Ova prividna anomalija je objašnjena na temelju sljedeće razlike između dvaju stakala.

Promjena koeficijenta toplinskog širenja, iznad T_g može se objasniti kombinacijom dvaju dijelova, tj.

$$\Delta\alpha = \Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 \tag{4.6}$$

Član $\Delta\alpha_1$ je prisutan zbog prijelaza od staklenog stanja do stanja pothlađene tekućine i uvijek je pozitivan, a $\Delta\alpha_2$ je negativan. Ovisno o relativnim iznosima članova

$\Delta\alpha_1$ i $\Delta\alpha_2$, vrijednost $\Delta\alpha$ može biti pozitivna ili negativna. U slučaju masivnog metalnog stakla na bazi samarija, specifični iznos kontrakcije je red veličine veći nego u slučaju masivnog metalnog stakla na bazi bakra. Drugim riječima. $\Delta\alpha_2$ je puno negativniji nego $\Delta\alpha_1$. To je razlog zašto masivno metalno staklo na bazi samarija ima pad koeficijenta toplinskog širenja u području pothlađene tekućine.

4.3 Difuzija

Proučavanje difuzije je veoma važno u području metalnih stakala. Znanstveno je zanimljivo odrediti je li mehanizam difuzije u metalnim staklima različit od mehanizma difuzije u kristalnim materijalima. Posebno, važno je odlučiti je li jedno-atomni skok promatran u kristalnim materijalima istinit i kod metalnih stakala također. Istraživanja pokazuju da to nije tako posebno u području pothlađene tekućine. Nadalje, budući da su metalna stakla neravnotežni materijali, moguće je njihovo transformiranje u ravnotežnu konstituciju njihovim anihiliranjem na dovoljno visokim temperaturama na duže vrijeme. Tijekom anihilacije, ovisno o temperaturi na kojoj je napravljeno, staklo podliježe strukturnoj relaksaciji, faznom razdvajanju i kristalizaciji. Svi ovi procesi uključuju difuziju pa je onda i toplinska stabilnost metalnih stakala određena njihovim difuznim ponašanjem. Dakle, proučavanje difuznog ponašanja metalnih stakala je i znanstveno i tehnološki važno.

Istraživanja difuzije su se uglavnom provodila u staklenom stanju, na temperaturama ispod temperature kristalizacije T_x. Širina područja pothlađene tekućine ($\Delta T_x = T_x - T_g$) je veoma mala pa nije bilo moguće proučavati difuzna ponašanja u ovim materijalima u uvjetima pothlađene tekućine. Međutim, u masivnim metalnim staklima, koji pokazuju značajni raspon ΔT_x, situacija se značajno promijenila. Budući da je ΔT_x u masivnim metalnim staklima nekoliko desetaka stupnjeva, a u nekim slučajevima čak iznad 100 K, provedena su detaljna istraživanja difuznog ponašanja u području pothlađene tekućine kod masivnih metalnih stakala.

Općenito, korištene su tehnike radiopraćenja za pročuavanje difuznog ponašanja u slitinama masivnih metalnih stakala zbog njihove visoke osjetljivosti. Procedura ovih

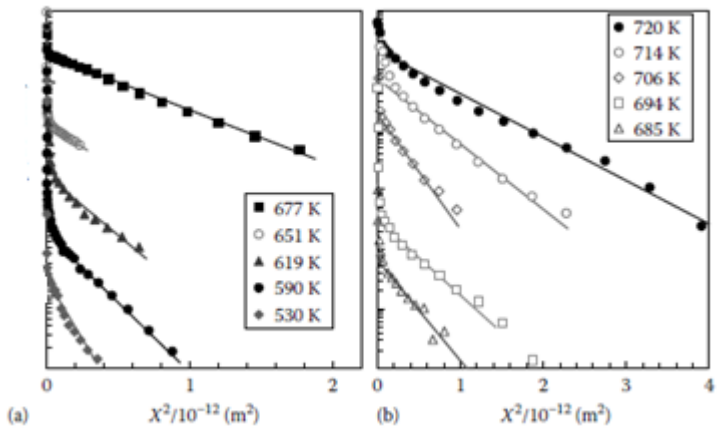
istraživanja je jednostavna. Tanki sloj atoma radiopraćenja se stavi na dobro ispoliranu glatku površinu uzorka i onda se provodi izotermalna difuzija kaljenjem na željenoj temperaturi i za potrebnu duljinu vremena. Time je dobiven koncentracijski profil dijeljenjem uzorka i određivanjem broja atoma praćenja. Uočeno je da vrijedi Fick-ov drugi zakon difuzije [4]:

$$C(x,y) = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{4.7}$$

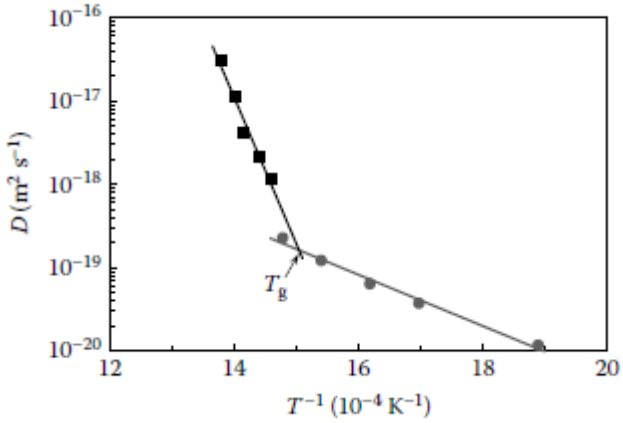
gdje je $C(x,y)$ koncentracija pratećih atoma mjereno u trenutku t, M je početni iznos broja pratećih atoma na površini, D je koeficijent difuzije, x je dubina prodiranja
Dakle, crtanjem $\ln C(x,y)$ nasuprot x^2 dobivamo pravac nagiba $-1/4Dt$ iz čega se određuje D.

Difuzno ponašanje metalnih stakala je osjetljivo na strukturnu relaksaciju. U nerelaksiranom uzorku difuzivnost opada kao funkcija vremena zbog strukturne relaksacije i anihilacije slobodnog volumena. Difuzivnost dostiže konstantnu vrijednost samo kada je uzorak potpuno relaksiran. Takva situacija se dobiva u slitinama masivnih metalnih stakala zbog relativno male brzine očvršćivanja pri kojoj su proizvedene staklene slitine.

Slika 4.6 pokazuje profile prodiranja za difuziju nikla 63 u fazama stakla i pothlađene taline $Zr_{55}Al_{10}Ni_{10}Cu_{25}$ masivnog metalnog stakla. Svi profili difuzije su gaussiani. Analiziranjem profila prodiranja koristeći metodu najmanjih kvadrata na jednažbu (4.7), izračunata je vrijednost D za različite temperature.



Slika 4.6 Temperaturna ovisnost difuzije nikla u slitini $Zr_{55}Al_{10}Ni_{10}Cu_{25}$ masivnog metalnog stakla [4]



Slika 4.7 Ovisnost difuzije o temperaturi [4]

Na slici 4.7 važno je uočiti nelinearnost. Podaci se, međutim, mogu podijeliti u dva podskupa od koji je svaki opisan različitom Arrheniusovom jednadžbom. Prvo područje je za temperature ispod „izvijanja“, a drugo područje za temperature iznad temperature „izvijanja“. Ova temperatura izvijanja, koja predstavlja promjenu temperaturne ovisnosti difuzivnosti, je identificirana kao temperatura staklenog prijelaza T_g. Dakle, Arrheniusovo ponašanje iznad T_g predstavlja difuzno ponašanja u stanju pothlađene tekućine ,a ispod T_g difuzno ponašanje u staklenom stanju. Eksponencijalni

faktor D_o i aktivacijska energija za difuziju su različiti u ovim dvama područjima. Difuzivnost u fazi pothlađene tekućine je mnogo viša nego ona dobivena ekstrapolacijom podataka niskih temperatura u staklenoj fazi.

Kombinirajući mjerenja viskoznosti i difuzije, Masuhr i suradnici su definirali karakteristčno vrijeme skoka za atomsku difuziju kao [4]:

$$\tau_D = \frac{l^2}{6D} \tag{4.8}$$

gdje je l atomski promjer, D je koeficijent difuzije
i usporedili su ga s vremenom strukturne relaksacije [4]

$$\tau_\eta = \frac{\eta}{G_\eta} \tag{4.9}$$

gdje je η viskoznost, G_η visokofrekvencijski modul

Oni su uočili da se temperaturna ovisnost difuzije aluminija uspoređuje dobro s temperaturnom ovisnosti ravnotežne viskoznosti. Autori su zaključili da se mali i srednje veliki atomi, koji imaju mala karakteristična vremena skoka, okupljaju pri nižim temperaturama iz mobilnosti tekuće faze koja je određena s viskoznosti.

4.4 Električna otpornost

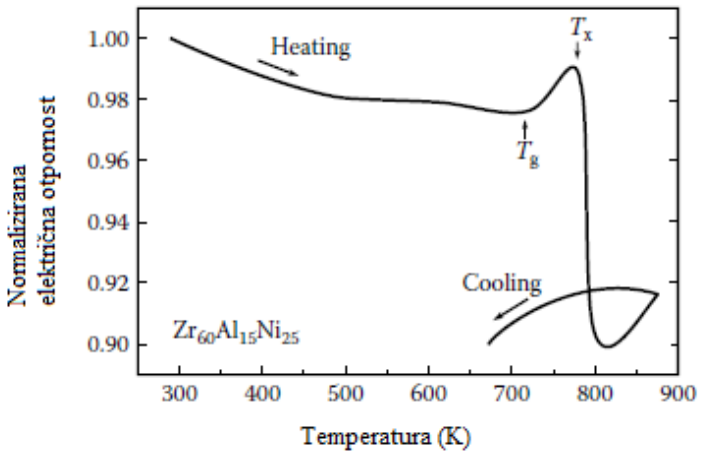
Zbog njihove intrinzične poremećene strukture, metalna stakla pokazuju električnu otpornost od otprilike dva reda veličine veću nego njihova kristalna stanja. Dvije tipične karakteristike metalnih stakala općenito su: (1) relativno visoka električna otpornost koja je veća od $1\mu\Omega m$ i (2) mali i ponekad negativni temperaturni koeficijent otpornosti (TCR). Budući da nema promjene u atomskoj konfiguraciji tijekom oblikovanja stakla, tekućina i staklo strukturno i termodinamički pripadaju istim fazama. Zato i tekućina i staklo iste kompozicije pokazuju slične iznose temperaturnog koeficijenta otpornosti.

Korištena su mjerenja električne otpornosti pri proučavanju ponašanja staklenog prijelaza i relaksacijskog ponašanja metalnih stakala. Chen i Turnbull su mjerili eletričnu

otpornost Au-Ge-Si i Pd-Au-Si metalnih stakala [1]. Oni su uočili da slitina stakla Au-Ge-Si pokazuje negativan temperaturni koeficijent otpornosti, dok slitina Pd-Au-Si pokazuje pozitivan. Iako je nagib električne otpornosti kao funkcije temperature narastao nakon staklenog prijelaza, ovo je bio dodatak pada nanokristalih faza u području pothlađene tekućine.

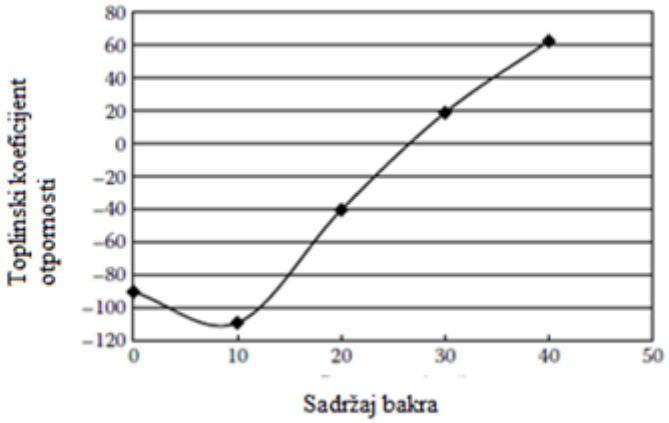
Postojao je samo ograničen broj istraživanja električne otpornosti dobivenih slitina masivnih metalnih stakala. Mjerenja su uglavnom izvedena na slitinama baziranima na cinku i paladiju.

Slika 4.8 pokazuje varijacije normalizirane električne otpornosti, $R(T)/R_0$, gdje $R(T)$ predstavlja otpornost na temperaturi T a R_0 je otpornost na 300 K za slitinu stakla $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$. Može se uočiti da električna otpornost opada sa porastom temperature od 300 K do T_g; što daje negativan toplinski koeficijent otpornosti. Ali, graf pokazuje točku infleksije oko 450K, i u toj točki, električna otpornost počinje polako rasti s porastom temperature, iako ima mali (ali još uvijek negativan) nagib. Na ovoj temperaturi javlja se strukturna relaksacija. Ali jednom kada je uzorak dostigao temperaturu iznad T_g, tj. kada uzorak dođe u stanje pothlađene tekućine, slitina pokazuje pozitivan koeficijent toplinske otpornosti i promjena otpornosti je gotovo linearna s temperaturom do temperature kristalizacije. Jednom kada započne kristalizacija, električna otpornost naglo pada.



Slika 4.8 Ovisnost normalizirane otpornosti o temperaturi [2]

Slika 4.9 pokazuje graf ovisnosti temperaturnog koeficijenta otpornosti slitine $Pd_{40}Ni_{40-x}Cu_xP_{20}$ masivnog metalnog stakla o udijelu bakra. Može se uočiti s ovog grafa da je toplinski koeficijent otpornosti negativan za male udijele bakra i polako postaje pozitivan, prolazeći kroz vrijednost nula, kako se udio bakra povećava. Dakle, moguće je dobiti nultu vrijednost toplinskog koeficijenta otpornosti finim povećavanjem udijela bakra u slitini masivnog metalnog stakla.



Slika 4.9 Ovisnost temperaturnog koeficijenta otpornosti slitine $Pd_{40}Ni_{40-x}Cu_xP_{20}$ o udijelu bakra [2]

U većini slučajeva, električna otpornost je mjerena zagrijavanjem uzorka stakla od sobne temperature u staklenom stanju do stanja pothlađene tekućine i ponekad u tekućem stanju. Okai [1] je mjerio električnu otpornost slitine $Zr_{55}Cu_{30-x}Al_{10}Ni_5Nb_x$ masivnog metalnog stakla na temperaturama od 300 K do 2 K. Uočio je da električna otpornost u ovim slitinama opada polako s padom temperature i da je otpornost pala okomito na 2.8 K u slitini $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ što je sugeriralo da je električna otpornost ove slitine slična električnoj otpornosti staklenih supravodljivih slitina.

Kristalizacijsko ponašanje slitina $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, $Cu_{43}Zr_{43}Al_7Ag_7$ je analizirano je koristeći mjerenja električne otpornosti. Slitina $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ je bila izotermalno anihilirana na 663 K. Mjerenja električne otpornosti ove slitine, u kojoj otpornost opada s vremenom, pokazala su da postoje dva različita stadija redukcije otpornosti s vremenom anihilacije, što je sugeriralo da će se kristalizacija završiti u dva

stadija. Rezultati električne otpornosti su bili analizirani za stupanj kristalizacije $x(t)$ koristeći vezu [2]:

$$x(t) = \frac{\rho_0 - \rho(t)}{\rho_0 - \rho(\infty)} \tag{4.10}$$

gdje su ρ_0 i $\rho(\infty)$ su električne otpornosti na početku ($t = 0$) i na kraju kristalizacije. Rezultati su analizirani koristeći Mehl-Avrami-Kolmogorov pristup [2]

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n) \tag{4.11}$$

gdje je k kinetički faktor, n je Avramijev eksponent

Budući da se kristalizacija dogodila na dva stadija, izračunate su dvije vrijednosti od n, a iz njih onda i mehanizam rasta.

4.5 Viskoznost

Viskoznost je možda najvažnije fizikalno svojstvo taline koje određuje sposobnost oblikovanja stakla i ponašanje toka. Rekli smo da se tekućina može pothladiti do temperature ispod temperature staklenog prijelaza T_g bez dopuštanja kristalizacije i da se tada oblikuje staklena faza. Oblikovanje staklene faze povezano je sa značajnim porastom viskoznosti pothlađene taline na T_g. Dok je viskoznost jednostavne slitine tipično oko 0.001 $Pa \cdot s$ u točki taljenja, ona raste do oko $10^{12} Pa \cdot s$ na T_g, vrijednosti pomoću koje se definira T_g. Dakle, svaka tekućina koja zadržava viskoznost od $10^{12} Pa \cdot s$ bez kristalizacije će biti smatrana staklom, bez obzira na sastav slitine i kompoziciju slitine.

Ovisno o brzini promjene viskoznosti s temperaturom, tekućine su bile tradicionalno podijeljene na dvije kategorije- jake i slabe. U slučaju jakih tekućina, viskoznost je visoka blizu točke taljenja i raste naglo s padom temperature slijedeći Arheniussovo ponašanje. U slabim tekućinama, s druge strane, viskoznost je niska na

temperaturi taljenja, i polako raste s padom temperature i odjednom naraste blizu temperature staklenog prijelaza T_g.

Tijekom izotermalnih anihilacijskih eksperimenata uočeno je da prividna viskoznost naglo raste s vremenom anihilacije i da doseže gotovo konstantnu vrijednost nakon dugog vremena anihiliranja. Ova se vrijednost odnosi na ravnotežnu viskoznost. Vrijednost ravnotežne viskoznosti je drugačija za različite temperature. Promjena viskoznosti se događa zbog procesa relaksacije i stupa na snagu u staklenoj fazi da bi se postigla ravnoteža pothlađenog područja. Ravnotežna viskoznost je dobivena prilagodbom podataka prividne viskoznosti koristeći eksponencijalnu funkciju [5]:

$$\log\eta(t,T) = \log\eta_g + \log\frac{\eta_{eq}(T)}{\eta_g}\left[1 - \exp\left\{1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right\}\right] \tag{4.12}$$

gdje je $\eta(t,T)$ mjerena prividna viskoznost, η_g je prividna viskoznost za staklenu slitinu u procesu, $\eta_{eq}(T)$ je ravnotežna viskoznost na temperaturi T, τ je vrijeme relaksacije za viskozni tok, β je koeficijent u razvoju polinoma.

Viskoznost tekućih slitina je mjerena različitim metodama. Budući da je viskoznost definirana kao mjera otpora toku, moguće je odrediti viskoznost mjerenjem napetosti tekućine i koristeći relaciju [5]:

$$\eta = \frac{\sigma_{tok}}{\dot{\gamma}} \tag{4.13}$$

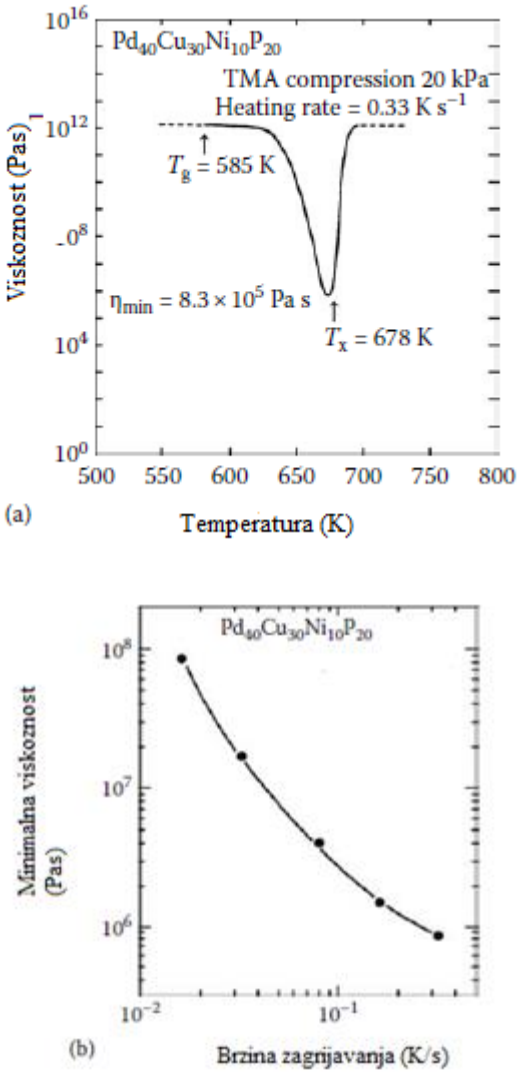
gdje σ_{tok} predstavlja eksperimentalno određenu napetost toka, a $\dot{\gamma}$ brzinu promjene naprezanja.

Viskoznost kao funkcija promjene brzine napetosti tekućine može se opisati koristeći jednadžbu [5]:

$$\eta = A\dot{\gamma}^{n-1} \tag{4.14}$$

Varijaciju viskoznosti s temperaturom slitine $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ pri brzini zagrijavanja od $20K/min$ i naprezanjem iznosa 20 kPa prikazuje slika 4.10a. Viskoznost ostaje gotovo konstanta do temperature T_g, na kojoj ona počinje padati, prvo polako a onda i veoma brzo dosežući svoj minimum. Minimum temperature (675 K u ovom slučaju) odgovara

temperaturi kristalizacije. Nakon kristalizacije, viskoznost postepeno raste sa porastom temperature i onda postiže čvrstu vrijednost pri završetku kristalizacije. Nadalje, uočeno je da viskoznost opada s povećavanjem brzine dovođenja topline, kako prikazuje slika 4.10b.



Slika 4.10 (a) Ovisnost viskoznosti o temperature. (b) Ovisnost minimum viskoznosti o brzini zagrijavanja uzorka [5]

Poglavlje 5: Primjena metalnih stakala

5.1 Specijalne karakteristike metalnih stakala

Jedna od najvećih prednosti metalnih stakala je ta da se mogu proizvesti u velikom rasponu debljina. Kao što smo spomenuli ranije, zbog prisutnosti velikog broja komponenti u sustavu slitine kritična brzina hlađenja potrebna za oblikovanje staklene faze je veoma mala, tipično 1-10 K/s. Zahvaljujući tome, postalo je moguće proizvesti metalna stakla u velikom rasponu deljina u potpunom staklenom stanju. Staklene niti promjera većih od 10 mm su proizvedeni u sastavima slitina koje su bazirane na kalciju, kobaltu, bakru, željezu, lantaniju, magneziju, niklu, paladiju, platini, titanu, i cinku. Trenutno, najveći promjer koji se uspio proizvesti u potpunom staklenom stanju je 72 mm u slitini $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$. Ali, čini se da nema teoretske granice na debljinu proizvedenog stakla koja se može proizvesti za potpuno staklenu strukturu, dokle god je moguće dizajnirati prikladnu kompoziciju i očvršćivati talinu brzinom koja je veća od kritične brzine hlađenja za oblikovanje stakla. Prednosti velikog raspona debljina za industrijske primjene nemaju granica. Dijelovi se mogu proizvoditi ne samo za elektronske primjene u MEMS (mikro-elektromehanički sustavi) uređajima nego i za velike komponente .

Viskoznost metalnih stakala je veoma niska na ovom temperaturnom području pa je veoma lako oblikovati kompleksnije oblike metalnih stakala.

Oblikovanje metalnih stakala u području pothlađene tekućine može se kvantitativno izraziti preko Hagen-Poiseuille-ove jednadžbe [8]:

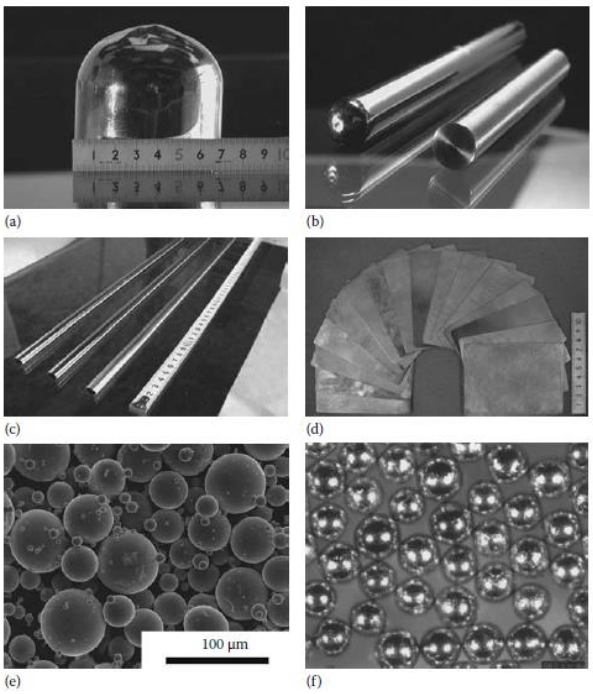
$$p = 16v\eta \frac{L}{d^2} \tag{5.1}$$

gdje je p potrebni tlak da tekućina viskoznosti η brzinom v prođe kroz područje debljine d i duljine L. Maksimalno dostupno vrijeme za oblikovanje procesa je dano vremenom postizanja kristalizacije $t_{kristal}$. Uvrštavanjem $v = L/t_{kristal}$ u prethodnu jednadžbu, dobivamo maksimalnu duljinu koja se može popuniti:

$$L = \sqrt{\frac{pt_{kristal}d^2}{16\eta}} \tag{5.2}$$

Sljedeća veoma važna karakteristika metalnih stakala je njihova velika granica elastičnog naprezanja. Suprotno kristalnim slitinama, gdje je granica naprezanja puno manja, većina slitina metalnih stakala izdržava granicu elastičnog naprezanja oko 2 % na sobnoj temperaturi. Najsnažnija kombinacija Youngovog modula i velika granica elastičnog naprezanja mogu se korisno upotrijebiti za primjenu u različitim komercijalnim i visokovolumnim primjenama

Sljedeće specijalno svojstvo metalnih stakala je njihova visoka čvrstoća. Zbog toga, metalna stakla upotrebljavaju se u područjima gdje je bitna otpornost materijala.



Slika 5.1 Različite vrste proizvedenih metalni stakala [8]

5.2 Strukturne primjene

Velika čvrstoća, niski Youngov modul, velika granica elastičnog naprezanja, lako oblikovanje u području pothlađene tekućine su glavne karakteristike metalnih stakala koje ih čine privlačnima za strukturne primjene. Kao što smo ranije rekli, veliko područje pothlađene tekućine u slitinama matalnih stakala nude izvrsnu priliku za lako oblikovanje kompleksnijih oblika. To je uglavnom zato što je brzina naprezanja proporcionalna s primjenjenim pritiskom.

5.2.1 Sportska dobra

Metalna stakla su našla široku primjenu u sportskim dobrima (rekvizitima) zbog njihovih željenih mehaničkih svojstava: visoka čvrstoća i velika granica elastičnosti. Odlična mehanička svojstva metalnih stakala na bazi cirkonija su primjenjena u golfskim klubovima i to u teniskim reketima. Također, metalna stakla su našla primjenu i u batićima za baseball, skijama i snowboardima, dijelovima bicikla te ribarskoj opremi.

Metalna stakla se općenito proizvode u obliku štapova ili ploča. Ali za upotrebu u golfskim klubovima potrebno je napraviti masivne oblike sa širokom površinom. Zato su Kakiuchi i suradnici [8] razvili metodu za proizvodnju $250 \times 220 \times 3$ mm glatke ploče slitine $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ metalnog stakla na bazi cirkonija. „Letjeti“ je jedan od nakritičnijih zahtjeva izvedbe i za klubove i lopte u igri golfa. Glavni faktor koji uzrokuje let loptice je odbojna sila između palice i loptice. Da bi se povećala odbojna sila, ponuđači su modificirali materijal od kojeg je napravljena loptica jer na odbojnu silu većinom utječe gubitak energije zbog deformacije loptice. Bilo je moguće povećati utjecaj odbojne sile koristeći za lopticu metalna stakla na bazi cirkonija. Npr, odbojna korisnost (definirna kao omjer brzine loptice i brzine palice) je pronađena da je 1.43 za slitinu metalnog stakla, dok je ona iznosila samo 1.405 za slitinu na bazi titana. Domet je bio 225 m za slitinu metalnog stakla, dok je on bio samo 213 m za slitinu na bazi titana.



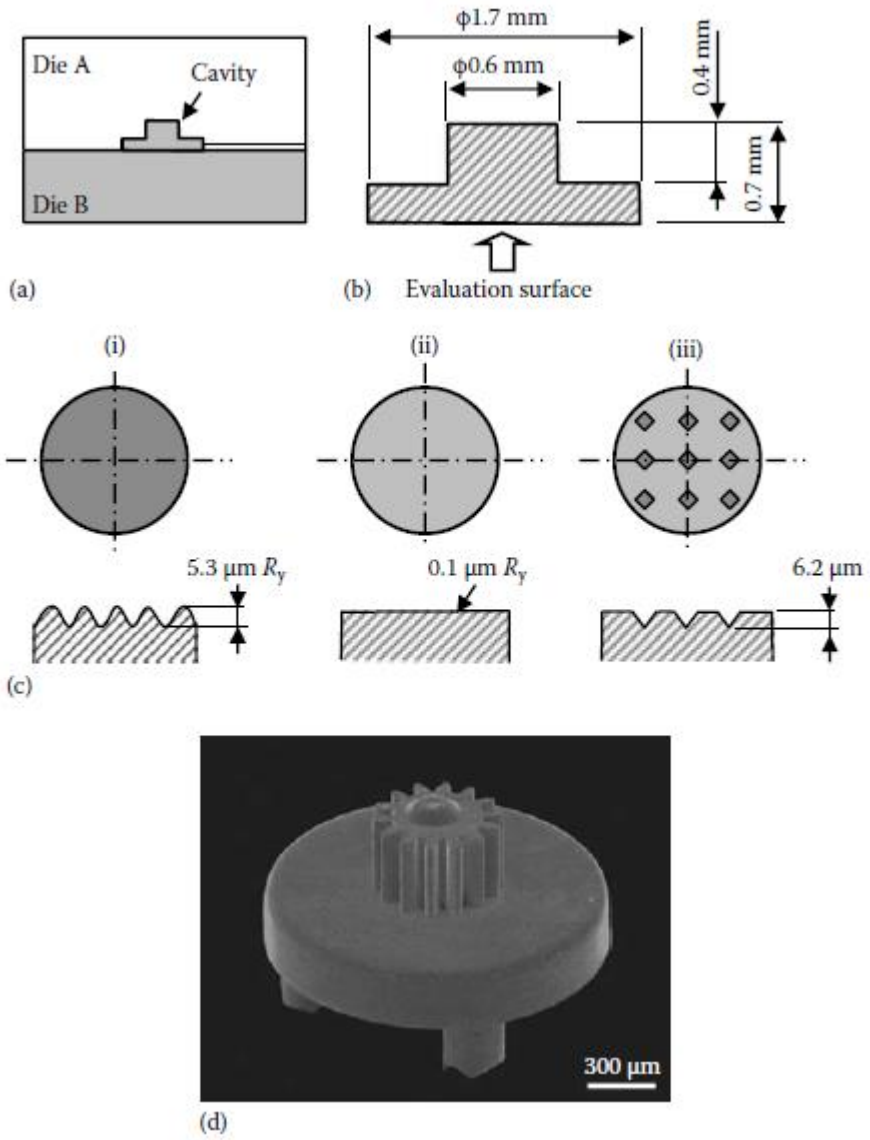
Slika 5.2 Sportski rekviziti na bazi metalnih stakala [2]

5.2.2 Preciznost zupčanika

Metalna stakla su idealni materijali za male geometrijske oblike budući da su oni visoko homogeni čak i na nanoskali, zbog izostanka kristalnih svojstava kao što su zrna u staklenom materijalu. Stupanj poroznosti u oblikovanom staklu je značajno reduciran. Zbog izvrsnih karakteristika slitina metalnih stakala, moguće je proizvesti ekstremno male dijelove kompleksnog dizajna koristeći metalna stakla.

Slika 5.3a pokazuje shematsku ilustraciju korištenih dvaju alata. Šupljina u gornjem dijelu (dio A) sastoji se od dvije koncentrične cilindrične rupe s promjerima od 1.7 i 0.6 mm i visinama od 0.3 i 0.4 mm.

Slika 5.3b pokazuje shematsku ilustraciju uzorka. Šupljina ima pojednostavljenu geometriju mikroalata.

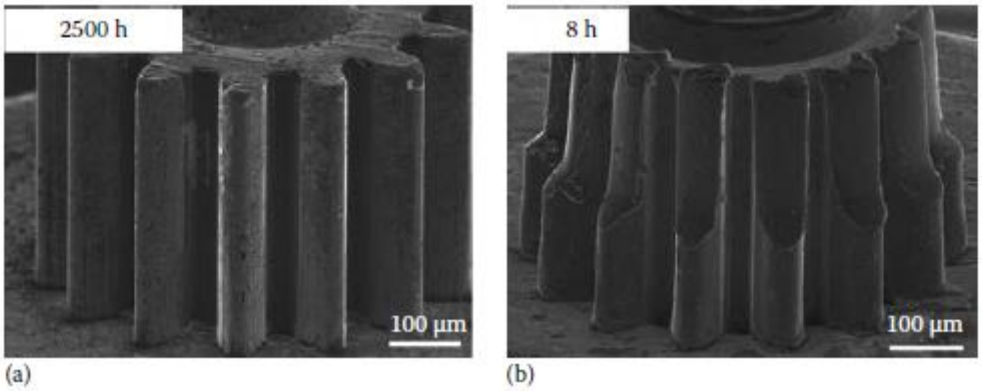


Slika 5.3 (a) Shematska ilustracija korištenih dvaju alata. Šupljina u gornjem dijelu (dio A) sastoji se od dvije koncentrične cilindrične rupe s promjerima od 1.7 i 0.6 mm i visinama od 0.3 i 0.4 mm. **(b)** Shematska ilustracija uzorka. Šupljina ima pojednostavljenu geometriju mikroalata. [11]

5.2.3 Motori

Mikro motori s velikim zakretnim momentom koriste se u različitim inžinjerskim poljima. S razvojem tehnologije i potrebom za minimiziranjem, veličina motora je konstantno padala. Na primjer, minimalna veličina motora 1985. godine je bila 12 mm, i bila je reducirana na 7 mm 2000. godine i na 2.4 mm 2005. godine.

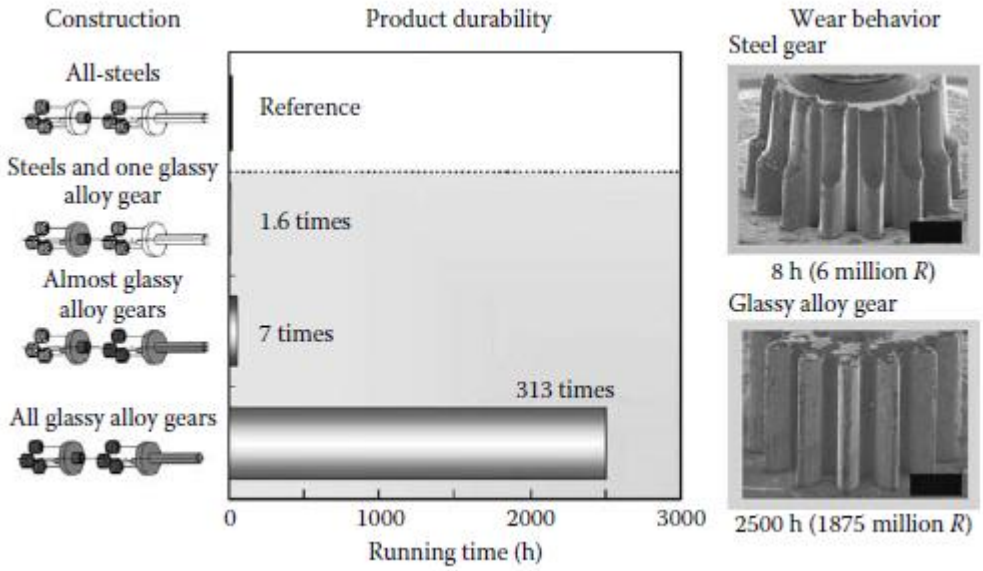
Slika 5.4a prikazuje zupčanike napravljene od metalnog stakla na bazi nikla nakon 2500 sati testa izdržljvosti (što odgovara 1875 milijuna okretaja) i slika 5.4b pokazuje zupčanike napravljene od čelika na bazi ugljika nakon 8h (što odgovara 6 milijuna okretaja). Zubi zupčanika napravljenih od čelika na bazi ugljika su se oštetili već nakon 8 sati upotrebe, dok su zubi slitine metalnog stakla u veoma dobrom stanju čak nakon 2500 sati upotrebe.



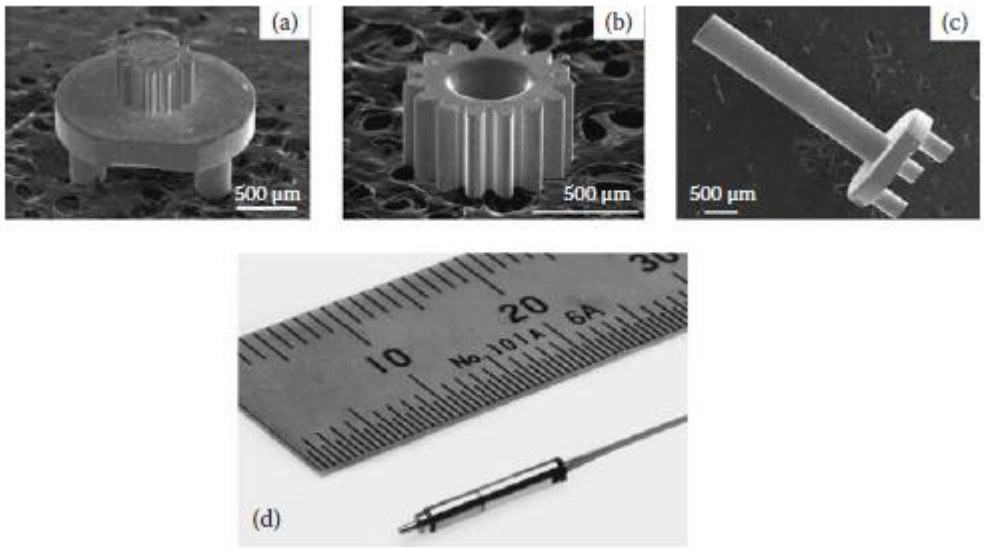
Slika 5.4 (a) Zupčanici napravljeni od metalnog stakla na bazi nikla; **(b)** Zupčanici napravljeni od čelika na bazi ugljika. [2]

Slika 5.5 pokazuje usporedbu ponašanja zupčanika napravljenih od različitih materijala u motoru promjera 2.4 mm. Kao referentna točka koriste se zupčanici napravljeni od čelika na bazi ugljika. Životni vijek zupčanika je bio 1.6 puta veći kada slitina metalnog stakla zamijeni jedan od zuba. Međutim, život zupčanika je narastao 7 puta kada je više zuba zamijenjeno sa slitinom metalnog stakla. Ali u slučaju svih zuba od slitina metalnog stakla, životni vijek zupčanika je bio 313 puta veći nego kod zupčanika od čelika na bazi ugljika.

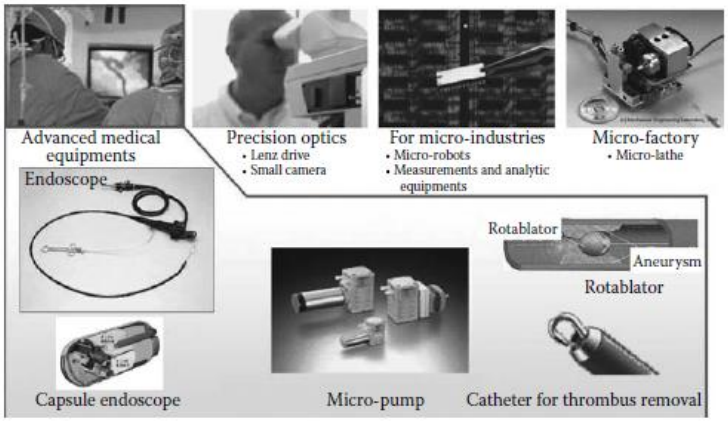
Ohrabren ovim saznanjem, Inoue [1] je proizveo najmanji motor (promjera 1.5 mm i duljine 9.4 mm) koristeći slitinu metalnog stakla na bazi nikla. Komponente ovakvih motora ne mogu se napraviti ni kojim mehaničkim metodama. Slika 5.6 prikazuje različite komponente ovog motora.



Slika 5.5 Usporedba ponašanja zupčanika od različitih materijala u motoru promjera 2.4 mm [2]



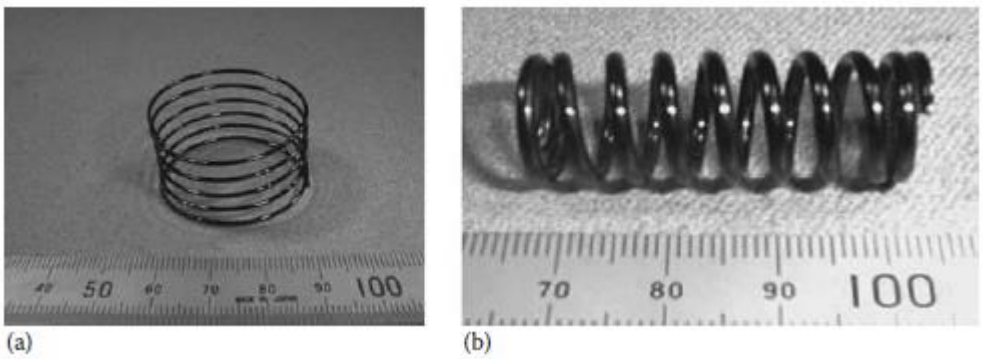
Slika 5.6 Komponente motora promjera 1.5 mm i duljine 9.4 mm [2]



Slika 5.7 Primjena motora promjera 1.5 mm i duljine 9.4 mm [2]

5.2.4 Automobilske opruge

Mehanička svojstva metalnih stakala su posebno prikladna za njhovu upotrebu u oprugama. Ovi materijali imaju veliku čvrstoću i granicu elastičnog naprezanja čime se povećava modul elastičnosti. Nadalje, visoka čvrstoća i mali Youngov modul dopuštaju oprugama kraću duljinu. Dodatno, korištenjem prikladnih kompozicija slitina metalnih stakala u automobilskim oprugama, moguće je smanjiti masu motora reduciranjem veličine cilindra i posljedično, smanjiti potrošnju goriva. Procjenjeno je da ako se konvencionalne opruge napravljene od čelika na bazi silicija zamjene oprugama napravljenima od metalnih stakala na bazi cinka i titana, ukupna masa motora će se smanjiti za oko 4 kg.



Slika 5.8 Automobilske opruge napravljene od slitine metalnog stakla [12]

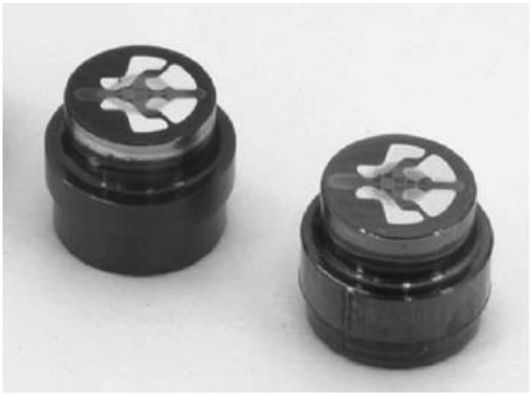
5.2.5 Dijafragme za tlačne senzore

Tlačni senzori koriste se kao kontrola ubacivanja goriva za nižu potrošnju automobila čime se smanjuje emisija štetnog ugljikovog dioksida. Senzori djeluju kao pretvarači, koji transformiraju parametre koje želimo detektirati u pomak. Metalne dijafragme su napravljene od čelika bez napetosti. Budući da iznos generirane napetosti određuje mjeru osjetljivosti, poželjno je ugraditi materijal koji ima mali Youngov modul. Da bi dobili osjetljivost veću od moguće s komercijalnim dijafragmama, potrebno je proizvesti novi materijal sa malim Youngovim modulom i velikom čvrstoćom. U tu svrhu najviše se koriste metalna stakla na bazi cinka i nikla.

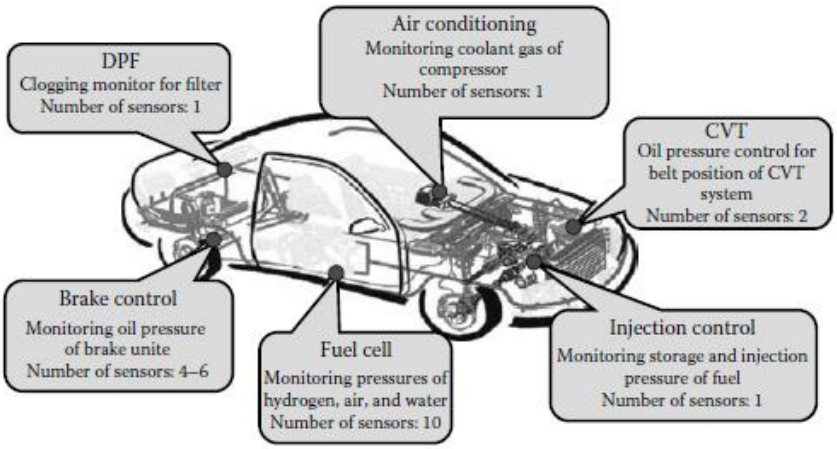
Napetost ε na donjoj ploči dijafragme može se izraziti kao [3]:

$$\varepsilon = \alpha \frac{Pa^2}{Et^2} \tag{5.3}$$

gdje je α konstanta, P je primjenjeni tlak, a je efektivni promjer dijafragme, E je Youngov modul, t je debljina dijafragme



Slika 5.9 Komponente automobila u kojima se tlačni senzori mogu koristiti [3]



Slika 5.10 Očekivano tržište za tlačne senzore koji se koriste u različitim dijelovima automobila [3]

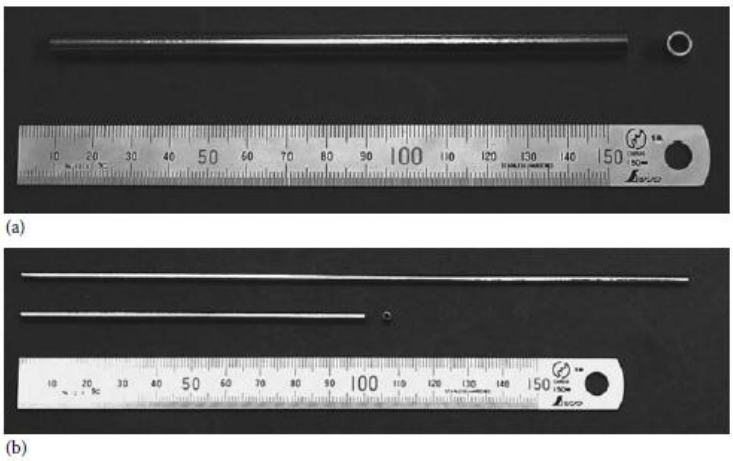
5.2.6 Cijevi za Koriolisov mjerač protoka

Koriolisov mjerač protoka je jedinstveni mjerač koji se koristi direktno za mjerenje mase fluida. Vrijednost dobivena ovim instrumentom je neovisna od temperaturama okoliša kao i o strukturi mjerenog fluida. Time je ovaj uređaj postao popularan u različitim industrijama, poluvodičima, biomedici, i naprednim kemijskim industrijama. Ovaj mjerač proizveden 1979, sastoji se od osjetljive cijevi kroz koju teče fluid čiju masu želimo odrediti i sastoji se još i od vibracijskog generatora koji daje primarne vibracije osjetljivoj cijevi. Ove vibracijske amplitude su proporcionalne masi fluida. Mjerenjem maksimuma elastične deformacije δ_{max} u cijevi, možemo izračunati Koriolisovu silu F_C (silu kojom fluid djeluje na stjenke cijevi) i iz te sile možemo izračunati masu fluida. δ_{max} je dan s [2]:

$$\delta_{max} = \frac{4F_C l^3}{3\pi E(d_2^4 - d_1^4)} \tag{5.4}$$

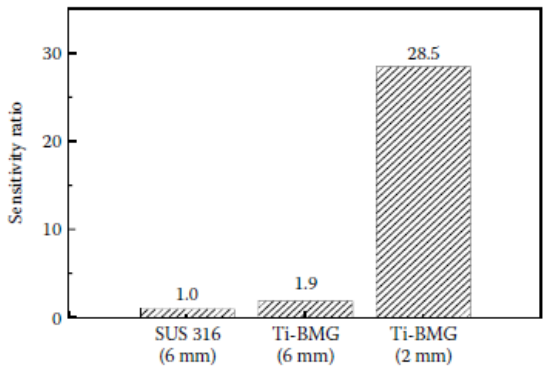
gdje su l , d_1, d_2 duljina i unutarnji te vanjski promjer cijevi, a E je Youngov modul.

Vidimo da je δ_{max} obrnuto proporcionalan Youngovom modulu i zato se viša osjetljivost može dobiti upotrebom materijala koji imaju mali Youngov modul. Tako se za proizvodnju ovih cijevi koristi matalno staklo na bazi titana, kao što prikazuje slika:



Slika 5.11 Metar izrađen od slitine metalnog stakla [2]

Osjetljivost cijevi za Koriolisov mjerač protoka određena je koristeći metalno staklo na bazi titana. Izmjerene vrijednosti pokazuju sličnu linearnost u toku od 0.1ml/min do 1000ml/min. Slika prikazuje dobivene osjetljivosti cijevi napravljene koristeći promjere 6 i 2 mm. Koeficijent linearne korelacije za podatke je 0.99997 za promjer cijevi od 2 mm napravljene od metalnog stakla na bazi titana, 0.995 za promjer 6 mm i 0.997 za cijev od čelika.



Slika 5.12 Ovisnost osjetljivosti cijevi za Koriolisov metar toka o materijalu. [2]

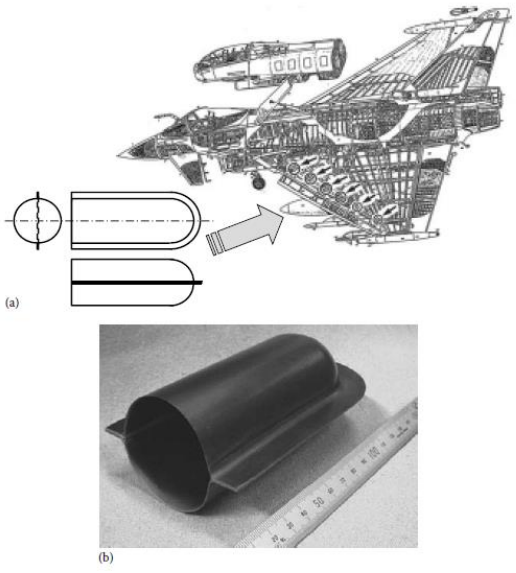
5.2.7 Optički zrcalni uređaji

Glavni zahtjevi za zrcala su glatke površine i visoka refleksivnost. Ovi zahtjevi se susreću u slučaju nanokristalnih (ili staklenih) materijala jer oni nemaju zrnate strukture pa onda ni zrnatih rubova od kojih bi se svjetlost mogla otklanjati. U tu svrhu korištena su polimerna i oksida stakla jer su oni također transparentni.

Metalna stakla su nanokristalna i mogu se lako oblikovati u kompleksne oblike u uvjetima pothlađene tekućine. Metalna stakla su bila korištena za refleksivne površine optičkih uređaja. Primjer slitina metalnog stakla koja se koristi u ovu svrhu je metalno staklo na bazi cirkonija s kompozicijom $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$.

5.2.8 Dijelovi aviona

Metalna stakla se koriste i u proizvodnji dijelova aviona, posebno za prednji dio krila. Takvi dijelovi su konvencionalno pravljeni pomoću slitine titana. Metalna stakla se, međutim, mogu oblikovati na nižim temperaturama i na nižim napetostima u području pothlađene tekućine. Općenito, potrebna je visoka korozijska otpornost za ovaj dio aviona jer je taj dio izložen djelovanju kiše i morske vode.

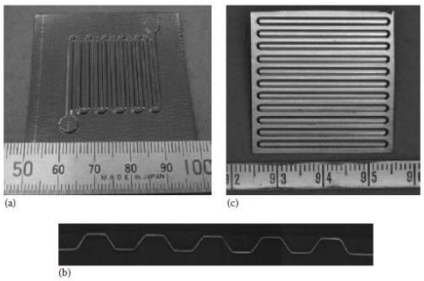


Slika 5.13 Dijelovi aviona koji se prave na bazi slitine metalnih stakala [3]

5.3 Kemijske primjene

Velika korozijska otpornost metalnih stakala igra veliku ulogu u ovoj grupi primjena. Uz ovo, visoka čvrstoća i lako oblikovanje također daje važnost. Metalna stakla su bila posebno razmatrana kao najprikladniji materijali za razdvajanje spremnika s gorivom. Sustav gorivih ćelija ima visoku korisnost u usporedbi s motorima s unutarnjim izgaranjem jer direktno pretvaraju kemijsku energiju goriva u električnu. Korištenjem gorivih ćelija očekuje se smanjiti potrošnju fosilnih goriva i reducirati emisiju ugljikovog dioksida koja vodi do globalnog zagrijavanja. U zadnje vrijeme napravljen je napredak u razvoju protonske membrane gorive ćelije korištenjem korozijske otpornosti i viskoznosti metalnih stakala.

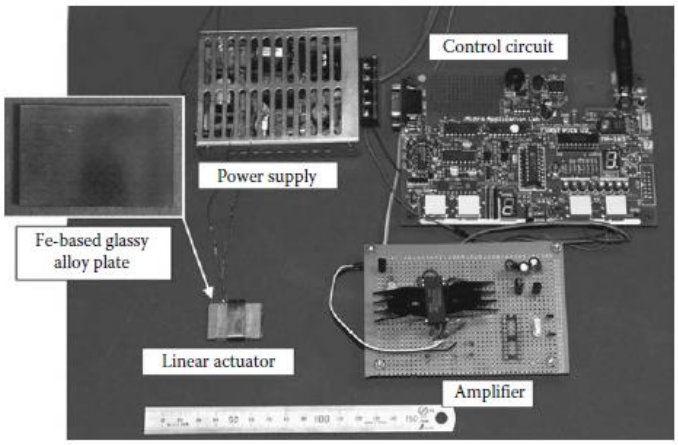
Zbog visoke izlazne gustoće struje i rada na niskim temperaturama, ovakve membrane su pogodne za kućansku i automobilsku upotrebu. Međutim, glavni njezini dijelovi, membrana, katalizator i pregrada, su još problemi koje treba riješiti. Funkcija pregrade je prijenos goriva do reakcijskog dijela, koji sadrži reakcijske produkte, akumulira generirani elektricitet i mehanički podržava ćeliju. Pregrada, imajući takve važne uloge, sadrži više od 60% mase gorive ćelije i više od 30% cijene proizvoda. Zato, masa, volumen i cijena gorive ćelije se može značajno smanjiti stavljajući u pregradu supstrat drugačiji od grafita. Iako je čelik privlačan supstrat, pokazano je postojanje velikog pada izlaznog napona zbog oblikovanja sloja na površini pregrade. Zato su metalna stakla razmatrana kao zamjenski materijal. Metalna stakla bi trebala biti idealna za pregrade jer imaju veliku čvrstoću, veliku korozivnu otpornost i izvrsnu sposobnost oblikovanja u području pothlađene tekućine.



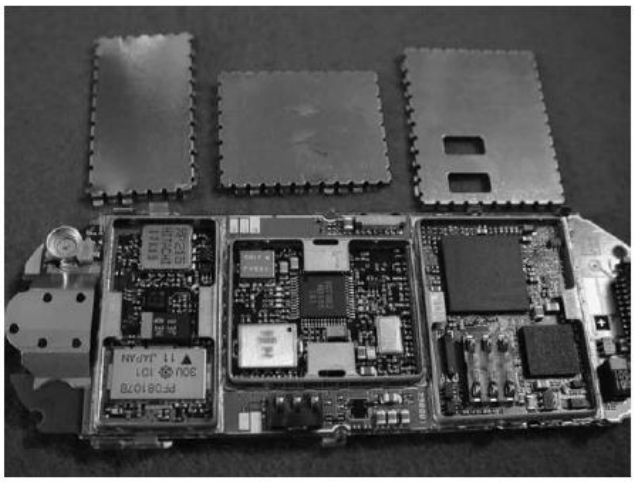
Slika 5.14 Gorive ćelije napraljene od slitine metalnog stakla [5]

5.4 Magnetske primjene

Metalna stakla su našla primjenu i u transformatorima. Današnji elektronski uređaji su sve manji i manji u veličini dosežući mikrometarske i nanometarske razine. Mikroelektromehanički sustavi i nano-elektromehanički sustavi su danas osnova svijeta. Tražene dimenzije proizvoda su od 50 do 5 nm. Metalna stakla s visokom permeabilnosti čine se kao naprikladniji materijali.



Slika 5.15 Elektronički uređaj na bazi slitina metalnog stakla [2]

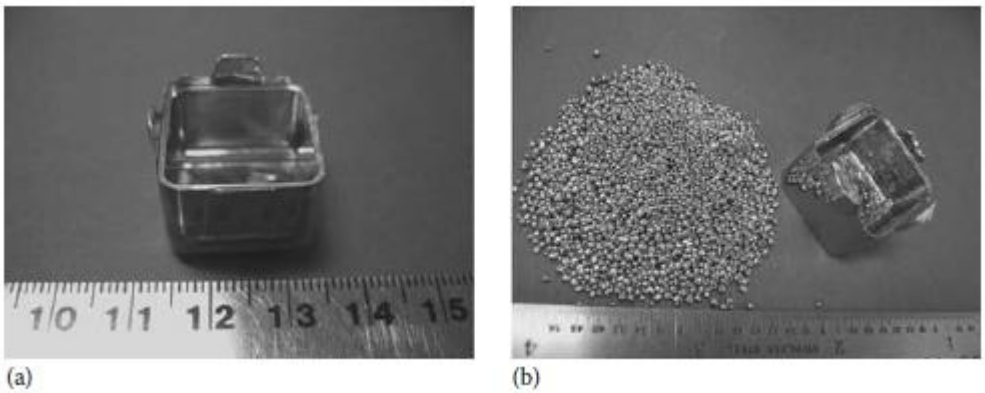


Slika 5.16 Elektronički uređaj na bazi metalnog stakla [2]

6.4 Nakit

Nakit je fascinirao ljude nekoliko stotina godina. Dvije važne karateristike materijala za nakit su njihov estetski izgled i otpornost na okoliš. Zlato je možda jedini metal koji se intezivno koristio za izradu nakita zbog svojih specijalnih atributa. Glatka površina i estetski izgled su glavni zahtjevi u ovoj skupini primjena.

Zlato je meko i savitljivo pa se može koristiti za izradu kompleksnih dizajna. Zapravo, toliko je mekano da se mora slitirati sa srebrom i bakrom da bi se spriječile ogrebotine prilikom nošenja nakita. Budući da je plemeniti metal, ne korodira pa se zadržava sjajnost njegove površine.



Slika 5.17 Materijal na bazi slitina metalnog stakla koji se koristi za proizvodnju nakita [8]

6.5 Biomedicinske primjene

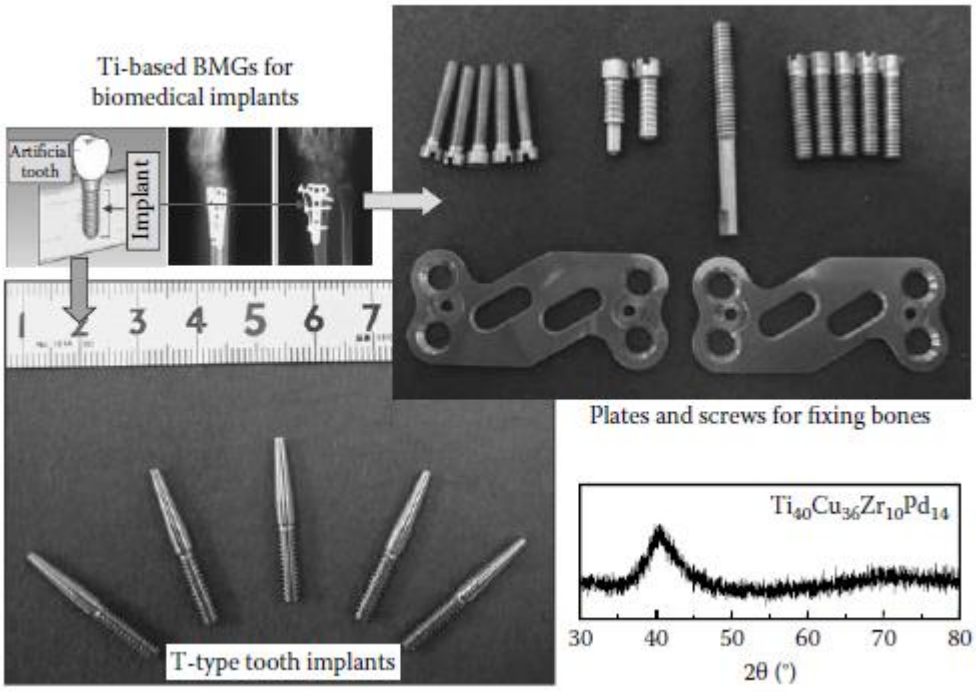
Mnogi materijali se koriste kao implanti u ljudskom tijelu. Ali, da bi se materijal mogao koristiti u tu svrhu, metalni materijal mora biti biokompatibilan, inertan (mora imati visoku korozijsku otpornost) i mora imati mehanička svojstva slična svojstvima u dijelu tijela u koji se stavlja. Biomedicinski matrijali moraju imati:

- razumno malu gustoću
- malo ili nimalo citotonskih metala u svojoj kompoziciji
- visoku čvrstoću i dugu upotrebljivost

- niski Youngov modul usporedan s dijelom tijela u koji se stavlja
- visoku plastičnost na sobnoj temperaturi tako da se može lako oblikovati

Ovi zahtjevi mogu biti drugačiji ovisno o dijelu tijela u koji se postavljaju.

Različiti metalni materijali uključujući čelik, slitine bazirane na kobaltu i titanu korištene su za biomedicinske primjene. Ali, otkriveno je da su mehanička svojstva nekih od ovih slitina neadekvatna kao i njihov Youngov modul. Metalna stakla su veoma prikladna za ovu svrhu jer imaju veliku čvrstoću, veliku granicu elastičnog širenja i nizak Youngov modul i mogu se lijepo oblikovati u različite oblike. Nadalje, slitine na bazi titana imaju malu gustoću, izvrsnu biokompatibilnost, i korozijsku otpornost. Zato su metalna stakla na bazi titana idealni materijali za biomedicinske primjene.



Slika 5.18 Biokompatibilni proizvodi za ugradnju u ljudska tijela napravljeni na bazi slitina metalnih stakala. [8]

Literatura

1. A. Tonejc, *Fizika nanomaterijala*, nastavni materijali preuzeti s web stranice http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/FMS%20PDS%20Studij.html dana 26.06.2014.
2. C. Suryanarayana, A. Inoue, *Bulk metallic glasses*, CRS Press, New York, 2011.
3. D.R: Gaskell, *Introduction to the termodynamics of materials*, Taylor and Francis Group, New York, 2008.
4. D.Bloor, R.J.Brook, M.C.Flemings, S. Mahajan, *The Encyclopedia of advanced materials*, Pergamon, Oxford, 1994.
5. G.W. Growes, A. Kelly, P. Kidd, *Crystallography and crystal defects*, Wiley, New York, 2000.
6. G. Krabbes, G. Fuchs, W.R. Canders, H.May and R Polka, *High Temperature supercondactor bulk materials: Fundamentals- Processing- Properties Control- Application aspect*, Willy-VCH, Weinheim, 2006.
7. H.H. Liebermann, *Rapidly solidified alloys: Processes, structures, propertes, applications*, CRT Press, New York, 1993.
8. H.A. Davies, *Metallic glass formation*, Butterworths, London, 1983.
9. J.W.Christian, *The theory of Transformations in metals and alloys*, Pergamon, Oxford, 2002.
10. L Leuzzi, *Termodynamics of the glassy state*, CRC Press, Boka Raton, 2008.
11. M. De Graef, M.E. McHenry, Structure od materials: *An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
12. R.W. Cahn, *Metallic Glasses*, VCH, Weinheim, 1991.
13. V. Šips, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.

Sažetak

Metalna stakla su zajedno s amorfnim strukturama otkriveni 1960. godine s velikim znanstvenim i tehnološkim zanimanjem.

Potraga za novim i naprednim materijalima je bilo glavno zanimanje istraživača materiala tijekom prošlih nekoliko godina. Važan napredak je ostvaren u razvijanju mehaničkih, kemijskih i fizikalnih svojstava materijala

Metalni materijali su tradicionalno smatrani da su kristalni po prirodi, da posjeduju translacijsku simetriju, tj, da su njihovi građevni atomi uređeni u periodičnu strukturu u svim trima dimenzijama. Međutim, revolucija u konceptu metala dogodila se 1960. godine, kada je Pol Duwez s kalifornijskog Instituta za tehnologiju u Pasadeni, proizveo slitinu u staklenom stanju na bazi aluminija i silicija brzim očvršćivanjem tekućine brzinom koja se približava iznosu od milijun stupnjeva po sekundi.

Staklo je bilo koja nekristalna krutina dobivena kontinuiranim hlađenjem iz tekućeg stanja, a amorfna krutina je bilo koja nekristalna struktura dobivena bilo kojom drugom metodom osim kontinuiranim hlađenjem iz tekuće faze.

U prvom poglavlju ovog rada vidjeli smo povijesni razvoj masivnih metalnih stakala uključujući i tehnike njihove proizvodnje. U drugom poglavlju govorili smo o metalnim staklima općenito, o sposobnosti oblikovanja stakla, te o termodinamici i kinetici procesa oblikovanja stakla. Treće poglavlje je bilo posvećeno tehnikama proizvodnje metalnih stakala. Ovdje smo govorili o prednostima i nedostacima pojedine metode. U sljedećem poglavlju vidjeli smo neka važna fizikalna svojstva masivnih metalnih stakala: gustoću, viskoznost, električnu otpornost, toplinsku vodljivost. Zadnje poglavlje je bilo posvećeno brojnim primjenama masivnih metalnih stakala.

Summary

Metallic glasses along with amorphous structures were discovered in 1960 with great scientific, and technological interst.

The search for new and advanced materials has been the major preocupation of materials scientists during the past several years. Significant improvments have been achieved in the mechanical, chemical and physical properties of materials.

Metallic materials are traditionally considered crystalline in nature, possesing translational symmetry, that is, their constituent atoms are arrange in a regular and periodic manner in all three dimensions. However, a revolution in the concept of metals was brought about in 1960 when Pol Duwez, at the California Institue of Technology in Pasadena, California, had synthesized an Au-Si alloy in glassy state by rapidly solidifying the liquid at rates approaching a milion degrees per second.

Glass is any noncrystalline solid obtained by continous cooling from the liquid state, and amorphous solid is any noncrystalline material obtained by any other method, exept by continous cooling from liquid state.

In the first chapter of this work we saw historical development of bulk metallic glasses including the technics of their production. In the second chapter we talked about metallic glasse generally, about glass forming ability and about termodynamics and kinetics of glass formation. Third chapter was dedicated to methods of obtaining metallic glasses. There we talked about advantages and disadvantages of each method.

In the next chapter we saw some important physical properties of bulk metallic glasses: density, elektrical resistance, viskosity, thermal conductivity. The last chapter is dedicated to a large number of applications of bulk metallic glasses.

Životopis

Student Josip Lukač rođen je 16. 05.1989. u Slavonskom Brodu. Osnovnu školu je pohađao u svojem selu u kojem i danas živi. To je mjesto Kruševica, u općini Slavonski Šamac u Brodsko-posavskoj županiji.

Nakon završene osnovne škole upisuje 2004. godine, Klasičnu gimnaziju fra. Marijana Lanosovića, s pravom javnosti, u Slavonskom Brodu, gdje maturira 2008. godine. Iste godine upisuje Prirodoslovno- matematički faklultet u Zagrebu i to integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij matematika i fizika, smjer nastavnički, gdje se i sada nalazi.

Maturalnu radnju je pisao iz područja matematike s temom: „Eksponencijalne i logaritamske jednadžbe i nejednadžbe te njihove primjene“.