

7. METASTABILNE STRUKTURE

7.1. Uvod

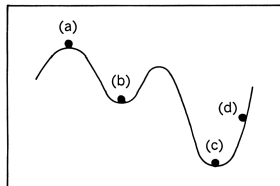
Fazni dijagrami, iako se to posebno ne naglašava, jesu ustvari ravnotežni fazni dijagrami, što znači da nam prikazuju stabilne ravnotežne faze za određenu temperaturu i sastav, dakle one koje imaju najnižu Gibbsovu slobodnu energiju. Međutim u praksi, materijali nemaju najnižu moguću slobodnu energiju te se općenito nalaze u metastabilnom/neravnotežnom ili nestabilnom stanju. Razjasnimo prvo pojmove metastabilno i nestabilno stanje.

Kristal na temperaturi ispod temperature taljenja ($T < T_m$) i taljevina iznad T_m 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 taljevina pothladi ispod T_m i spontano ne kristalizira, znači da nije u nestabilnom stanju već metastabilnom i da je potrebna određena energija aktivacije za prijelaz (postoji dakle procjep/gap). Kod nestabilnih stanja nema procjepa između nestabilnog i stabilnog stanja. To možemo shematski prikazati na **slici 7-1**.

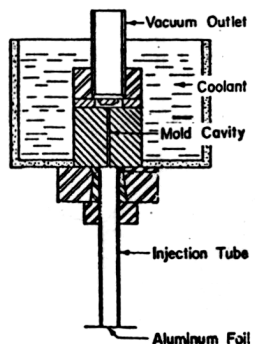
U stabilnoj ravnoteži Gibbsova slobodna energija je u najnižem mogućem stanju (c) (može biti jedna faza ili mješavina faza). Stanje (b) nalazi se također u minimumu, ali to je samo prividno ravnotežno/stabilno stanje i zove se metastabilno jer postoje još niži minimumi kao primjerice stanje (c). Ako se pojave velike fluktuacije (t.j. nukleacija stabilnije faze) doći će do pretvorbe u stabilnije stanje. Stanja označena s (a) spadaju 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. U svakom slučaju metastabilna stanja imaju uvijek veću slobodnu energiju nego stabilna ravnotežna stanja.

Pojam "metastabilno stanje" prvi je upotrijebio njemački fizikalni kemičar Wilhelm Ostwald 1893.g. Po njemu "metastabilno stanje opisuje fizički sistem koji može opstati u tom stanju čak uz postojanje malih ili infinitezimalnih perturbacija tako dugo dok sistem nije podvrgnut promjenama većim od onih koje su ga dovele do metastabilnog stanja".

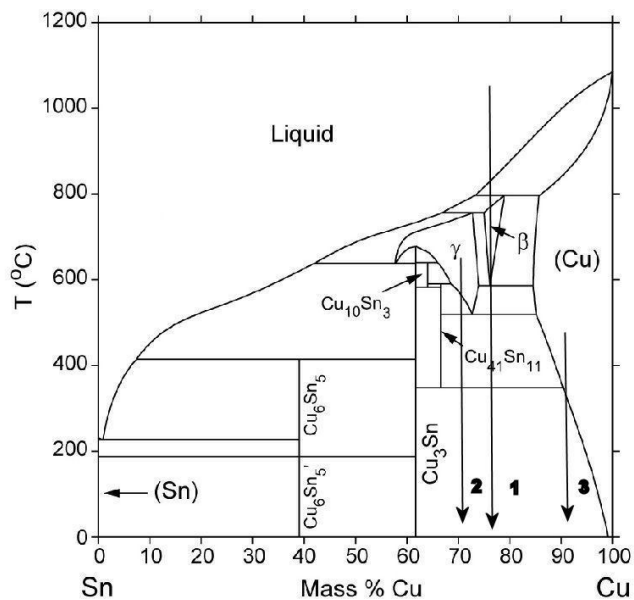
Definirajući dakle metastabilno stabilno stanje kao bilo koje stanje koje ima slobodnu energiju veću od ravnotežnog stabilnog stanja, pitamo se kako možemo povećati slobodnu energiju da bismo dobili, ukratko rečeno, metastabilno stanje (u engleskoj literaturi se ti procesi zovu "energizing"). Procese dobivanja metastabilnih stanja možemo najbolje objasniti na primjeru ravnotežnog faznog dijagrama (**slika 7-2**).



Slika 7-1



Slika 7-3



Slika 7-2

Već odavno je osnovni postupak dobivanja materijala (spojeva kao i čistih elemenata) hlađenje iz tekuće faze (iz taljevine/taline). Da bi se dobila faza prema ravnotežnom dijagramu, hlađenje mora biti iznimno sporo, teorijski beskonačno sporo. Svako povećanje brzine ima za posljedicu dobivanje metastabilne odnosno metastabilnih faza, koje mogu biti kristalne, nanokristalne ili čak amorfne strukture. Postupke dobivanja metastabilnih materijala zovemo neravnotežni postupci (metode).

Ako je proces iznimno spor i ima za cilj postizanje ravnotežnog stanja onda obično govorimo o hlađenju ("cooling"). Svaka brzina hlađenja koja ne dovodi do ravnotežnog stanja zove se kaljenje ili vrlo brzo hlađenje odnosno na engleskom "quenching" ("quenching process").

Općenito razlikujemo tri osnovna neravnotežna procesa ("non-equilibrium processing methods") za dobivanje metastabilnih stanja/faza/struktura:

1. kaljenje iz tekuće faze ("liquid quenching"; strelica **1** na **slici 7-2**) ili čvrste faze ("solid state quenching": strelice **2 i 3** na **slici 7-2**); na taj način se može primjerice dobiti visoko-temperaturna γ -faza ili prezasićena čvrsta otopina β -Cu na sobnoj temperaturi;
2. kondenzacija plinovite faze;
3. posebni postupci sa čvrstim materijalima koji se odvijaju praktički na sobnoj temperaturi ("room temperature solid-state processing methods").

U tim procesima pojavljuje se tri tipa metastabilnosti:

(a) morfološka metastabilnost: povećanje slobodne energije dolazi uslijed velikog broja svih vrsti defekata uključujući veliki broj granica zrna uslijed smanjenja veličina zrna;

(b) kompozicijska metastabilnost : pojavljuje se kod prezasićenih čvrstih otopina;

(c) strukturna metastabilnost: povezana je s metastabilnim kristalnim fazama i metalnim staklima.

Ako za srednju slobodnu energiju uzimamo vrijednost RT_m gdje je T_m prosječna temperatura taljenja svih elemenata u sistemu, povećanje slobodne energije može biti kod (a) $\leq 0.1 RT_m$, kod (b) $\leq 0.5 RT_m$ a kod (c) $\leq 1.0 RT_m$.

Najrazumljiviji nam je proces kaljenja (definiran brzinom hlađenja) jer se djelomično ili potpuno zamrzava konfiguracijsko stanje s više temperature zadržavajući pri tome višak energije. Govorimo o konfiguracijskog zamrzavanju. Bitno je da se uoči da se to ne događa na dobro definiranoj temperaturi, već ovisi o području određenog atomskog gibanja. Treba uočiti bitnu činjenicu da je difuzijsko gibanje atoma u masivnom ("bulk") uzorku praktički "zamrznuto" ispod određene temperature, otprilike za $T/T_m \approx 0.4$. Za granice kristalita temperatura je niža ($T/T_m \approx 0.2$) što nije uopće zanemariva činjenica. Uslijed navedenog se u praksi većina metastabilnih slitina na sobnoj temperaturi ponaša kao materijali u termodinamički stabilnim stanjima.

Mikrostrukturne razlike metastabilnih materijala u usporedbi s ravnotežnim materijalima mogu se svrstati u pet skupina:

I povećana koncentracija defekata: praznine, dislokacije, pogreške u slijedu mrežnih ravnina, granice zrna i faza, povećanje kemijskog nereda u uređenim slitinama i spojevima;

II finija mikrostruktura: nanokristaliti, ravnomjernija raspodjela i sitnija veličina dendrita, eutektičke strukture i promjera precipitata;

III povećanje čvrste topivosti (metastabilna topivost) čak u sistemima koji na sobnoj temperaturi pokazuju zanemarivu topivost (tipičan primjer: topivost prijelaznih metala u aluminiju);

IV metastabilne faze: bilo da se pojavljuju kao visokotemperaturne faze na sobnoj temperaturi, ili kao nove faze za vrijeme procesa; ovamo spadaju i tzv. kvazi-kristali;

V metalna stakla: u neku ruku "zamrznuto" stanje taljevine.

Razvoj slitina za praktičnu primjenu vezan je uz metastabilna/neravnotežna stanja dobivena kaljenjem s viših temperatura ("solid state quenching"). Tipični primjeri: čelici (kaljenje austenita u martenzit) i Al-Cu slitina (kaljenje iz područja čvrste otopine i nakon toga očvršćivanje starenjem-"age hardening"). Naime metastabilne slitine imaju neusporedivo bolja svojstva, pogotovo mehanička, od ravnotežnih slitina.

Na proizvodnju metastabilnih faza koje ne postoje u faznim dijagramima nije se praktički do 1952. g. uopće pomišljalo. Do tada se smatralo da se kaljenjem bilo iz tekuće, bilo iz čvrste faze, na sobnoj temperaturi mogu dobiti kao metastabilne faze samo one faze koje su ravnotežne na višim temperaturama. Primjerice, ako kao na **slici 7-2** maksimalna topivost kositra u bakru iznosi oko 15 at.% iznad 500°C, dok je na sobnoj prilično mala, nemoguće je zamisliti dobivanje veće topivosti od navedenih 15at.%. Odnosno, ako u faznom dijagramu ne postoji primjerice faza Cu_2Sn , nju nije moguće dobiti kaljenjem. Prvi koji su probili tu "barijeru", da je nemoguće dobiti na sobnoj temperaturi faze kojih nema u faznom dijagramu na višim temperaturama, bili su Falkenhagen i Hofman. Oni su u evakuirani bakarni kalup u obliku lijevka (dno 1 mm, a vrh 8 mm u širini; **slika 7-3**), čije stjenke su izvana bile hlađene tekućim dušikom, pomoću vakuuma usisavali (nakon što se tanka folija rastopila) rastaljene Al-slitine, koje su se u kontaktu sa stjenkama kalupa brzo kristalizirale (proces se zove "chill-casting"). Falkenhagen i Hofman 1952. g. su na taj način uspjeli otopiti nešto prijelaznih metala u Al (metastabilna/neravnotežna topivost) koji su inače praktički netopivi (ne stvaraju čvrste otopine) u Al na svim temperaturama. S obzirom na te rezultate danas se smatra da su postigli brzine kaljenja nešto veće od $100000^0 s^{-1}$. Ustvari oni nisu smislili ništa novo jer je "chill casting" klasična metoda u metalurgiji. Jedina novost koju su uveli bila je činjenica da su kalili relativno malo materijala u kalup koji je dobar vodič topline, ali nisu shvatili da je to osnovni put za postizanje još većih brzina kaljenja.

R. W. Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy Vol. I-III*, North-Holland, Amsterdam, 1996.

H. Jones, *Rapid solidification of Metals and alloys*, Institute of Metallurgy, Chamelon Press Limited, London, 1982.

7.2. Metode dobivanja metastabilnih faza

Metode dobivanja metastabilnih faza svrstavamo u nekoliko većih grupa unutar kojih imamo nekoliko podgrupa;

A) metode kaljenja iz tekuće ili čvrste faze ("liquid or solid quenching"),

B) depozicije iz plinovite faze ("vapour deposition methods"),

C) posebni procesi s čvrstim materijalima ("solid-state processing methods"),

D) ostalo.

7.2.1. Metode kaljenja iz čvrste faze ili tekuće faze

Brzina hlađenja svakog materijala ovisi o mnogo faktora, od kojih su odlučujući: masa uzorka, geometrija uzorka (nije svejedno da li je ista mase u obliku pločice ili valjka), kontakt između uzorka i hladila, razlika temperature između uzorka i hladila, toplinska vodljivost uzorka i hladila, brzina difuzije u čvrstom stanju. Na osnovi navedenih činjenica razvile su se i različite metode koje se koriste u praksi u svrhu dobivanja ravnotežnih visoko temperaturnih faza na sobnoj temperaturi ili stvaranja potpuno novih kaljenjem iz taljevine što uključuje metalna stakla i kvazi kristale.

Odvođenje topline može se ostvariti zračenjem ("radiation"; ustvari to je "Newtonovo" hlađenje), strujanjem ("convection") i vođenjem ("conduction") 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 uzorak se izvadi iz peći direktno na temperaturu laboratorija i pusti da se sam ohladi do sobne temperature. Brzine hlađenja-kaljenja nisu velike (ustvari to je obično Newtonovo hlađenje). Ako imamo komadić materijala u obliku kuglice promjena oko jednog mikrometra zagrijanog na oko 1000°C , brzina hlađenja je oko 1.000°C/s . Pokusi pokazuju da su te brzine premale da bi imale neki veći utjecaj na pojavu metastabilnih faza.

Veće brzine hlađenja mogu se postići procesom odvođenja topline s dobrim kontaktom s nekim hladilom koje može biti čvrsto ili tekuće. Najjednostavniji način takvog hlađenja je bacanje zagrijanog čvrstog uzorka ili lijevanje rastaljenog materijala u tekuće hladilo. No, prilikom bacanja u hladnu vodu, iako voda dosta dobro vodi toplinu, ona nije odlučujući faktor za brzinu kaljenja, već sloj pare koji se stvara između uzorka i vode (para je loš vodič topline). Brzine hlađenja se procjenjuju na maksimalno 10.000°C/s . Jedina pogodnost takvog hlađenja je mogućnost hlađenja na neku temperaturu višu od sobne; primjerice do 100°C za vodu kao hladilo; za više temperature koriste se razna ulja.

Brzina hlađenja čvrstog uzorka može se povećati ako se koristi strujanje zraka oko uzorka (suvišno je napomenuti da će čitav uzorak poprimiti temperaturu okoline to brže što je tanji i manji). Primjerice, hlađenje strujanjem hladnog plina oko uzorka dobivaju se veće brzine kaljenja nego recimo kaljenjem u bilo koju tekućinu. Tako strujanjem velikom brzinom vodika ili helija oko uzorka promjera oko $50\ \mu\text{m}$ i duljine nekoliko milimetara dobivene su brzine hlađenja do 20.000°C/s .

Olsen i Hultgren su 1950.g. objavili podatak da su štrcanjem kapljica slitine Ni-Cu u ledenu tekućinu natrijevog hidroksida postigli brzine blizu $100.000^{\circ}\text{C/s}$. No uočilo se da su i te brzine premale za neke spektakularne rezultate.

Već smo spomenuli u pogl. 7.1 da su Falkenhagen i Hofman 1952.g. uspjeli posebnom metodom lijevanja taljevine u bakarni kalup, postići brzine kaljenja veće od $100.000^{\circ}\text{C/s}$ i na taj način uspjeli otopiti nešto prijelaznih metala u Al (metastabilna/neravnotežna topivost) koji su inače praktički netopivi na sobnoj temperaturi, dakle ne stvaraju čvrste otopine u Al (Ti od 0.09 do 0.19 at.%; V od 0.18 do 0.55at%; Cr od 0.45 do 2.28 at.%; Mn od 0.7 do 4.7at.%; Fe 0.062 do 0.082at.%). Zanimljivo je da ti rezultati nisu pobudili veći interes ni kod samih autora, ni kod drugih istraživača i prošlo je još 8 godina da bi tehnika brzog kaljenja opet pobudila zanimanje objavljivanjem P. Duwez-ovih rezultata.

Iako Falkenhagen i Hofman 1952.g. nisu uspjeli do kraja dovesti odnosno razraditi tehniku tzv. vrlo brzog kaljenja iz taljevine, bili su na dobrom putu. Naime, tri uvjeta moraju biti ispunjena da bi se moglo postići velike brzine kaljenja:

- 1) podloga/hladilo mora biti iz vrlo dobrih vodiča topline i mora postojati vrlo dobar toplinski kontakt između taljevine i podloge,
- 2) sloj taljevine mora biti vrlo tanak,
- 3) vremenski interval između uspostavljanja kontakta između taljevine i podloge i završetka očvršćivanja mora biti što kraći.

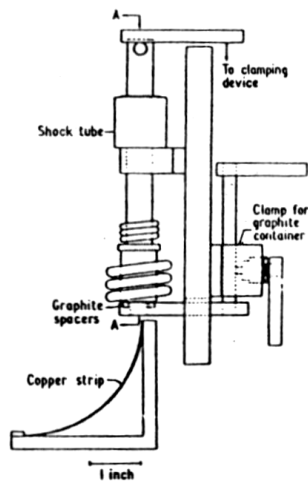
Prvi uvjet je sam po sebi razumljiv. Drugi uvjet proizlazi iz pretpostavke da jedino tanak sloj osigurava praktički trenutačnu očvršćivanje. Treći uvjet dolazi uslijed činjenice da, čim taljevina dođe u kontakt s podlogom, započinje proces stvaranja nukleacijskih jezgri za solidifikaciju, te što je duže vrijeme do potpunog očvršćivanja, postoji veća vjerojatnost rasta ravnotežnih faza.

7.2.2. Ultrabrzno kaljenje iz tekuće faze-UBK ("ultra rapid quenching from the liquid state")

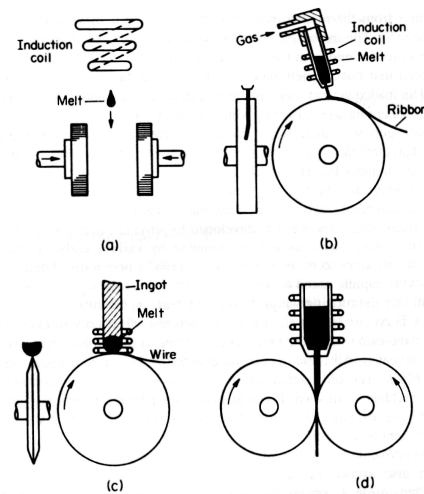
Pol Duwez iz CALTECH-a je 1960. g. bio taj koji je shvatio da za velike brzine kaljenja moraju istovremeno biti ispunjena sva tri malo prije spomenuta uvjeta. Njegov prvi uređaj se sastojao od zakrivljene bakarne površine (slika 7-4), na koju se ubrizgavala taljevina pomoću inertnog plina pod tlakom. Duwez je uređaj zvao "gun quenching device". Rupica kroz koju je izlazila taljevina bila je dovoljna mala da površinska napetost taljevine spriječi da taljevina sama od sebe ne počne curiti kroz rupicu za ubrizgavanje. Prilikom špricanja taljevina se rasprši u kapljice, koje se uslijed centrifugalne sile prilikom tangentsnog udaranja u podlogu uz nju jako dobro priljube i istovremeno razvuku u tanki sloj debljine između 10 do $100\ \mu\text{m}$, koji puta i oko $1\ \mu\text{m}$.

Iako su se kasnije modifikacije te metode pokazale efikasnije, rijetko koja je nudila mogućnost da se podloga mogla odozdo hladiti tekućim dušikom, što je omogućavalo dobivanje faza koje se nestabilne na sobnoj temperaturi, a hlađenjem podloge na temperaturu tekućeg dušika moglo se spriječiti pretvorbu takvih faza u stabilne. Procijenjene brzine kaljenja-hlađenja iznosile su preko $10^6\ \text{K/s}$, a metoda je nazvana ultrabrzno kaljenje (u literaturi se koristi niz izraza kao "ultra rapid quenching", "very rapid quenching",

"extreme rapid quenching/cooling", "liquisolid quenching"). Tom tehnikom je Duwez sa suradnicima uspio odmah postići spektakularne rezultate (primjerice potpuna međusobna topivost Ag-Cu, staklasto stanje slitina Au-Si i Au-Ge, kao i slitine s primitivnom rešetkom u Bi-Au, Sb-Cr, Te-Ag).



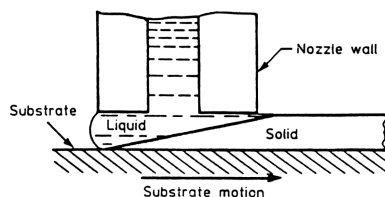
Slika 7-4



Slika 7-5

Kasnije se razvilo nekoliko uređaja prema osnovnoj Duwezovoj metodi/ideji. Najvažnije su prikazane na **slici 7-5**: (a) metoda s dva pomična klipa ("two-piston splat quenching apparatus/device"); metoda je imala i modifikaciju sa samo jednim pomičnim klipom i zvala se metoda čekića i nakovanja ("piston and anvil apparatus"); (b) i (c) "melt spinning apparatus"; (d) metoda dva valjka-"two spinning device". Metode na slikama (b) i (c) se u literaturi često zovu "melt-spun" tehnike. Uređaji na **slikama 7-4 i 7-5a** se često stavljaju pod vakuumsko zvono radi sprječavanja oksidacije taline/uzoraka.

Na **slici 7-6** shematski je prikazano kako dolazi do očvršćivanja metodom "melt-spun". Najtanji uzorci mogu se dobiti metodom (a) (**slika 7-5a**) tako da su ti uzorci pogodni za elektronsko mikroskopska istraživanja, a da ih se ne mora prethodno stanjivati. Za taljenje materijala koristi se bilo klasični grijač bilo indukcijско taljenje.

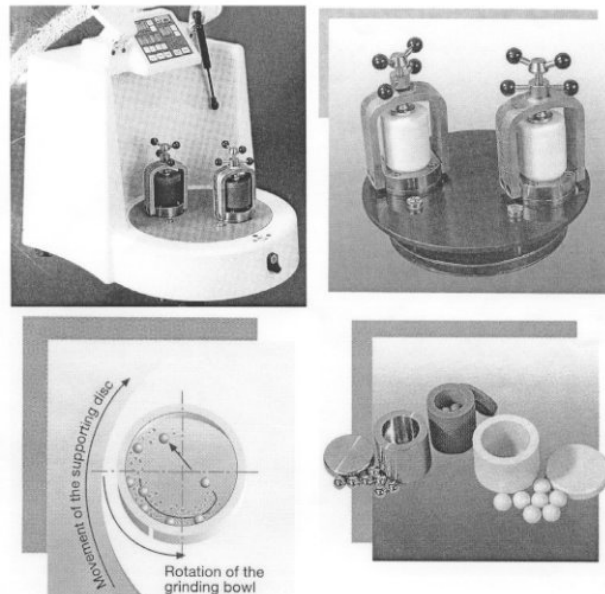


Slika 7-6

Metoda vrlo brzog kaljenja je među prvima prihvaćena na Fizičkom odsjeku Fakulteta prirodnih znanosti u Orsayu kraj Pariza (1964.g.), te na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu 1966. g. Prvo je ostvarena metoda (a) (**slika 7-5a**) dvaju pomičnih klipova da bi se nakon toga koristila i "splat-quenching" metoda, kao na **slici 7-4**. Kasnije su razvijene i metode prikazane na **slikama 7-5(b) i (d)**.

Od metode (a) postojala su dva uređaja, jedan s indukcijским taljenjem, a drugi s običnim grijačem (do 1300⁰ C). Metoda "dva valjka" je kao prva na svijetu razvijena na Fizičkom odsjeku PMF (idejni autor prof. B. Leontić). Metoda (b) je i danas u uporabi na Fizičkom odsjeku (znanstvenici u Fizičkom zavodu su do danas objavili preko 200 radova koji uključuju UBK slitine). Fizički odsjek je bio i organizator prve međunarodne konferencije, "1st Conference of Rapidly Quenched Materials" 1970 g. u Brelima, i koja se od tada redovito održava svake treće godine u različitim zemljama svijeta.

Jedna modifikacija Duwezove metode je brzo zagrijavanje do taljenja tankog površinskog sloja kratkim laserskim pulsom (u trajanju nano ili pikosekundi), a sam uzorak služi onda kao medij za hlađenje. Ako se laserom skenira površina, mogu se obraditi velike površine i dobiti tanki amorfni sloj, primjerice parnih



Slika 7-7

turbina ili brodskih propelera, jer se pokazuje da je amorfnu fazu otpornija za kemijsko djelovanje pare ili morske vode. Brzine kaljenja su spektakularne (do 10^{14} K/s).

Nakon početnih fundamentalnih istraživanja, uskoro se u svijetu prešlo i na tehnološku primjenu UBK materijala.

7.2.3. Depozicija iz plinovite faze ("vapour deposition method"; "inert-gas condensation")

Ako se uzorak dobiva napanjanjem/depozicijom ("evaporation"/"sputtering") iz plinovite faze na neku površinu (koja se može između ostalog 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. Prema dobivenim rezultatima se procjenjuje da je depozicija iz plinovite faze ekvivalentna "Duwezovim" metodama s brzinama kaljenja reda veličine 10^{12} K/s. Metoda depozicije koristila se ustvari već 1930 g., međutim nije nikada pobudila veliki interes, možda najviše uslijed činjenice što se nije moglo uočiti kako bi se metastabilne slitine u obliku tankih filmova mogle potencijalno koristiti u praksi, tako da su takva istraživanja dugo ostala čisto akademskog značaja, štoviše praktički na marginama zanimanja.

Jedno proširenje metode depozicije iz plinovite faze je tzv. kondenzacija pomoću inertnog plina ("inert-gas condensation"). U komoru prethodno evakuiranu na ultraniski tlak ubaci se inertni plin (He ili Ar) vrlo niskog tlaka, te plinovitu fazu materijala koji se želi kondenzirati. Atomi materijala se sudaraju s atomima inertnog plina, pritom gube kinetičku energiju uslijed 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/ostrugati s te površine i po potrebi kompaktirati/sinterirati u masivnije uzorke. Praktički nema ograničenja na vrstu materijala koji se može na taj način dobiti u nanoveličini. Zamjenom inertnog plina s reaktivnim plinovima kao kisik i dušik, mogu se proizvesti i keramički materijali (oksidi, nitridi).

7.2.4. Posebni procesi sa čvrstim materijalima ("solid-state processing methods")

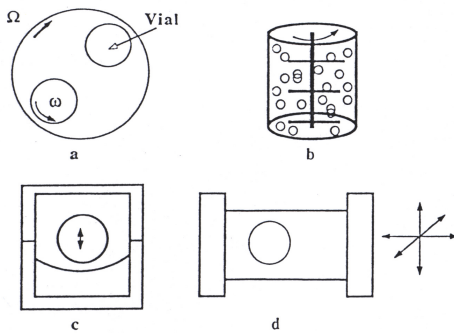
7.2.4.1. Intenzivno mljevenje i drobljenje kugličnim mlinom ("Intensive ball milling or grinding")

Iako je još 70-tih godina 20. stoljeća Benjamin primjenjivao metodu drobljenja kugličnim mlinom za usitnjavanje kristalnih zrna i u svom radu napomenuo da bi se tom metodom mogle proizvesti metastabilne slitine, taj mehanički postupak nije skrenuo pažnju na sebe sve do 1981.g. kada je Yermakov u Rusiji uspio mehaničkim drobljenjem amorfizirati Y-Co. Trebalo je još dvije godine da bi Schwarz i Koch uočili Benjaminove ideje i uspjeli amorfizirati Ni-Ti i Ni-Nb, načinom koji danas zovemo mehaničko drobljenje ("mechanical grinding"-MG). Prvo su napravili klasičnom sintezom slitinu i nakon toga mljeli odnosno drobili slitinu do amorfizacije. Nakon 1983.g. taj način priređivanja metastabilnih slitina brzo se proširio po laboratorijima širom svijeta, te danas razlikujemo mehaničko drobljenje (MG) od mehaničkog legiranja ("mechanical alloying"-MA), gdje se u kuglični mlin stavljaju elementne komponente, za razliku od MG, gdje se u kuglični mlin stavljaju unaprijed nekom drugom metodom/sintezom pripremljeni materijali. Zajednički se obje metode zovu mehaničko mljevenje ("mechanical milling"-MM). Danas je to ustvari najpopularnija metoda dobivanja metastabilnih materijala, koja se pokazuje u nekim slučajevima čak uspješnijom od Duwezove metode ultrabrzog kaljenja. Osim toga, čitav proces se odvija na sobnoj temperaturi. Metoda se koristi od 1988.g. i u Fizičkom zavodu i objavljeno je preko 70 radova na metastabilnim materijalima dobivenim tom metodom.

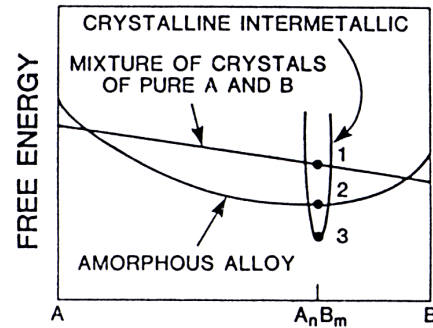
Jedan komercijalni uređaj za mljevenja prikazan je na **slici 7-7**. Često se taj uređaj zove planetni mlin ("planetary mill") i najviše se koristi. Kuglice i posuda mogu biti od različitih materijala, najčešće se uzimaju posebne kombinacije posude i kuglica ovisno o materijalu koji se melje. Najveći nedostatak te metode je dosta veliko zagađivanje materijala, koji se melje, s materijalom posudica i kuglica, jer se ne može spriječiti habanje posudica i kuglica. Postoji nekoliko verzija uređaja te metode. Shematski su prikazani na **slici 7-8**: **a**- "planetary mill"; **b**: "attrition mill"; **c i d**: "vibratory mill".

Intenzivnim mljevenjem kugličnim mlinom moguće je povećati metastabilnu topivost, dobiti kristalne faze koje su stabilne samo na visokim temperaturama (dakle izbjegavaju se skupi toplinski postupci za sintezu) ili amorfizirati materijal, ako su za to ispunjeni kriteriji.

Termodinamički stabilno stanje je određeno minimumom slobodne energije i slobodna energija kristalne faze je uvijek manja nego za amorfnu stanje. Uočilo se da se povećana topivost ili amorfizacija prvenstveno događa u sistemima s velikom negativnom energijom miješanja ("negative heats of mixing"). Proces amorfizacije odnosno stvaranja intermetalnog spoja može se najjednostavnije objasniti pomoću hipotetičkog dijagrama, kao na **slici 7-9**. Pravac koji povezuje slobodne energije čistih komponenti A i B ustvari pokazuje slučaj međusobnog nemiješanja elemenata A i B. Za koncentraciju označenu s A_nB_m , točka 1 tako predstavlja razdvojene kristale elemenata A i B, točka 2 amorfnu stanje na paraboli amorfizacije koja ustvari predstavlja pothlađenu taljevinu, a točka 3 ravnotežni intermetalni spoj A_nB_m , gdje se uska parabola odnosi na slobodnu energiju spoja. S obzirom na najnižu slobodnu energiju ravnotežna faza trebao bi biti spoj A_nB_m . Pokušajmo objasniti zašto se tokom mehaničkog mljevenja/legiranja početnih komponenti A i B ne pojavljuje stabilna kristalna faza sastava A_nB_m , iako ima minimalnu slobodnu energiju, već se pojavljuje amorfnu fazu.



Slika 7-8



Slika 7-9

Pogonska sila ("driving force"; razlika u slobodnim energijama) za prijelaz iz kristalnog u amorfno stanje kemijskog sastava $A_n B_m$ je onda razlika u slobodnim energijama između stanja (1), smjese kristalnih komponenti metala A i B, i stanja (2), koje je amorfno stanje. Ravnotežno kristalno stanje je naravno u točki (3), kristalne faze $A_m B_n$.

Kako možemo mehaničkim mljevenjem amorfizirati materijal? Prema **slici 7-9** imamo više mogućnosti:
 a) Klasičnom metodom napravimo intermetalni spoj $A_n B_m$ (točka 3) kojeg meljemo/drobimo i podižemo njegovu slobodnu energiju uvođenjem defekata (praznine, intersticiji, dislokacije, granice zrna, razaranje uređenja dugog doseg,....) do točke 2 kada se kristalni spoj amorfizira. Na **slici 7-10b i c** vidimo takav primjer za kristalnu fazu $Ni_{45}Nb_{55}$ (**slika 7-10b**: klasično sintetizirana kristalna faza $Ni_{45}Nb_{55}$; **slika 7-10c**: amorfni $Ni_{45}Nb_{55}$ dobiven 14-satnim mehaničkim mljevenjem kristalne faze $Ni_{45}Nb_{55}$).

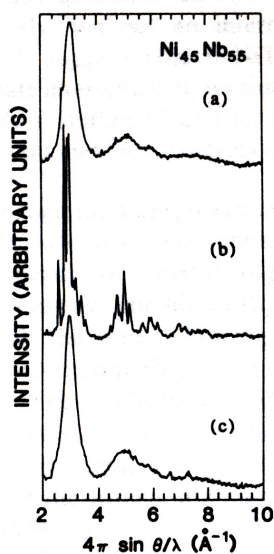
b) Legiranjem elementnih komponenti (proces 1 do 2 na **slici 7-9**) gdje je razlika u slobodnim energijama 1-2 potrebna pogonska sila ("driving force") za amorfizaciju (primjer **slika 7-10a**: amorfni $Ni_{45}Nb_{55}$ dobiven 11-satnim mehaničkim legiranjem elementnih komponenti Nb i Ni).

Ako ne uspijemo dovoljno podići unutarnju energiju, ako je razlika 3-2 prevelika, kristalna faza se neće amorfizirati. Takav je primjerice slučaj spoja V_3Ga , kojeg se nije uspjelo amorfizirati ni nakon vrlo dugotrajnog mljevenja.

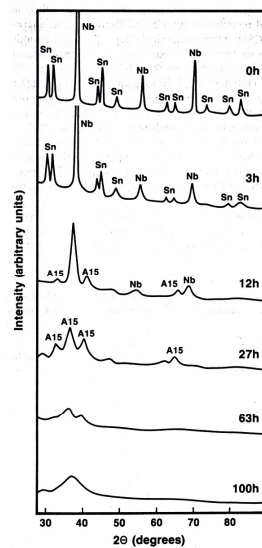
No da je moguć i put 1→3→2 pokazuje slučaj Nb i Sn gdje se mehaničkim legiranjem elementnih komponenti Nb i Sn prvo sintetizira intermetalni spoj $A15-Nb_3Sn$, da bi se u nastavku mljevenja spoj amorfizirao (**slika 7-11**).

Nisu međutim rijetki slučajevi da se pojavi i put 1→2→3 što je također u skladu s dijagramom, jer se intermetalna faza nalazi ispod amorfne.

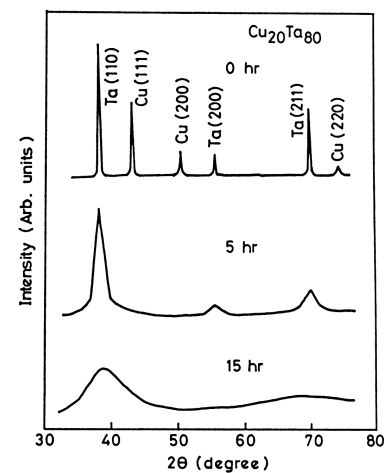
Iako se dugo smatralo da elementi s pozitivnom energijom miješanja u principu ne bi smjeli tvoriti amorfni spoj (krivulja 2 na **slici 7-9** je u takvim slučajevima iznad krivulje 1), pokusi pokazuju da je amorfizacija ipak moguća. Tipičan primjer je sistem Cu i Ta, gdje se elementi ne miješaju čak ni u tekućem stanju, ali se mehaničkim legiranjem ipak mogu amorfizirati (**slika 7-12**).



Slika 7-10



Slika 7-11

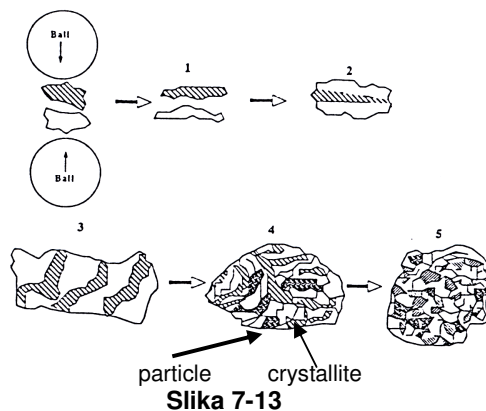


Slika 7-12

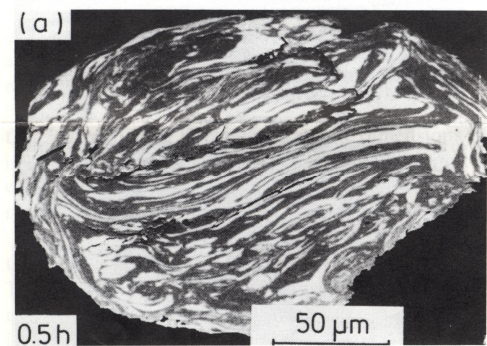
Iz navedenih primjera uočavamo da je teško naći zadovoljavajuće modele za amorfizaciju, pogotovo što se razne kombinacije elemenata ponašaju različito kod različitih metoda priređivanja (UBK, mehaničko mljevenje/legiranje,...). No bez obzira na puno otvorenih pitanja, postoji više-manje konsenzus o tome kako se "tehnički" stvaraju čvrste otopine ili amorfizacija mehaničkim legiranjem iz elementnih komponenti ili

unaprijed priređenog spoja. Smatra se da je osnovni proces princip "drobljenje-lijepljenje" ("fracturing and welding"). Naime, kugličnim mlinom materijal se drobi i ponovo spaja kako biva uhvaćen između kuglica (pojavljuju se sve tanji slojevi/lamele pojedinog elementa). Taj postupak se ponavlja bezbroj puta tako da na kraju imamo nešto što slično na "atomske lijepljenje" sloja na sloj, a veliki broj defekata pogoduje procesu difuzije te se na taj način sinteza-legiranje odvija vrlo uspješno. **No treba napomenuti da se nakon izvjesnog vremena mljevenja postiže prosječna veličina čestica ("particles")* koja se daljnjim mljevenjem ne mijenja (prosječna veličina oko 1 μm); međutim veličine kristalita ("crystallites")* u česticama se mogu i dalje smanjivati sve do nanometarskih veličina; slika 7-13** (više o tome u poglavlju 9.1.9.1. "Mehaničko legiranje/drobljenje"). Kako se spomenuti postupak može pratiti površinskim mikroskopijama, prikazano je na slikama 7-14a-c (a: optička mikrografija jedne čestice praha $Ni_{50}Zr_{50}$ nakon mljevenja od 0.5 sati; b: SEM slika $Ni_{50}Zr_{50}$ nakon mljevenja od 8 sati; c: SEM slika $Ni_{50}Zr_{50}$ nakon mljevenja od 16 sati).

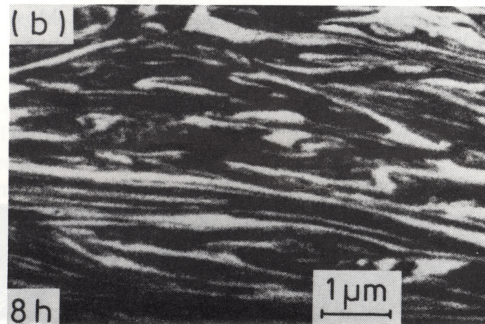
Također, mnogi autori smatraju da prilikom drobljenja i lijepljenja važnu ulogu igra difuzija uzduž dislokacija (već spomenuta "pipe diffusion" u poglavlju o difuziji; slika 7-15). Središnja crta predstavlja granicu između dva kristalita, a crte koje izlaze na obje strane predstavljaju dislokacije. Dolazi do difuzije metala A u metal B i obrnuto. U nekom slijedećem trenutku čestica biva razdvojena i spojena s nekom drugom česticom gdje se sada "pipe diffusion" zbiva u novim dislokacijama. Kako se taj proces događa učestalo, dolazi do intenzivnog miješanja elemenata A i B.



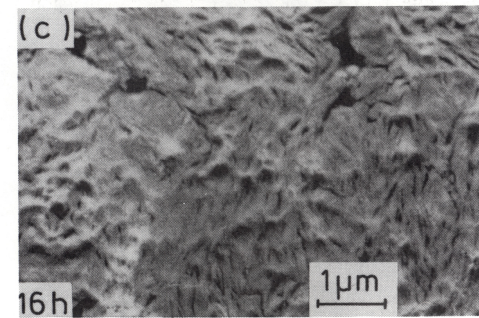
Slika 7-13



Slika 7-14a

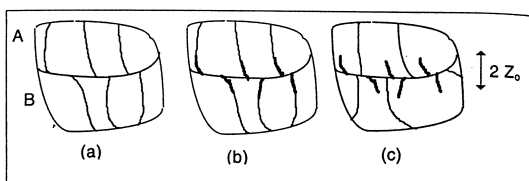


Slika 7-14b

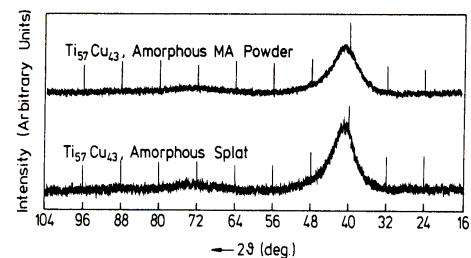


Slika 7-14c

Spomenimo također da praktički nema razlike u difrakcijskoj slici amornog materijala istog sastava ($Ti_{57}Cu_{43}$) dobivenog 6-satnim mehaničkim legiranjem elementnih prahova Ti i Cu, odnosno dobivenog ultrabrzim kaljenjem (slika 7-16). No MM metoda, bez obzira radi li se o varijanti MG ili MA, ima tu veliku



Slika 7-15



Slika 7-16

** u literaturi se često sa izrazima "grain", "crystallite", "crystalline grain", "particle" opisuju iste stvari, tako da prilikom korištenja "engleske" literature treba pažljivim čitanjem zaključiti što su autori ustvari mislili pod tim riječima.

prednost što uređaj nije velik, relativno je jeftin, jednostavan je za primjenu i čitav postupak se radi na sobnoj temperaturi.

7.2.4.2. Amorfizacija čvrstog stanja ("Solid-state amorphization"-SSAR)

Kemijskom reakcijom dva susjedna tanka kristalna sloja može se dobiti staklasta struktura. To su prvi uočili Schwartz i Johnson 1983.g. koji su pokazali da materijal od naizmjeničnih tankih slojeva Au i La, dobivenih naporavanjem, zagrijavanjem na temperaturama od 50-100°C, tvori amorfnu slitinu. Postupak je nazvan "solid-state amorphization", ili skraćeno SSAR. 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 formiranje amorfne faze. Amorfna faza se počinje nukleirati/stvarati na granicama zrna, što je potvrđeno nemogućnošću amorfizacije, ako je jedan sloj monokristal.

7.2.4.3. Mehanički inducirana amorfizacija ("Mechanically induced alloying or amorphization")

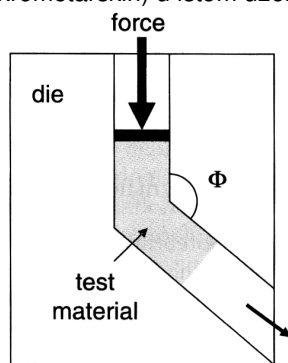
Uskoro nakon otkrića SSAR ustanovilo se da je nešto slično moguće napraviti i s valjanim limovima, debljine 20-200 μm (valjanjem se dobiva sitno zrnata struktura), spajanjem pa ponovnim valjanjem i naknadnim popuštanjem. Atzmon sa suradnicima je 1985.g. na taj način amorfizirao Ni-Zr, Ni-Er i Cu-Eu. Proces je nazvan mehanički inducirana amorfizacija.

7.2.4.4. Ekstremna plastična deformacija ("Heavy/Severe Plastic Deformation"-SPD)

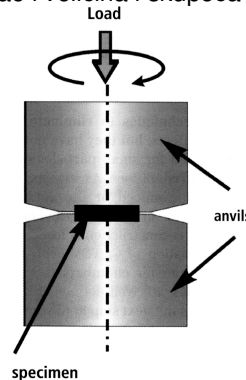
Za razliku od svih spomenutih metoda, SPD metoda se odnosi na ekstremnu plastičnu deformaciju masivnih uzoraka čiji kristaliti se u tom postupku smanjuju na nano dimenzije. Postoje dvije izvedbe ove metode:

- "Equal channel angular pressing"-ECAP, gdje se uzorak u obliku diska (promjer 2 cm, duljina 7 do 10 cm) protiskuje više puta kroz cijev s koljenom pomoću hidrostatskog potiskivanja tlakom 4 do 8 GPa (**slika 7-17a**). Na taj način se kristaliti mogu usitniti do 50 nm.
- "High pressure torsion"-HPT, gdje se uzorak klipom pritišće pod visokim tlakom, uz istovremeno rotiranje klipa, čime se uzorak deformira smicanjem (**slika 7-17b**). Može se proizvesti materijal s nanokristalitima veličine 10 nm. No uzorci moraju biti manji nego kod ECAP postupka.

Najveći nedostaci SPD metode su nejednolika raspodjela veličine kristalita (od nanometarskih do mikrometarskih) u istom uzorku, kao i veličina i skupoća uređaja.



Slika 7-17a



Slika 7-17b

7.2.5. Ostale metode

-Kemijska ili elektrodepozicija iz otopina (npr. Ni-P slitina s više od 10at.% P uspjela se dobiti na taj način)

-Bombardiranje uskog područja čvrstog materijala visokoenergijskim česticama (npr. neutronima) čime se lokalno poremeti kristalna struktura, koja postiže termičku ravnotežu vrlo brzo, no na mjestu bombardiranja pojavi se metastabilna struktura, vrlo često staklaste strukture. Procjene pokazuju da je proces ekvivalentan brzinama kaljenja reda veličine 10^{12} K/s.

- Visoki tlakovi mogu uzrokovati pojavu metastabilnih stanja (npr. silicij postaje amorfan

ako ga se optereti dijamanom piramidom uz tlak od više kPa).

Napomena: Ukupno je u okviru znanstvenog istraživanja, korištenjem metoda UBK, MM i naporavanja ("sputrenig"), u Fizičkom zavodu od 1967.g. do danas objavljeno preko 300 znanstvenih publikacija.

P. R. Soni, *Mechanical Alloying*, Cambridge Inter. Science Publications, Cambridge (2000).

Pol Duwez, *Metastable phases obtained by rapid quenching from the liquid state*, in *Progres in Solid State Chemistry*, vol.3, Pergamon Press, Oxford (1966) 377-405.

A. Tonejc, *Crystallographic features of mechanically milled and alloyed nanosized crystalline and amorphous materials*, *Acta Chim. Slov.* 47 (2000) 1-28.

7.2.4.5. Miješanje ionskim snopom ("Ion beam mixing"-IBM)

Metoda se koristi od 1974.g. i sastoji se od zračenja/bombardiranja višeslojnih tankih filmova različitih elemenata ionima Ar^+ , Kr^+ i Ar^+ energije 50 do 500 kV i dozom zračenja od 10^{15} do 10^{17} iona/ cm^2 . Debljine slojeva su tipično od 5 do 20 nm na odabranoj podlozi, najčešće je to SiO_2 . Prilikom bombardiranja višeslojni film može biti na različiti temperaturama, od sobno do oko 350°C.

Prilikom ulaska u materijal, ioni se sudaraju s atomima slojeva, koji pri tome bivaju za uvijek izbačeni iz svojih položaja u kristalnoj rešetki do nekoliko atomskih razmaka daleko i tom prilikom mogu izbaciti 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 postupkom se vrlo uspješno dobivaju metastabilne

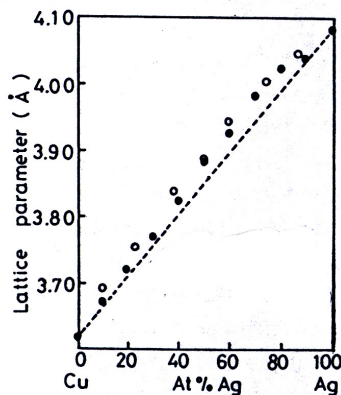
slitine u obliku tankih filmova (metastabilne binarne čvrste otopine, metastabilni intermetalni spojevi i nerijetko također metalna stakla).

7.2.4.6. Ekstremno visoki tlakovi

Još od 1927.g. kada je P. W. Bridgman otkrio da se primjenom visokih tlakova u čistom ceziju dešava izostrukturna transformacija. Iznad 8 GPa na temperaturi 298 K, α -FCC faza prelazi u isostrukturnu gušću γ -FCC fazu sa smanjenjem volumena za oko 15%. Pojava je intenzivno istraživana sve do današnjih dana uz pokušaje teorijskog objašnjenja. Također su poznate alotropske faze u ceziju (**slika 2-57**). Spomenute faze možemo nazvati nestabilne metastabilne faze, jer poprimaju stabilni oblik čim prestanemo djelovati tlakom. O ovom poglavlju će nas zanimati faze koje ostaju i nakon prestanka djelovanja tlakom,

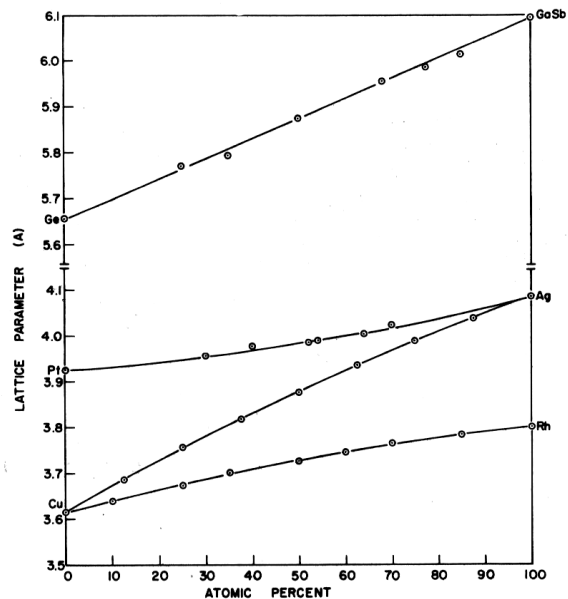
7.3. Prezasićene čvrste otopine

U 6. poglavlju govorilo se o ravnotežnim čvrstim otopinama te je spomenuto da se potpune serije binarnih slitina mogu u principu dobiti u sistemima koji zadovoljavaju Hume-Rotheryjeva pravila (H-R). Elementi moraju imati istu strukturu, trebaju se malo razlikovati u valenciji i elektronegativnosti, a u atomskim radijusima ne smiju se međusobno razlikovati za više od oko 15%. No postoji nekoliko binarnih slitina koje, iako zadovoljavaju H-R pravila, ne pokazuju potpunu čvrstu topivost. Tipičan primjer je slitina Cu-Ag (**slika 5-8**). Međutim primjenom UBK i MM metode uspjela se ostvariti kod te slitine potpuna topivost (**slika 7-18**), kao i kod Ag-Pt, Cu-Rh i Ni-Rh te u pseudo binarnoj slitini Ge-GaSb (**slika 7-19**). Pozitivno odstupanje od Vegardovog zakona uočeno je kod Ag-Cu i Cu-Rh a negativno kod Ag-Pt. No uočene su i iznimke, gdje je tipični primjer Zn-Cd s ravnotežnim topivostima 5at.%Zn u Cd, odnosno 1.3at.%Cd u Zn. Ovdje ne samo da se nije dobila potpuna topivost, već se nije uspjelo otopiti ni malo više od ravnotežne. Jedno moguće objašnjenje se pokušalo naći u činjenici da su temperature taljenja Cd i Zn relativno niske s obzirom na sobnu temperaturu te to pogoduje razdvajanju faza.



Slika 7-18

● Mehaničko legiranje
○ UBK



Slika 7-19

Praktički kod svih binarnih slitina, u kojih je potpuna topivost isključena a priori zbog razlike u kristalnoj strukturi ili atomskim radijusima, postignuta je kaljenjem iz taljevine povećana topivost. U **Tablici 7-20** prikazani su rezultati proširenja topivosti kod nekih binarnih slitina, uz naznaku ravnotežne topivosti, eutektičke odnosno peritektičke koncentracije. Može se zapaziti da metastabilna topivost kod UBK rijetko prelazi eutektičku koncentraciju. To znači da iznad eutektičke ili peritektičke koncentracije prva intermedijatna ravnotežna faza nukleira vrlo brzo u pothlađenoj slitini i teško se sprječava njezino pojavljivanje.

U **Tablici 7-20** su uspoređeni rezultati dobiveni objema metodama, ZBK:MA. Zanimljivo je da se praktički u svim primjerima, mehaničkim legiranjem dobiva šire područje metastabilne topivosti, što znači da je mehaničko legiranje efikasnija metoda za dobivanje metastabilnih prezasićenih čvrstih otopina, što smo ustvari već ustanovili i kod amorfizacije.

Primjer kako se eksperimentalno određuje povećanje metastabilne čvrste topivosti prikazan je na **slici 7-21** za slučaj Al-Ni (A. Tonejc, Magistarski rad, 1969. g). Koncentracija kod koje parametar jedinične ćelije počinje odstupati od linearnog ponašanja može se smatrati granicom metastabilne čvrste otopine.

Zanimljiv je slučaj elemenata Al i Pb, koji su netopivi čak u rastaljenom stanju (osim za vrlo visoke temperature; fazni dijagram **slika 7-22**). Ultra brzim kaljenjem ništa se ne postiže, međutim mljevenjem elementnih prahova uočava se smanjenje dimenzija jedinične ćelije olova (**slika 7-23**) što znači da ipak dolazi do pojave topivosti aluminija u olovu. To se objašnjava pomoću "nanokristalnosti" (shematska **slika**

2-40 za slučaj međusobno netopivih elemenata Fe i Ag) gdje atomi aluminija uzduž granica ipak prodiru nekoliko atomskih razmaka u unutrašnjost olova.

Prema H-R pravilima, međusobna topivost Al i Ce je isključena (28% razlike u atomskim polumjerima i 0.45 u elektronegativnosti) i mogu stvarati samo intermetalne faze (primjerice Ce_3Al). Međutim primjenom ekstremno visokih tlakova (oko 15 GPa), na sobnoj temperaturi, na prethodno sintetizirani spoj Ce_3Al , dobiva se metastabilna Ce-Al čvrsta otopina, koja se zadržava i nakon prestanka djelovanja tlakom.

Pol Duwez, *Metastable phases obtained by rapid quenching from the liquid state*, in *Progres in Solid State Chemistry*, vol.3, Pergamon Press, Oxford (1966) 377-405.

A. Tonejc, *Crystallographic features of mechanically milled and alloyed nanosized crystalline and amorphous materials*, *Acta Chim. Slov.* 47 (2000) 1-28.

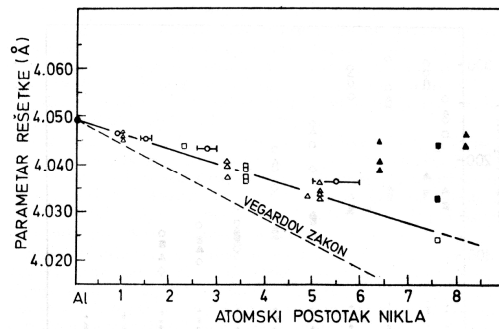
A. Tonejc, D. Ročak, A. Bonefačić, *Mechanical and structural properties of Al-Ni alloys rapidly quenched from the melt*, *Acta Metall.* 19(1971) 311-316.

Q. Zeng et al, *Substitutional alloy of Ce and Al*, *PNAS* 108 (2009) 2515-2518 (PNAS: Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America)

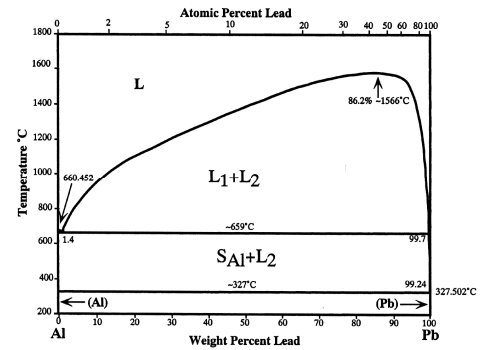
Tablica 7-20

Proširenje čvrste topivosti (u at.%) metodama UBK i MA kod raznih binarnih slitina u usporedbi s ravnotežnom topivosti (sa * su označeni sistemi ispitivani na Fizičkom odsjeku; A. Tonejc sa suradnicima)

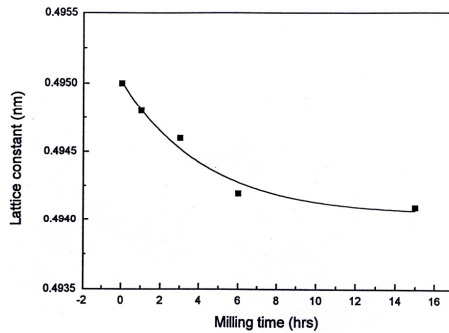
Sistem	Eutektička ili peritektička koncentracija	Ravnotežna topivost	Metastabilna topivost (UBK)	Metastabilna topivost (MA)
Al-Ag	E-37,5	23,8	40	
Al-Au	E-0,72	0,041	0,35	
Al-Co	E-1,0	0,01	5	
Al-Cr	P-0,45	0,45	6	5
Al-Cu	E-17,3	2,5	18	5,6
Al-Fe*	E-0,9	0,026	4,4	10
Al-Ga	E-90,0	9,5	65	
Al-Ge	E-30,3	2,8	7,2	
Al-Mg	E-37,4	16,9	36,8	40
Al-Mn	P-1,0	0,9	9	18,5
Al-Mo	P-0,07	0,07	1,3	
Al-Ni*	E-5,7	0,023	7,7	
Al-Pb	-	0		1,22
Al-Pd	E-7,5	0,0	7	
Al-Pt*		0,0	2	
Al-Si	E-11,3	1,59	11,0	4,5
Al-Sn	E-97,8	0,02	0,26	
Al-Ti*	P-0,085	0,085	2	3
Al-V	P-0,18	0,18	2	
Al-W*	-	0,024	0,95	
Al-Zr	P-0,28	0,28	2,2	
Ag-Cu	E-25	8,1	100	100
Ag-Ge	E-25	10		
Ag-Pt		40,5	100	
Co-Al	?19,5	15	18,5	
Co-Ga	?27	10	21	
Co-Ge	?25	15	19	
Co-Si	?22	14	15	
Co-Sn	?20,5	3	5	
Cu-Fe	P-4	4,5	20	60
Fe-Cu		7,2	15	20
Fe-Ga		47	50	
Fe-Ge		20	25	
Fe-Mo	P-44	26	40,6	
Fe-Rh		50	100	
Fe-Sn	E-32	9,8	20	
Mg-Al	E-32	12	22,4	3,7
Nb-Al	P-28	15,0		30
Ni-Al	E-25	20,0		27
Ni-Ge	?22,0	17,6	18,	
Ni-Si	E-21	17,6	21,4	
Ni-Sn	?19,3	10,4	19,3	
Ti-Mg		0,2		6



Slika 7-21



Slika 7-22



Slika 7-23

7.4. Metastabilne intermedijarne faze

Metastabilne intermedijarne faze pojavljuju se bilo prilikom raspada metastabilnih čvrstih otopina, bilo direktnim pojavljivanjem nakon očvršćivanja vrlo brzim kaljenjem ili nekim drugim neravnotežnim postupkom.

Hume-Rothery i suradnici su prvi uočili da je faktor elektronske koncentracije važan ne samo pri razmatranju granica čvrste topivosti već i pri formiranju određenih intermedijarnih faza. Zbog toga se faze nazivaju "elektronski spojevi" i javljaju se s omjerima elektron/atom od 1.50 (β -faza), 1.62 (γ -faza) i 1.75 (ϵ -faza). Ti omjeri se zovu H-R omjeri, a faze H-R faze.

U nekim sistemima kao Ag-Ge, Ag-Si, Au-Ge, Au-Sb, Au-Si, Au-Sn, itd. H-R faze se uopće ne javljaju ili se javljaju samo djelomično. Tehnikom UBK dobiveno je nekoliko faza takve vrste, koje se inače u ravnotežnim sistemima ne javljaju.

Prva neravnotežna kristalna faza bila je ostvarena UBK metodom u sistemu Ag-Ge kod koncentracija Ge od 15-26 at.% i imala je heksagonsku gusto pakiranu rešetku. Elektronska koncentracija iznosi oko 1.5 te se može smatrati neravnotežnom H-R fazom. S obzirom da su fazni dijagrami Ag-Ge, Ag-Si, Au-Ge i Au-Si vrlo slični, moglo se očekivati ovakvu neravnotežnu gusto pakiranu rešetku i u tim sistemima. To je i opaženo u sistemima Ag-Si i Au-Ge, ali nije u slučaju Au-Si. Zanimljivo da navedena metastabilna faza uvijek obuhvaća koncentraciju 16.6at.% što odgovara elektronskoj koncentraciji 1.5.

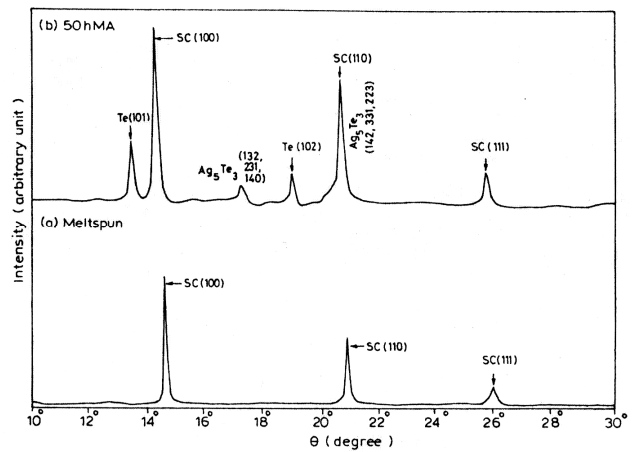
Kompleksne kubne strukture tipa γ -mjedi dobivene su u Au-Si i Au-Sn i za elektronsku koncentraciju 1.62. U sistemu Au-Ge pojavljuje se još jedna neravnotežna faza između 35 i 50at.%Ge, koja kristalizira tetragonski sa 176 atoma po jediničnoj ćeliji. Nađeno je da je supravodljiva od 1 K do 1,63 K ovisno o koncentraciji Ge. To je utoliko zanimljivo što ne samo da ne postoji ni jedna supravodljiva komponenta u tom sistemu, nego ne postoji ni nijedna ravnotežna intermedijarna faza.

U poglavlju 2 je bilo spomenuto da samo α -polonij kristalizira u primitivnoj kristalnoj rešetki s jednim atomom po jediničnoj ćeliji, te je stoga toliko zanimljivija pojava slitina s primitivnom kubnom rešetkom u nekim spojevima, dobivenim UBK metodom (**Tablica 7-24**). Svi spojevi u tablici su supravodljivi iako pojedini elementi nisu. Mehaničkim legiranjem također se dobiva primitivna kubna rešetka u navedenim sistemima, ali ne potpuno; uvijek je prisutna i ravnotežna faza. Na **slici 7-25** je primjer slitine Ag-Te, koja se UBK kaljenjem pojavljuje samo s primitivnom rešetkom, a kod mehaničkog legiranja pojavljuje se i stabilna faza Ag_5Te_3 .

Navedimo još samo sisteme na bazi aluminija, Al-Fe, Al-Ni, Al-Pt i Al-W, čiji postotak otopljenih prijelaznih metala je dan u **tablici 7-20**, i koji su bili ispitivani na Fizičkom odsjeku. Prve stabilne intermetalne faze u faznim dijagramima navedenih binarnih spojeva su faze Al_3Fe (**slika 7-26**), Al_3Ni , Al_4Pt odnosno Al_{12}W (**slika 7-27**). Ako se dobivene metastabilne čvrste otopine (**Tablica 7-20**) termički oporavljaju, primjećuje

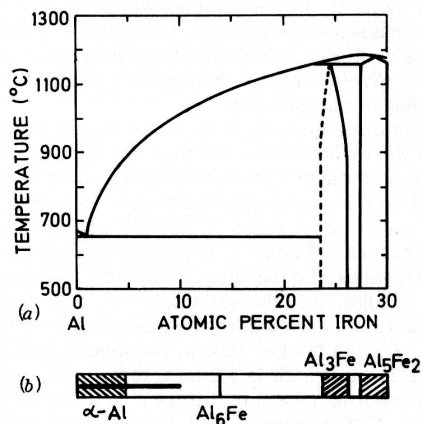
Tablica 7-24

Sastav (at.%)	Temperatura supravodljivog prijelaza (K)	Parametar jedinične ćelije (Å)
Ag ₂₅ Te ₇₅	2,6	3,06
Au ₃₀ Pd _{5,5} Te _{64,4}	2,6	2,95
Au _{16,7} Pd _{16,6} Te _{66,7}	4,6	2,93
Au _x Te _{100-x} (x = 15 do 45)	1,6 do 3,0	3,10 do 2,93
Au ₂₅ Sb ₇₅	6,7	2,93
In ₂₅ Sb ₇₅	4,1	3,06
In ₅₀ Te ₅₀	2,19	3,07
Pd _{16,5} Sb _{83,5}	4,9	3,00

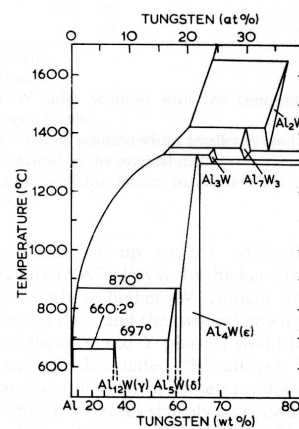


Slika 7-25

se, da se u navedenim binarnim sistemima, prije pojavljivanja ravnotežnih faza, pojavljuju metastabilne intermetalne faze Al₆Fe, η-faza u sistemu Al-Ni (najvjerojatnije sastava Al₆Ni), odnosno ε-faza u sistemu Al-Pt (najvjerojatnije sastava Al₅Pt). Zanimljiv je slučaj raspada prezasićenih čvrstih otopina α-(AlW) u sistemu Al-W, gdje se pojavljuje Al₄W (postoji kao stabilna u faznom dijagramu za veće koncentracije volframa), iako bi se prije očekivalo fazu Al₁₂W, uz prisustvo još dvije metastabilnih faza nepoznatog kemijskog sastava. U nastavku popuštanja Al₄W dvije nepoznate metastabilne faze nestaju i pojavljuje se stabilna Al₁₂W.



Slika 7-26



Slika 7-27

A. Tonejc, *X-ray study of the decomposition of metastable Al-rich Al-Fe solid Solutions*, Metall. Trans. 2 (1971) 437-440.

A. M. Tonejc, A. Tonejc, A. Bonefačić, *Non-equilibrium phases in Al-rich Al-Pt alloys*, J. Mater. Sci. 9 (1974) 523-526.

A. Tonejc, *Phase transformation in Al-rich Al-W alloys rapidly quenched from the melt*, J. Mater. Sci. 7 (1972) 1292-1298.

A. Tonejc, D. Ročak, A. Bonefačić, *Mechanical and Structural properties of Al-Ni alloys rapidly quenched from the melt*, Acta Metall. 19 (1971) 311-316.

7.5. Amorfne strukture/stakla ("glassy alloys")

7.5.1. Uvod

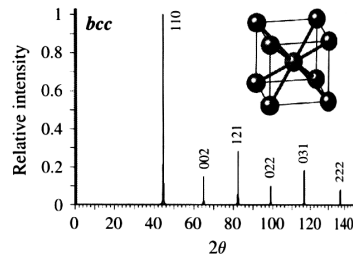
Općenito pod nazivom staklo ("glass") ljudi podrazumijevaju prozorsko staklo, kao prozirni, tvrdi i kruti materijal, ne znajući pri tome da takva svojstva mogu imati i metalna stakla, samo što nisu prozirna. U svoje doba se staklo smatralo da je anorganski materijal koji se iz taljevine hlađenjem stvrdnuo a da nije došlo do kristalizacije. Iako bismo takav opis mogli i danas koristiti, on nije sasvim prikladan, jer postoje metode proizvodnje stakla a da se materijal ne zagrije preko temperature taljenja (kemijska "sol-gel" metoda ili posebne metode za koje nisu potrebne visoke temperature-"solid state processing methods").

Prema vanjskom izgledu metalna stakla nije moguće razlikovati od kristalnog materijala istog sastava. Tek strukturnim analizama kao i mjerenjem mnogih fizičkih veličina (gustoća, električna i toplinska vodljivost, mehanička svojstva,...) uočava se razlika staklastog materijala u usporedbi s kristalnim. Također, stakla nemaju dobro definiranu točku taljenja i imaju izotropna fizička svojstva. Izotropnost pak jako pogoduje tehnološkoj primjeni (magnetska izotropnost) a kemijska i strukturna homogenost povećava otpornost na koroziju. Najupečatljivija razlika između kristalnog i staklastog materijala uočava se rentgenskom difrakcijom (slike 7-29 i 7-30), pri čemu difraktogram metalnog stakla jako slični difraktogramu tekućine/taljevine, tako da ne čudi da su prvi strukturni opisi stakla bili slični onima Gustava Tammana (početkom 19 stoljeća) : "staklo je jako pothlađena tekućina, odnosno čvrsto tijelo sa strukturom sličnom

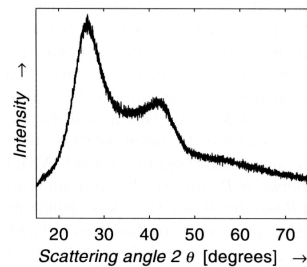
tekućini". Zato su se osim izraza "zamrznuta tekućina" najčešće koristili izrazi nekristalno čvrsto tijelo ("non-crystalline solid"), ili najjednostavnije amorfni materijal ("amorphous solid"). No danas se obično izraz staklo ("glass") konkretizira ovisno o vrsti amornog materijala kao staklasti materijal ("glassy material"), organska stakla, silikatna stakla, anorganska stakla, metalna stakla ("glassy metals"), amorfne/staklaste slitine ("amorphous/glassy alloys"), itd.

Prvu amorfnu slitinu je uspio proizvesti Pol Duwez sa suradnicima 1960.g. vrlo brzim kaljenjem ("ultrapid quenching") taljevine Au-Si. Na **slici 7-31** vidimo difrakcijsku sliku amorfne slitine (puna crta) i difrakcijsku sliku tekućeg zlata, te se odmah uočava da nema neke bitne razlike između tih dviju krivulja, što je odmah navelo istraživače na definiciju da je amorfno stanje jednostavno zamrznuta taljevina.

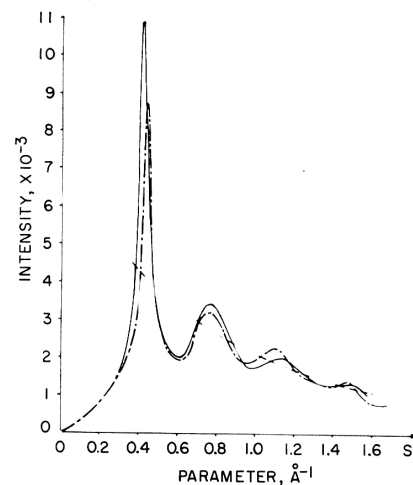
Stvaranje staklastog stanja hlađenjem pokušajmo objasniti pomoću dijagrama entalpija/volumen vs temperatura (**slika 8-32**) (entalpija/volumen uslijed toga jer se entalpija i volumen ponašaju vrlo slično). Hlađenjem taljevine ispod temperature T_m ili T_L (T_m ili T_L su temperature taljenja odnosno kristalizacije, i odgovarajuća oznaka se koristi ovisno s koje strane se toj točki približavamo) dolazi do kristalizacije ako kinetika/difuzija dozvoljava stvaranje jezgri za kristalizaciju. U tom slučaju dolazi do diskontinuirane promjene volumena/entalpije (fazna pretvorba prvog reda) do vrijednosti tipične za kristalni materijal i nakon toga slijedi odgovarajuća temperaturna volumna kontrakcija (to jedino ne vrijedi za vodu i silicij).



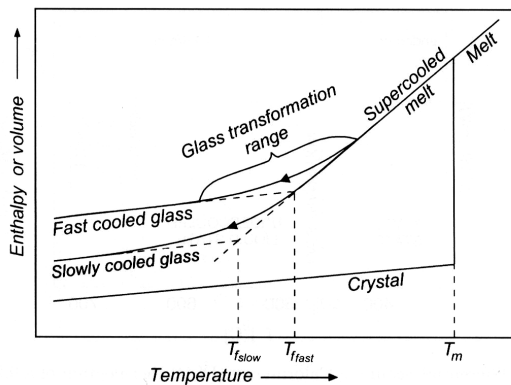
Slika 7-29



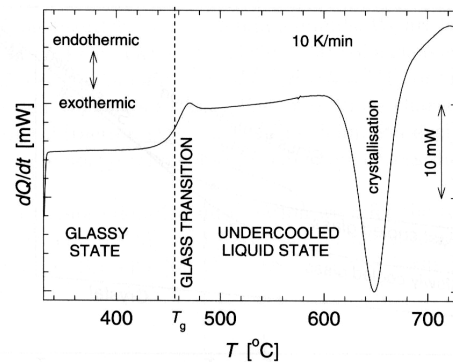
Slika 7-30



Slika 7-31



Slika 7-32



Slika 7-33

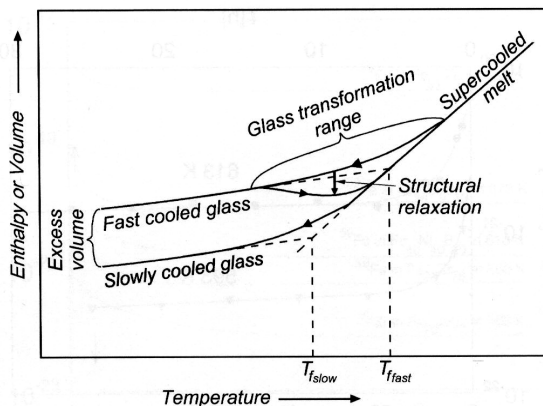
U slučaju da brzina hlađenja ne dozvoljava stvaranje kristalizacijskih jezgri, tekućina ostaje u metastabilnoj ravnoteži, viskoznost raste, a volumen se smanjuje kao "temperaturna volumna kontrakcija". U jednom trenutku krivulji se počinje smanjivati nagib, počinje odstupanje od ravnotežne metastabilne linije kada viskoznost postane tako velika da je bilo kakvo pregrupiranje/preuređivanje atoma nemoguće, struktura postane čvrsta te dolazi do pojave stakla, nakon čega kontrakcija volumena slijedi samo temperaturnu kontrakciju. Temperaturno područje između metastabilne tekućine i stakla zove se područje pretvorbe u staklo ("glass transformation range"). Presjecište ekstrapoliranih pravaca metastabilne i staklaste linije volumne kontrakcije definiraju tzv. fiktivnu temperaturu T_i prijelaza u staklasto stanje ("glass-transition temperature" ili "glass-transformation temperature"), koja se inače označava s T_g . No možemo imati dva slučaja: a) kada se atomi ne stignu smjestiti u najpovoljnije položaje uslijed prekratkog vremena koje im

postoji na raspolaganju uslijed primijenjene brzine hlađenja (T_{fast} na **sluci 7-32**); b) kada atomi imaju dovoljno vremena da zauzmu takve položaju da je gustoća stakla najveća i postignuta je tzv. konfiguracijska ravnoteža (T_{slow} na **sluci 7-32**). U praksi se T_f određuje termičkim metodama kao DSC ("differential scanning calorimetry"-diferencijalna skenirajuća kalorimetrija; primjer na **sluci 7-33**) u postupku grijanja, gdje se promjena smjera ("inflection point") kod uočene promjene specifične topline obično uzima kao T_f i naziva se temperatura prijelaza u amorfno stanje, a označava se s T_g . Iako T_f i T_g nisu sasvim identične temperature, razlika je tako mala (nekoliko kelvina) da možemo obje definicije uzimati kao temperaturu prijelaza u staklasto stanje.

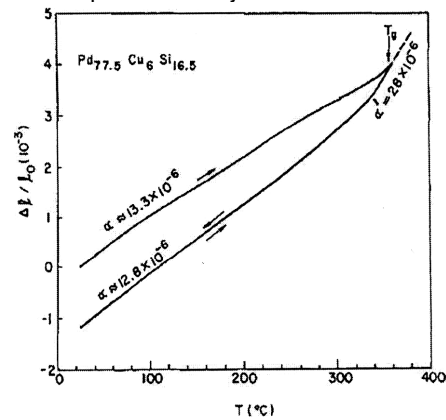
Da je omjer temperatura T_g i T_m vrlo važan, otkrio je još 1950.g D. Turnbull sa suradnicima proučavanjem silikatnih stakala, gdje je taj omjer otprilike $T_g/T_m \approx 1/2$. Zaključili su da bi se kristalizacija mogla spriječiti ako bi se taj omjer uspio povećati na $\approx 2/3$ kod slitina. Ova činjenica poznata pod nazivom Turnbullov kriterij za sprječavanje kristalizacije vrijedi i danas.

7.5.2. Relaksacija stakla

Bez obzira o kojoj se vrsti stakla radi, ovisno o postupku/brzini hlađenja (**sluke 7-32 i 7-34**) dobivamo dvije modifikacije koje možemo nazvati *metastabilno-metastabilno* (krivulja "fast cooled glass") ili *stabilno-metastabilno staklo* (krivulja "slowly cooled glas"). Vidimo da "fast cooled glass" ima višu fiktivnu temperaturu, veći volumen odnosno manju gustoću. Polaganim grijanjem *metastabilno-metastabilnog* stakla u područje "glass transformation range", ali tako da ostajemo ispod temperature T_{fas} , dolazi do strukturne relaksacije ili relaksacije stakla (također se često naziva zgušćivanje-"densification"). Naime, tokom tog procesa dolazi do izvjesnog preuređenja položaja atoma tako da se volumen smanji, tipično oko 1%, gustoća postane veća, ali još uvijek je manja nego u kristalnom stanju. Kažemo da staklo prelazi u stabilno-metastabilno stanje. Proces relaksacije je bitan, jer se primjerice tokom tog procesa mijenjaju mehanička, magnetska, električna i magnetska svojstva, a relaksacija utječe i na proces difuzije u amorfim materijalima.



Slika 7-34



Length change (dilatation) of a glassy Pd-based melt-spun ribbon showing densification towards the relaxed glassy state attained near T_g . A change of slope and the thermal expansion at T_g is clearly visible

Slika 7-35

Proces relaksacije je moguće pratiti/mjeriti i pomoću dilatometrijskih metoda. Na **sluci 7-35** se vidi kako se promjene dimenzije uzorka (temperaturna dilatacija) zbivaju preko "početne" krivulje da bi, nakon što je postignuta temperatura T_g i proces relaksacije je završen, uzduž krivulje hlađenja dobivamo dimenziju uzorka manju od početne. Nakon završetka relaksacije dilatacijska krivulja grijanja i hlađenja postaje reproducibilna.

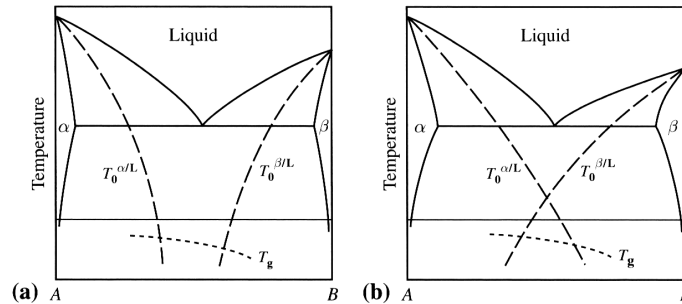
7.5.3. Mogućnost stvaranje stakla odnosno amorfni materijala ("glass-forming ability"-GFA)

Na osnovi dosadašnjih razmatranja možemo ustvrditi da je pitanje "koji materijali se mogu amorfizirati?" loše postavljeno i da bi pravilnije pitanje glasilo "koja brzina hlađenja je potrebna da bi se određeni materijal amorfizirao?" Jer, da bi taljevina kristalizirala, nije dovoljno samo da se pojavi dovoljno kristalizacijskih jezgri, već moraju postojati i uvjeti da te jezgre mogu rasti. Ako nisu ispunjena oba uvjeta, imamo sve preduvjete za stvaranja staklastog stanja. Međutim, nakon što je Yermakov 1981.g. uspio prvi amorfizirati neki materijal (konkretno Y-Co) pomoću mehaničkog drobljenja, treba pitanje proširiti također pitanjem: "koji mora biti intenzitet mljevenja da bi se materijal amorfizirao?" U svakom slučaju, od prvog Duwezovog povijesnog dobivanja amornog metalnog stakla Au-Si, istraživači su nastojali pronaći kriterije koji bi unaprijed "garantirali" mogućnost amorfizacije materijala određenog kemijskog sastava.

Prva istraživanja početkom 60. godina prošlog stoljeća su pokazala da se amorfne slitine/stakla mogu dobiti za različite kombinacije elemenata u različitim omjerima. U principu, što je veća brzina kaljenja, to je veće područje kemijskog sastava (stehiometrija) u kojem se pojavljuje amorfna faza, i da postojanje dubokog eutektika pogoduje pojavljivanju amorfne strukture. To se objašnjavalo time da je viskoznost taljevine velika prije početka očvršćivanja u "dubini" oko eutektika te da ne postoje uvjeti za nukleaciju

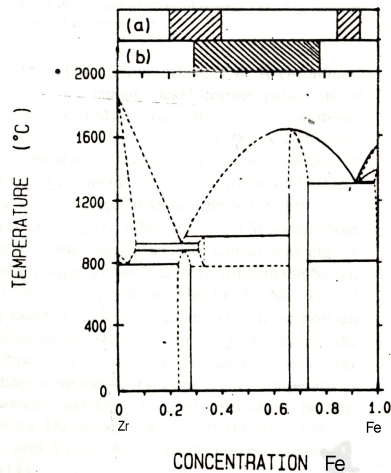
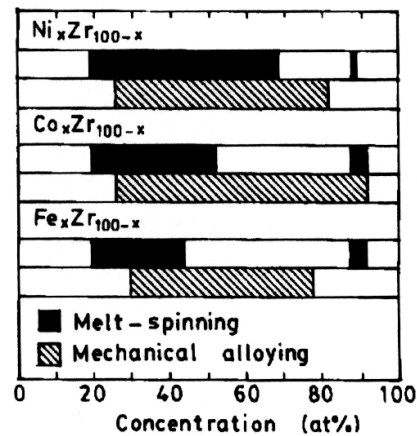
kristaline faze. No za neke kemijske omjere i kod najvećih brzina hlađenja, stehiometrijsko područje, u kojem se pojavljuje amorfnu fazu, ostaje ograničeno, što je odmah značilo da pravilo "što veća brzina kaljenja to bolji rezultati" ne vrijedi općenito. Također se pokazalo da se i neki spojevi s dubokim eutektikom ne daju amorfizirati.

Uvjeti za amorfizaciju su se pokušavali (i sada se pokušavaju) unijeti u definiciju "Mogućnost stvaranje stakla" ("glass-forming ability"-GFA), preko kritične brzine kaljenja R_c koja zakaljuje taljevinu u amorfnu fazu i sprječava direktnu kristalizaciju. U svakom slučaju GFA za neki materijal bi trebao sadržavati uvjete za sprječavanje kristalizacije te nukleacije i rasta stabilne kristalne faze. GFA se može također povezati s reduciranom temperaturom za amorfizaciju ("reduced glass forming temperature") definiranom kao $T_{rg} = T_g/T_m$. Ispod T_g pokretnost atoma je premala da bi došlo do razdvajanja (difuzije) pojedinih konstitutivnih elemenata u odgovarajuće faze. Pomoću **slike 7-36** možemo objasniti uvjete za amorfizaciju za tipičan eutektički sistem. Krivulja označena s T_o je krivulja na kojoj su slobodne energije taljevine i čvrste faze u ravnoteži. Za sastave između krivulji T_o , taljevina može smanjiti svoju slobodnu energiju jedino razdvajanjem na kemijske komponente/faze α i β koje su bogate sa atomima A odnosno B, što zahtijeva



Slika 7-36

difuziju uzduž velikih udaljenosti da bi došlo do rasta jednom nukleiranih faza obogaćenih A odnosno B atomima. Ako je brzina kaljenja dovoljno velika i slitina se oko eutektičke točke zakali ispod temperature T_g , onda je mobilnost atoma toliko smanjena da razdvajanje na faze nije moguće i materijal zadržava konfiguraciju taljevine. GFA se povećava ako je omjer T_{rg} (T_g/T_m) velik. **Slika 7-36a** prikazuje slučaj kada je amorfizacija moguća, dok se na **slici 7-36b** krivulje sijeku iznad T_g te dolazi do razdvajanja faza prije nego se temperatura snizi do T_g . Primjer takvog faznog dijagrama s dubokim eutektikom je sistem Fe-Zr (**slika 7-37**). Uslijed toga se smatralo da se duboki eutektik može smatrati kao jedan od ključnih faktora za GFA.

Slika 7-37
(a) UBK metoda
(b) MM metoda

Slika 7-38

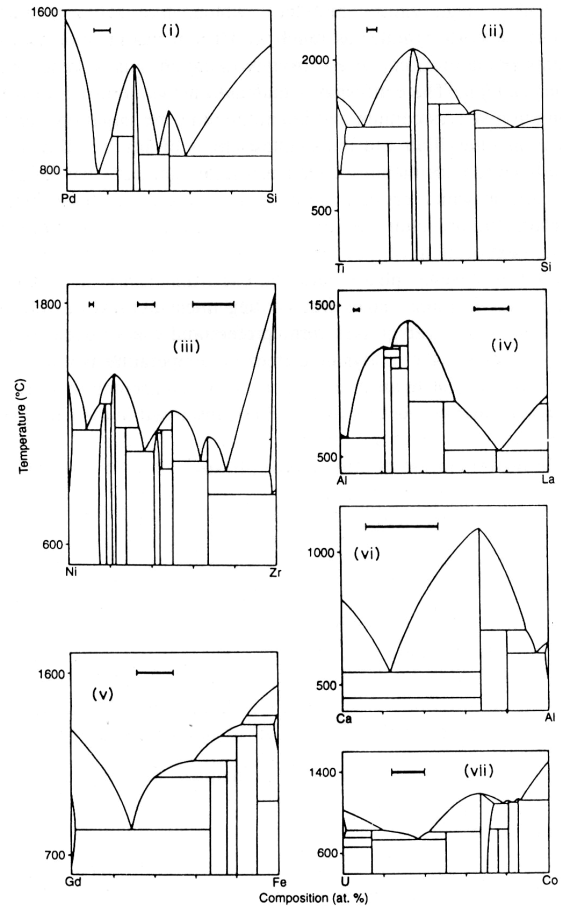
Obično se amorfne slitine dobivene kaljenjem iz taljevine grupira prema vrsti konstituirajućih/sastavnih elementa (**Tablica 7-39**). Treba uočiti da je u **Tablici 7-39** prikazan vrlo mali broj mogućih kombinacija, pogotovo nema onih s pet elemenata, što nije rijedak slučaj u literaturi. Na **slici 7-40** su dani primjeri faznih dijagrama, po jedan primjer iz svake grupe. Uočava se da je područje amorfizacije ("glass forming range") u svim slučajevima smješteno blizu dubokog eutektika.

Međutim, odmah od prvih nastojanja povezivanja amorfizacije i dubokog eutektika zbuñivala je činjenica, da područje staklastog stanja nije simetrično s obzirom na eutektičku točku, a ponekad je čak pomaknuto u koncentraciji izvan eutektičke točke, što se posebno dobro vidi kod sistema Ti-Si (**slika 7-40(ii)**) i Gd-Fe (**slika 7-40(v)**). Postoje bezbrojni neuspjeli pokušaji objašnjenja takvog ponašanja. Dodatno se situacija zakomplicirala nakon što se počela koristiti metoda intenzivnog mljevenja. Primjerice, ako se usporedi područje amorfizacije UBK metodom i intenzivnim mljevenjem, dolazi ponekad do potpunog neslaganja u područjima amorfizacije. Tipičan primjer su slitine (Ni,Co,Fe)-Zr (**slika 7-37 i 7-38**), gdje se mehaničkim

legiranjem amorfizacija zbiva oko područja intermetalne faze, gdje slitina ima mnogo višu temperaturu taljenja nego oko eutektika, i to se kod MM praktički pokazuje kao pravilo. Međutim, kaljenjem iz tekuće faze područje amorfizacije je u području koncentracija eutektika; dva eutektika-dva područja, tri eutektika-tri područja amorfne slitine (**slika 7-40(iii)**). Također se pojavljuju sistemi, kao primjerice Cu-Nb-Sn, koji se mogu amorfizirati pomoću MM, ali ne i ultra brzim kaljenjem taljevine. Nakon što se uvidjelo da se višekomponentni sistemi, kao primjerice ZrCuNbSiB, mnogo lakše amorfiziraju nego dvo ili trokomponentni, počelo se spominjati pravilo "confusion principle", koje se svodi na činjenicu, da je taj princip bolje ispunjen što je razlika u veličini atoma veća. Primjerice, u kombinaciji ZrAlNiCu atomi Zr i Ti su veliki, Cu i Ni srednje veličine, a Be je najmanji od svih 5 konstitutivnih elemenata. Jednostavno rečeno, princip konfuzije možemo zamisliti kao postupak hlađenja u kojem uslijed različitih veličina atoma i velike brzine hlađenja atomi jednostavno ne "stignu" zauzeti ravnotežne kristalne položaje, dok je difuzija još moguća i atomi jednostavno bivaju zaglavljivi u neuređenom stanju.

Tablica 7-39

Type	Alloy	Glass-forming range	References
(i) Late transition metal-metalloid	$Fe_{100-x}B_x$	$x=12-25$	HASEGAWA and RAY [1978]
	$Pd_{100-x}Si_x$	$x=14-22$	LEWIS and DAVIES [1976]
	$Ni_{100-x}B_x$	$x=17-18.5, 31-41$	DONALD and DAVIES [1980]
	$Pt_{100-x}Sb_x$	$x=34-36.5$	SRIVASTAVA <i>et al.</i> [1972]
	$Fe_{50}P_{15}C_5$		DUVEZ [1967]
	$Fe_{50}Ni_{40}B_{20}$		LUBORSKY [1977]
	$Fe_{50}Ni_{40}P_6B_6$		POLK and CHEN [1974]
	$Co_{70}Fe_5Si_5B_{10}$		MAKINO <i>et al.</i> [1990]
	$Pd_{50}Ni_{40}P_{20}$		MATREPIERRE [1970]
	(ii) Early transition metal-metalloid	$Ti_{100-x}Si_x$	$x=15-20$
$Re_{50}Si_{35}$			FISCHER <i>et al.</i> [1978]
$W_{60}N_{20}$			DÖRNER <i>et al.</i> [1991]
$W_{60}Ir_{20}B_{20}$			FISCHER <i>et al.</i> [1978]
(iii) Early transition metal-late transition metal	$Nb_{100-x}Ni_x$	$x=40-70$	RUHL <i>et al.</i> [1967]
	$Cu_{100-x}Zr_x$	$x=25-60$	RAY <i>et al.</i> [1968]
	$Ni_{100-x}Zr_x$	$x=10-12, 33-80$	CLEMENS <i>et al.</i> [1984], GREGAN <i>et al.</i> [1981]
	$Fe_{100-x}Zr_x$	$x=9, 72, 76$	HORVÁTH <i>et al.</i> [1988]
	$Ta_{100-x}Ni_x$	$x=40-70$	GIESSEN <i>et al.</i> [1976]
	$Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$		FISCHER <i>et al.</i> [1978] INOUE <i>et al.</i> [1990]
(iv) Aluminum-based	$Al_{100-x}La_x$	$x=10, 50-80$	INOUE <i>et al.</i> [1988b]
	$Al_{50}Ni_{25}Si_{15}$		DUBOIS <i>et al.</i> [1992]
	$Al_{50}Cu_{15}V_{10}$		HOLZER and KELTON [1991]
	$Al_{50}Ni_{25}Zr_{15}$		DUBOIS <i>et al.</i> [1992]
	$Al_{50}Ni_{10}Y_{10}$		INOUE <i>et al.</i> [1988a]
	$Al_{50}Fe_{10}La_{20}$		INOUE <i>et al.</i> [1988a]
	$Al_{50}Ni_{15}Y_{15}Co_5$		INOUE <i>et al.</i> [1990]
	(v) Lanthanide-based	$La_{100-x}Al_x$	$x=18-34$
$La_{100-x}Ge_x$		$x=17-22$	AGYEMAN <i>et al.</i> [1979]
$La_{100-x}Au_x$		$x=18-26$	JOHNSON <i>et al.</i> [1975]
$Gd_{100-x}Fe_x$		$x=32-50$	BUSCHOW [1979]
$La_{52}Al_{23}Ni_{25}$			INOUE <i>et al.</i> [1989]
(vi) Alkaline-earth	$Mg_{100-x}Zn_x$	$x=25-32$	CALKA <i>et al.</i> [1977]
	$Ca_{100-x}Al_x$	$x=12.5-47.5$	SOMMER <i>et al.</i> [1978]
	$Mg_{60}Cu_{25}Y_{10}$		KIM <i>et al.</i> [1990]
	$Be_{50}Zr_{10}Ti_{30}$		HASEGAWA and TANNER [1977]
(vii) Actinide-based	$U_{100-x}Co_x$	$x=24-40$	RAY and MUSSO [1976]



Slika 7-40

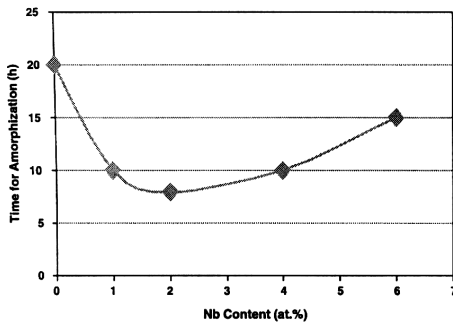
Zanimljivo je međutim da pomoću rentgenske i elektronske difrakcije nije moguće razlikovati amorfne materijale dobivene pomoću UBK ili nekom drugom metodom, primjerice pomoću "solid state amorfization" ili intenzivnim mljevenjem (položaj i oblik amornog maksimuma je neovisan o metodi kojim se uzorak amorfizira).

Bilo je i još ima raznih pokušaja što uzeti kao glavni kriterij za stvaranje amornih materijala ("glass-forming ability"-GFA). Za više manje sve pokušaje vrijedi da je za neke sisteme neko pravilo za GFA uspješno da bi za neke sisteme to isto pravilo zakazalo. Možda malo pretjerano, ali ne daleko od istine jest činjenica da možemo reći da postoji skoro onoliko kriterija koliko postoji kemijskih sastava slitina, iako se neki kriteriji pokazuju uspješniji od drugih.

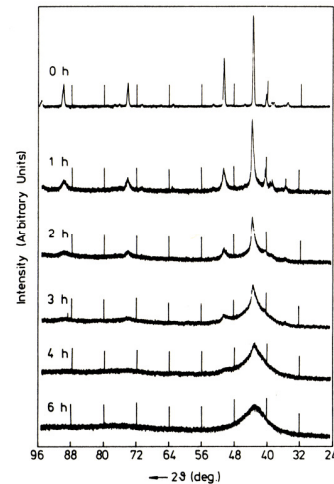
Na neki način je ipak prihvaćeno da kao glavni kriterij za GFA treba uzimati činjenicu da se za uspješnu amorfizaciju, bez obzira o kojoj metodi amorfizacije se radi, atomski polumjeri se moraju razlikovati za barem 15%, što je prvi nagovijestio proračunima 1967.g. Mader, te se to od tada smatra kao prihvaćena činjenica. Taj kriterij bi se mogao nazvati i anti Hume-Rotheryev kriterij jer samo radijusi veći od 15% omogućuju stvaranje metalnih stakala. Dakle, više manje postoji slaganje da je veličina atoma jedan bitnih faktora kod određivanje GFA-a.

Najnovije publikacije pokazuju da je međutim kriterij GFA dosta široki pojam. Ako se smatralo (spomenuto na početku) da se između ostalog za GFA smatra kritična brzina kaljenja R_c , koja zakaljuje taljevinu u amorfnu fazu i sprječava direktnu kristalizaciju, sada se pojavljuje kao GFA kriterij vrijeme, potrebno da se

neka smjesa elementnih prahova amorfizira MA metodom. Primjerice, S. Sharma u svom članku "Effect of Nb on the glass-forming ability of mechanically alloyed Fe-Ni-Zr-B alloys, Scripta Materialia 58 (2008) 508-511, istražuje utjecaj niobija na GSF, prema vremenu potrebnom da se smjesa $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{10-x}\text{Nb}_x\text{B}_{20}$ ($x=1, 2, 4$ i 6) amorfizira. Iz slike 7-41 se može zaključiti da je najkraće vrijeme za amorfizaciju (veći GFA) potrebno za smjesu s 2 % Nb. To se objašnjava činjenicom da se dodavanjem niobija uvode dodatna naprezanja u kristalnu rešetku uslijed velikih razlika u atomskim volumenima i kao i da se dodavanjem još jednog elementa, konkretno niobija, povećava princip konfuzije. Očito je najbolji GFA za 2at.% Nb, ali nije baš sasvim jasno zašto se nakon toga GFA smanjuje s povećanjem koncentracije Nb.



Slika 7-41



Slika 7-41A

7.5.4. Struktura amornih materijala

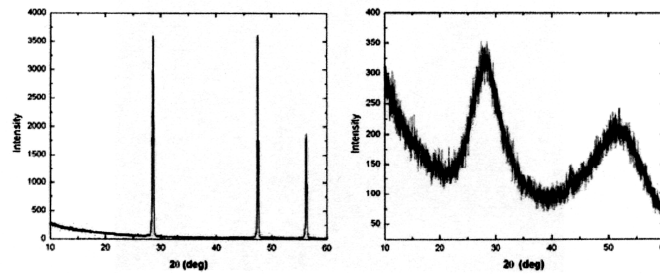
U jednofaznoj čvrstoj slitini najuočljivije svojstvo staklastog stanja je to da ustvari nema mikrostrukture u klasičnom smislu (nema praznina, intersticija, dislokacija, pogrešaka u slijedu mrežnih ravnina, itd). Ne postoji kristalna rešetka, iako staklasto stanje ima u nekom smislu određeni raspored atoma i ta struktura je od odlučujućeg značaja za svojstva metalnih stakala. Mora se reći da je raspored atoma dosta homogen, atomi su jednoliko raspoređeni, tako da bi se ustvari moglo govoriti o amorfnoj čvrstoj otopini. No kako je struktura daleko od neke periodičnosti, rentgenska difrakcija ne može dati direktan podatak o razmaku mrežnih ravnina kao kod kristala, jer mrežnih ravnina u pravom smislu i nema. Može se jedino procijeniti srednji koordinacijski broj, iz kojeg se zaključuje da su stakla lokalno relativno gusto pakirane strukture.

Određivanje strukture kristala se u krajnjoj liniji svodi na određivanje koordinata atoma u jediničnoj ćeliji. Iako taj postupak može biti dosta zamršen za kompleksne strukture, on je ipak rješiv. Suprotno, za stakla, struktura se na taj način ne može rješavati. Prisjetimo se, u kristalima su okoline istovrstnih atoma s obzirom na položaj u jediničnoj ćeliji uvijek identične. U ovom kratkom opisu sažete su sve poteškoće koje se susreću prilikom pokušaja određivanja staklaste strukture (ili taljevine) i ne mali napor je potreban da bi se dobilo koliko toliko prihvatljive podatke.

S obzirom na činjenice da se difrakcijski maksimumi jako proširuju smanjivanjem veličine nanokristalita (slika 2-68) ispod 5 nm, možemo zaključiti da bi se smanjenjem ispod 1 nm izgubio svaki smisao postojanja kristalne strukture (uzduž 1 nm mogu se postaviti oko dvije do 3 jedinične ćelije). Ne govorimo više o difrakciji već o nekoherentnom raspršenju rentgenskih zraka u amorfnoj tvari. Iz širokog maksimuma raspršenja više ne bismo mogli ustvrditi na koji način smo stvorili amorfni materijal, smanjivanjem kristalita ispod 1 nm mehaničkim mljevenjem, ili zamrzavanjem taljevine ultrabrzim kaljenjem. Primjerice, na slici 7-41A u slučaju $\text{Ti}_{57}\text{Cu}_{43}$ vidi se kao se difrakcijski maksimum kristalne faze proširuje s vremenom mljevenja (smanjuje se veličina kristalita), da bi nakon 6 sati legiranja bili u nedoumici imamo li amorfni materijal ili nanokristalni ispod 1 nm. Slika 7-10 pak pokazuje da se do amorfne strukture može doći bilo mljevenjem prethodno sintetiziranog spoja $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{55}$, bilo mehaničkim legiranjem elementarnih prahova Ni i Nb.

Uočimo međutim važnu činjenicu da se široki maksimumi pojavljuju vrlo grubo na mjestima diskretnih maksimuma kristalne rešetke (slika 7-42; također slike 2-68b i c), što upućuje da postoji određeno uređenje kratkog dosega. Naime, iz položaja prvog širokog maksimuma bismo mogli izračunati pomoću Braggove jednadžbe prividni razmak "d" mrežnih ravnina što bismo mogli onda nazvati nasumično gusto pakiranje tvrdih kuglica ("dense random packing of hard spheres"-DRPHS).

Kako bi Sherrerova relacija dala za veličinu kristalita nekoliko atomskih razmaka, govorimo o uređenju kratkog dosega ("short-range order"). Uslijed navedenog često dijelimo amorfne materijala na amorfne tipa I, gdje je lokalno uređenje slično kao u kristalnim materijalima, i na amorfne tipa II, gdje lokalno uređenje ne postoji (Tablica 7-43).



Tipični spektri difrakcije rentgenskih zraka na potpuno kristaliničnom uzorku polikristaliničnog silicija (lijevo) i potpuno amorfnom uzorku

Slika 7-42

Tablica 7-43

Podjela materijala prema doseg i vrsti uređenja

SRO	Doseg SRO	LRO	Doseg LRO	Tip materijala
Crystalline	$\geq 10\mu\text{m}$	Crystalline	$\geq 10\mu\text{m}$	Macrocrystalline
Crystalline	100 nm–10 μm	Crystalline	≥ 100 nm	Microcrystalline
Crystalline	≤ 100 nm	Crystalline	≤ 100 nm	Nanocrystalline
Crystalline	~ 1 nm	No LRO		Amorphous I
Non cryst.	~ 1 nm	No LRO		Amorphous II
Non cryst.		Quasiperiodic	$\sim 1\mu\text{m}$ –0.1 m	Quasicrystalline

SRO-uređenje kratkog dosega ("short-range order")
 LRO- uređenje dugog dosega ("long-range order")

Dakle, u amorfnom stanju ne postoji uređenje dugog reda ("long-range order"), ni simetrija, ali možemo uočiti uređenje kratkog dosega ("short-range order"). Najjednostavniji princip dobivanja amornog materijala je hlađenje/kaljenje taljevine da se spriječi kristalizacija i u principu zadrži stanje koje je postojalo u taljevini. U tom procesu, za razliku od kristalizacije, ne dolazi do naglih promjena svojstava kao što su gustoća (volumen) (slika 7-44), viskoznost,... Razlike između volumena kristalnog i amornog stanja zovemo relativni slobodni volumen ("free volume");

$$V_{\text{free}} = (V_{\text{glass}} - V_{\text{cryst}}) / V_{\text{cryst}}$$

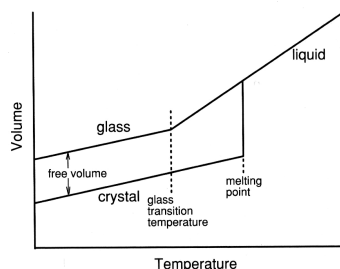
Iznos uređenja kratkog dosega se onda definira preko spomenutog modela nasumično gustog pakiranja tvrdih kuglica ("dense random packing of hard spheres"-DRPHS). Gustoća slaganja/pakiranja atoma $g(r)$ (radijalna funkcija raspodjele/distribucije; "radial distribution function"-RDF) oko nekog referentnog atoma se opisuje kao broj atoma (ustvari centara atoma) po volumenu koji leže u sfernoj ljusci debljine dr na udaljenosti r od referentnog atoma. U modelu tvrdih kuglica, broj n centara atoma koji leže u ljusci dr se izračunava kao funkcija od r .

Za dvodimenzijски model (slika 7-45) imamo

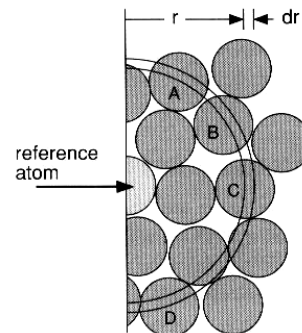
$$dn/(2\pi r) = g(r) dr \quad \text{odnosno} \quad g(r) = (1/2\pi r) (dn/dr)$$

te za trodimenzijски model

$$g(r) = (1/4\pi r^2) (dn/dr)$$



Slika 7-44



Slika 7-45

Na **sluci 7-45** centri atoma/sfera A, B, C i D leže unutar intervala $r+dr$ od centralnog atoma, dakle $g(r)=4$ za udaljenost r . Ako promjer kuglica/atoma označimo sa "D", onda uslijed toga što se atomi ne smiju preklapati, $g(r) = 0$ za $r \leq D$. Za jednoliko potpuno nasumično ("random") pakiranje (što bi ustvari trebala biti "prava" amorfna struktura, ali koja se u praksi ne realizira) $g(r) = \text{konst.}$ za $r \leq D$. Za kristalni materijala $g(r) = 0$, osim za određene međuatomske razmake (određeni koordinacijski broj), dok će se za amorfne materijale dobivati nešto kao na **sluci 7-46c**, što znači da postoji određeno uređenje na malim udaljenostima i nestaje za $r < 3D$.

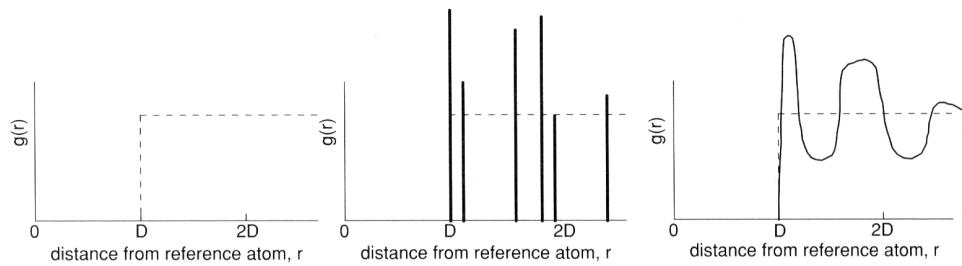
Ako se uoče eksperimentalno izmjerene funkcije $g(r)$ za plin, tekućinu, staklo i kristal (**slika 7-47**), uočava se da se difraktogrami taljevine i amorfne faze ne razlikuje puno te se u samim počecima istraživanja metalnih stakala baratalo s pojmom zamrznuta tekućina. No tokom godina se uvidjelo da problem nije tako

Slika 7-46

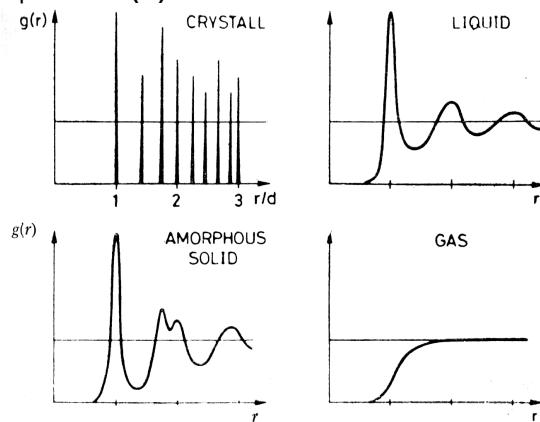
Funkcija $g(r)$ za: a) "random" struktura

b) BCC kristal

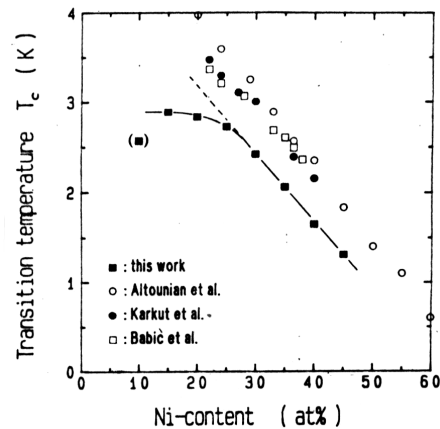
c) staklo



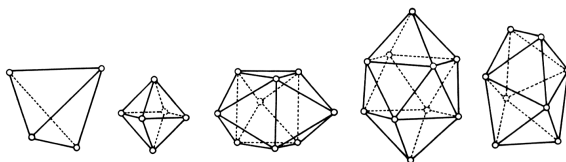
jednostavan. Kao prvo, odmah se uočilo da kod amorfni materijala, za razliku od tekućina, dolazi do cijepanja drugog maksimuma (**sluci 7-47; AMORPHOUS SOLID**) što znači da za amorfnu fazu baš ne možemo jednostavno uzeti da je to zamrznuta taljevina/tekućina. Također se znalo iz teorije difrakcije rentgenskih zraka u kristalima da se smanjenjem kristalita ispod mikrometerske veličine difrakcijski maksimumi jako proširuju i da se kod nanometarskih veličina (ispod 2 nm) krivulje raspršenja takvog polikristala praktički ne razlikuju od raspršenja u staklastom materijalu (**slika 2-68**), stoga izgled krivulje ne daje odmah odgovor na pitanje li je uzorak amorfan ili samo super-nanokristalan s veličinom nanokristalita ispod 1 nm (**).



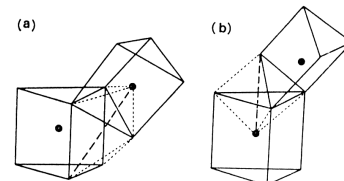
Slika 7-47



Slika 7-48



Slika 7-49



Slika 7-50

=====
 ** Detaljnija analiza difraktograma upućuje na činjenicu da se mljevenjem, dakle smanjivanjem kristalita ispod 1 nm, drugi maksimum ne cijepa, a da bi se možda moglo prema ponašanju drugog maksimuma razlikovati amorfne od supernanokristalnih (ispod 1 nm) materijala. Poteškoća ustvari leži u činjenici da se mora vrlo pažljivo snimiti difraktogram (optimalni uvjeti snimanja) da bi se moglo uopće uočiti cijepanje drugog maksimuma. **Međutim, kao bitno treba spomenuti da za veličinu "kristalita" od ≈ 1 nm i manje nema smisla ni govoriti o kristalitu u smislu difrakcije, jer su površinski efekti dominantni u odnosu na volumen. Periodičnost unutar takvog "kristalita" je narušena.**

Potrebna su dodatna mjerenja za potvrdu amorfности. Primjerice, temperatura supravodljivog prijelaza u amornim slitinama ovisi linearno o koncentraciji. Na **slici 7-48** vidimo da nema razlike između amornih uzoraka dobivenim ultrabrzim kaljenjem (tri autora) i mehaničkim legiranjem (crni kvadratići). Odstupanje crnih kvadratića od linearne ovisnosti ukazuje da uzorci više nisu amorfni.

Od samog početka istraživanja metalnih stakala pokušalo se postaviti modele koji bi računski dali slaganje s eksperimentalnim difraktogramom. To se u početku radilo ručno (sa čeličnim ili ping-pong lopticama), a danas se modelira pomoću kompjutera. Pomoću modela izračuna se RDF i usporedi s eksperimentalnom krivuljom. No problemi nisu mali, primjerice teško je napraviti dovoljno velike modele.

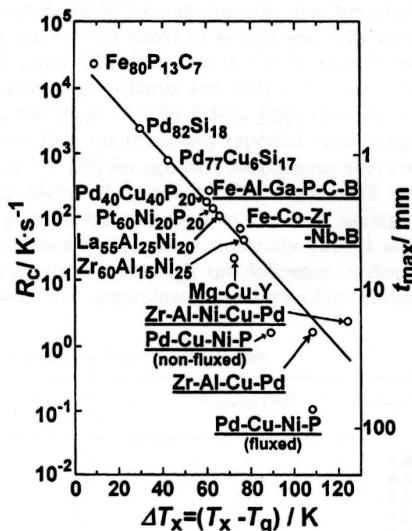
Prvi modeli su bili naravno na bazi mikrokristalita, jer se smatralo da je staklasto stanje ustvari polikristalni materijal vrlo malih kristalita. No uskoro se pokazalo (Cargill 1970.g.) da to nije tako i da se nanokristalni materijali razlikuju po svom ponašanju u usporedbi sa staklima. Naime, popuštanjem nanokristalnog materijala imamo samo rast zrna, dok kod stakala imamo prvo nukleaciju kristalne faze, a tek onda rast kristala. Za prava metalna stakla uglavnom se koristi pristup preko dva modela: model nasumičnog gustog pakiranja tvrdih kuglica ("dense random packing of hard spheres"-DRPHS) i model lokalne koordinacije ("local-coordination model"-LCM).

Prema prvom pristupu metalna stakla su sastavljena na osnovi pet jednostavnih poliedara (**slika 7-49**). Taj pristup ima nedostatak da pretpostavlja da su atomi tvrde kuglice jednake veličine, što najčešće ne odgovara činjeničnom stanju. Model je poprilično dobar kod amornih metala dobivenih napanjanjem, ali zakazuje pogotovo kod višekomponentnih sastava s različitim atomima. Primjerice, intenzitet razdvojenih maksimuma na drugom maksimumu (**slika 7-47**; AMORPHOUS SOLID) kod računskog difraktograma je obrnut. Kasniji radovi na višekomponentnim sastavima su pokazali da bolje slaganje daje model kod kojeg se jednostavno gradi amorfna struktura slaganjem većih atoma te se manji smještaju u nastale intersticijske položaje i na neki način stabiliziraju amorfnu strukturu.

Bolje slaganje od navedenog međutim daje model lokalne koordinacije (LCM). Prema tom pristupu struktura stakla je izgrađena na bazi osnovnog poliedra od 4 atoma u obliku prizme (**slika 7-50**). Problem da se pogodi/nađe točni model sastoji se u tome što se za razliku od kristalnog materijala visokorazlučujućom elektronskom mikroskopijom (HRTEM) ne mogu vidjeti pojedini atomi, te se može reći da struktura metalnih stakala još nije definitivno riješena.

7.5.5. Masivna metalna stakla ("Bulk metallic glasses" ili "Bulk amorphous alloys")

Od prve uspjele amorfizacije (Au-Si u 1960.g.) uspjelo se proizvesti mnogobrojne amorfne slitine. Međutim, sve do 1988.g. za to su bile potrebne brzine kaljenja veće od 10^5 K/s i debljina uzoraka nije prelazila 50 μm . Iznimka su bila amorfna stakla Pd-Ni-P i Pt-Ni-P, proizvedena 1980.g. s brzinom kaljenja od 10^3 K/s. Preokret je međutim nastao 1988.g., kada je Japanac Akihisa Inoue uspio proizvesti novu vrstu višekomponentnih metalnih stakala na bazi magnezija (Mg-Ln-M; Ln=lantanidi; M=Ni, Cu ili Zn) s relativno malim brzinama kaljenja, da bi se najmanja brzina za postizanje amornog stanja uspjela dobiti 1997.g. za slitinu $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ sa svega 0.10 K/s, a debljina dobivenog uzorka je iznosila 10 cm. Masivna metalna stakla se dijele u dvije grupe, na bazi željeza (primjerice Fe-Co-Ln-B) i na ostale koje ne sadrže željezo. Očito je za te spojeve GFA vrlo velik. Pokusi su pokazali da se GFA povećava kako se omjer T_g/T_m povećava, odnosno što je temperaturni interval $\Delta T_x = T_x - T_g$ veći (T_x je temperatura kristalizacije). Na **slici 7-51** vidimo vezu između brzine kaljenja, postignute debljine metalnog stakla i ΔT_x . Tendencija povećanja GFA s povećanjem ΔT_x je više nego uočljiva. Najveći iznos $\Delta T_x = 127$ K postoji za staklo na bazi



Slika 7-51

Zr-Al-Ni-Cu. Razmatrajući osobitosti pojedinih kombinacija (kemijskih sastava) masivnih metalnih stakala, nalazi se da je uvijek GFA (minimalna brzina kaljenja/hlađenja R_c) najbolje ispunjen ako su istovremeno ispunjeni slijedeći osnovni uvjeti: (i) mora se kombinirati više od tri elementa; (ii) između tri glavna konstitucijska elementa mora postojati minimalna razlika 12% u veličini atoma; (iii) između tri glavna elementa mora postojati negativna energija miješanja ("negative heat of mixing"). Poželjno je također, da je sastav koji se nastoji amorfizirati blizu dubokog eutektika (zbog razloga koji je bio već objašnjen). Ako je to ispunjeno mogu se očekivati metalna stakla volumena više od nekoliko kubnih centimetara. Također je zanimljivo da su masivna stakla gušće pakirana od klasičnih stakala manje veličine ali istog sastava, što je prikazano u **Tablici 7-52**, gdje se vidi da je gustoća masivnih stakala samo oko 0.30 do 0.54% manja od gustoće odgovarajuće kristalne faze, dok je ta razlika kod nemasivnih metalnih stakala i do 2%. Masivna metalna stakla mogu se, u usporedbi sa ultrabrzim kaljenjima, proizvoditi relativno jednostavno (lijevanjem u vodu ili u kalupe). U svakom slučaju masivna stakla imaju izuzetnu sposobnost za amorfizaciju ("glass-forming ability").

Tablica 7-52

Densities of some bulk amorphous alloys in as-cast and fully crystallized states

Alloy (state)	ρ_{cast} (Mg/m ³) (Amorphous)	ρ_{relaxed} (Mg/m ³) (Amorphous)	ρ_{cryst} (Mg/m ³) (Crystal)	$\Delta\rho_{\text{relaxed}}$ (%) ^a	$\Delta\rho_{\text{cryst}}$ (%) ^b
Zr ₆₀ Al ₁₀ Cu ₃₀	6.72	–	6.74	–	0.30
Zr ₅₅ Al ₁₅ Ni ₂₅	6.36	–	6.38	–	0.31
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	6.82	6.83	6.85	0.15	0.44
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	9.27	9.28	9.31	0.11	0.54
Zr ₅₅ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀	6.62	–	6.64	–	0.30
Zr _{52.5} Ti ₅ Al _{12.5} Cu ₂₀ Ni ₁₀	6.52	–	6.65	–	0.45

$$^a \Delta\rho_{\text{relaxed}} = (\rho_{\text{relaxed}} - \rho_{\text{cast}}) / \rho_{\text{cast}}$$

$$^b \Delta\rho_{\text{cryst}} = (\rho_{\text{cryst}} - \rho_{\text{cast}}) / \rho_{\text{cast}}$$

- W. F. Hosford, *Materials Science: An Intermediate Text*, Cambridge Univer. Press, Cambridge, 2007.
M. De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, 2007.
L. Schultz, *Formation of amorphous metals by mechanical alloying*, Mat. Sci. Engng. 97 (1988) 15-23.
R. W. Cahn and P. Haasen, Eds., *Physical Metallurgy Vol. II*, North-Holland, Amsterdam, 1996.
Pol Duwez, *Metastable phases obtained by rapid quenching from the liquid state* in Progress in Solid State Chemistry, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford (1966) 377-405.
A. Tonejc, *Crystallographic features of mechanically milled and alloyed nanosized crystalline and amorphous materials*, Acta Chim. Slov. 47 (2000) 1-28.
Akihisa Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, Acta Mater. 48 (2000) 279-306.
A. R. Yavari et al, *Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction*, Acta Materialia 53 (2005) 1611-1619.

7.6. Miedemaov model predviđanja pojavljivanja amornih faza prilikom intenzivnog mljevenja

U poglavlju 5.8. smo objasnili Miedemov polu-empirički model za računanje slobodnih energija (entalpije). U ovom poglavlju ćemo taj model primijeniti na amorfne materijale.

Amorfne slitine su metastabilne strukture. Pri grijanju amorfne slitine primenom metode DSC oslobađa se toplina tokom kristalizacije, tj. uočava se egzotermički signal. Za procjenu promjene entalpije amorfne slitine nema "mismatch" člana jer nema kristalne strukture tako da vrijedi relacija

$$\Delta H^{\text{form}}(\text{staklo}) = \Delta H^{\text{chem}}(\text{staklo}) + \Delta H^{\text{topološki}}(\text{staklo}).$$

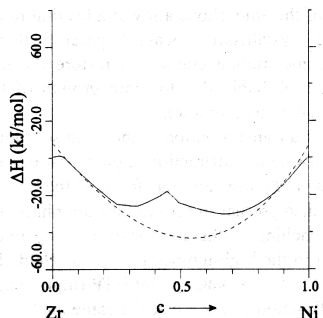
Toplina taljenja kristalnog stanja je reda veličine RT_m , gdje je T_m prosječna temperatura taljenja komponenata. U toplinu taljenja amorfne strukture može se koristiti izraz

$$\Delta H^{\text{form}}(\text{staklo}) = \Delta H^{\text{chem}}(\text{staklo}) + 3.5 (c_A T_{m,A} + c_B T_{m,B})$$

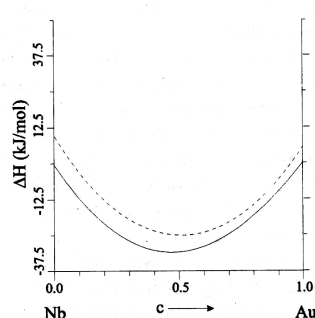
i u prvoj aproksimaciji se može uzeti da član $\Delta H^{\text{chem}}(\text{staklo})$ ima istu vrijednost kao za čvrstu otopinu.

Uzevši u obzir da se neuređenjem strukture povećava entalpija sustava, intenzivno mehaničko mljevenje je dobar primjer kako se može neurediti kristalna struktura enormnim povećanjem broja defekata, tj. došlo je do povećanja entalpije sustava. Pogledajmo nekoliko primjera. Na slici 7-53 nacrtane su krivulje promjene entalpije u ovisnosti o koncentraciji (za sobnu temperaturu) za sistem Ni-Zr za amorfno (crtkana linija) i kristalno stanje (puna linija). Uočljivo je da je za veće koncentracije "amorfna linija" ispod "kristalne" što ukazuje da bi se sistem Ni-Zr mljevenjem mogao amorfizirati. To se događa i Ni-Zr je bio jedan od prvih sistema kojeg se amorfiziralo mehaničkim mljevenjem.

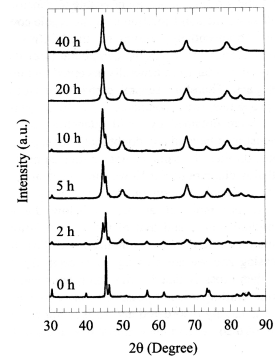
Slika 7-54 pokazuje promjenu slobodne energije amorfne faze (crtkana linija) i kristalne faze (čvrsta otopina: puna linija) u sistemu Nb-Au i vidimo da je promjena entalpije kristalne faze uvijek ispod amorfne. Ako intenzivno meljemo ravnotežne intermetalne spojeve Au₂Nb ili AuNb₃ (čije vrijednosti promjene entalpije



Slika 7-53



Slika 7-54



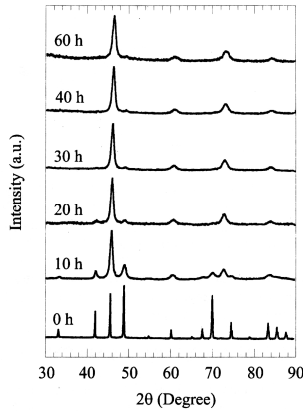
Slika 7-55

su ispod vrijednosti za čvrstu otopinu, jer inače ne bi bili ravnotežni), prema slici morali bi se intermetalni spojevi mljevenjem pretvoriti u čvrstu otopinu, a kako je razlika prema amorfnoj liniji dosta velika, ni produženim mljevenjem se ne bi smjela pojaviti amorfna faza. Eksperimenti stvarno potvrđuju taj zaključak.

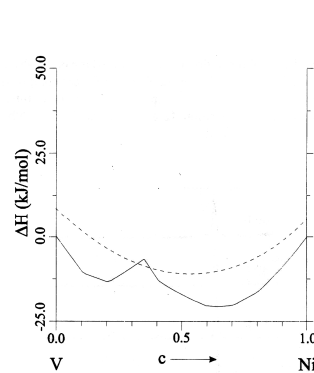
Za koncentraciju Au_2Nb pojavljuje se FCC čvrsta otopina (**slika 7-55**), a za $AuNb_3$ dobivamo BCC čvrstu otopinu (**slika 7-56**).

Pogledajmo još primjer sistema V-Ni. Dijagram promjene entalpija je na **slici 7-57a** (crtkana linija za amorfnu fazu). Iz ponašanja krivulja trebala bi se očekivati amorfizacija za sastave oko NiV_2 . Eksperimenti potvrđuju navedeni zaključak (**slika 7-57b**). Ako se melju/legiraju sastavi izvan područja NiV_2 , amorfizacija ne uspijeva.

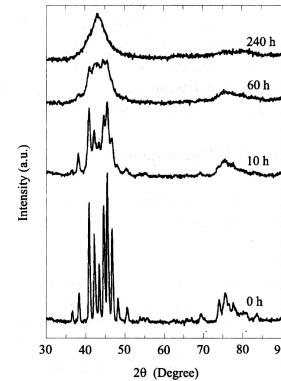
Ponovimo zaključak iz poglavlja 5.8: Eksperimenti potvrđuju predviđanja iz Miedemovog modela u oko 90% slučajeva.



Slika 7-56



Slika 7-57a



Slika 7-57b

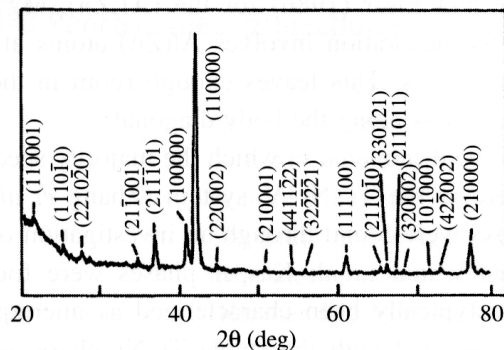
H. Bakker, *Enthalpies in Alloys- Miedema's Semi-Empirical Model*, Eds., M. Magini and F.H Wöhlbier, Trans Tech Publication LTD, Zürich (1998)

7.7. Kvazikristali ("quasicrystals")

Ako smo do sada govorili o tri vrste čvrstih materijala (kristalni, amorfni, međugranična područja nanomaterijala), onda za kvazikristale ("quasicrystals") možemo reći da predstavljaju četvrtu vrstu čvrstih materijala. Kvazikristali pokazuju neobičnu rotacijsku simetriju petog odnosno desetog reda, što je potpuno neodgovarajuće s osnovnim kristalografskim svojstvima. Općenito su to komplicirani intermetalni spojevi, i vrlo često se kvazikristali u nekom materijalu pojavljuju zajedno s klasičnim intermetalnim spojevima. Prvi puta ih je primjetio/otkrio D. Shechtman*** 1984. g. u vrlo brzo kaljenoj slitini $Al+10-14at\%Mn$ (**slika 7-58**; EM difrakcija). Ta faza je čak prozvana "Shechtmanite". S obzirom da kvazikristali u rentgenskoj difrakciji također pokazuju vrlo oštre maksimume (**slika 7-59**: spoj $Ti_{56}Ni_{23}Fe_5Si_{16}$), što je tipično za kristaline materijala, pojava "zabranjene" simetrije "prisilila" je Međunarodnu kristalografsku udrugu ("International Union of Crystallography") na redefiniciju riječi kristalna struktura. Naime, prema dotadašnjoj definiciji se smatralo da kristalnu strukturu ima svaki materijal koju pokazuje diskretni difrakcijski spektar. Sada se to pravilo postrožilo proširujući na recipročni prostor u kojem difrakcijski maksimumi kvazikristala uspiju samo djelomično popuniti prostor. Na **slici 7-59** također vidimo da je za indeksiranje skupova mrežnih ravnina u kvazikristalima potrebno 6 Millerovih indeksa.



Slika 7-58



Slika 7-59

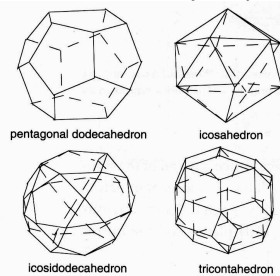
*** U pogl. 2.3.2. je bilo napomenuto da se s jediničnim ćelijama koje imaju osi rotacije 5. i 7. reda, ne može načiniti Bravaisova rešetka. Shechtmanovo otkriće kristala čija difrakcijska slika je pokazivala 5. reda je bilo toliko neprihvatljivo da je urednik časopisa *Journal of Applied Physics* odbio objaviti Shechtmanov rad, i tek slijedeće godine (1984.g.) je rad objavljen u *Metallurgical Transaction*. No to Shechtmanu nije pomoglo da ga poznati kemičar-Nobelovac (1953.g.) Linus Pauling praktički ne "potjera" iz svoje istraživačke grube uslijed ustrajanja na tako radikalnim stavovima (postojanje kristala simetrije 5. reda)..

Kako objasniti prividnu 5- odnosno 10-terostruku rotacijsku simetriju kvazikristala. U principu se počinje s poliedrima koji pokazuju simetričnost 5 reda (**slika 7-60**) i onda se pokušava popuniti prostor. To potvrđuju i slike elektronske difrakcije (**slika 7-58**) te elektronsko mikroskopska rasterska slika dodekaedarskog kristalnog zrna slitine $Al_{26}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ (**slika 7-61**). Tako složenu rešetku zovemo "kvazirešetka".

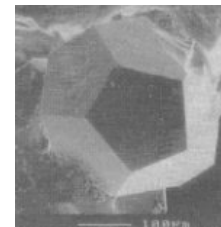
Već smo u poglavlju 2.3.1 (**slika 2-5**) pokazali da se pravilnim peterokutima ne može popuniti ravnina (prostor) bez frustracija, no 1974.g. je Penrose (10 godina prije otkrića kvazikristala) pronašao da se pomoću para rombova na **slici 7-62a** može popuniti ravnina (popločati) tako da slagalina ima os rotacije 5. reda, ali je odsutno svako uređenje dugog doseg (nema periodičnosti kao kod kristalne rešetke: **slika 7-62b**). Takav dvodimenzijski analogon kvazikristala zove se Penroseova slagalina ("Penrose tiling"). Struktura je prividne simetrije 5. reda, s tim da su unutarnji kutovi cjelobrojni višekratnici od $\pi/2$. Uočimo da postoji simetrija 5. reda samo oko centralne točke, nigdje drugdje ne možemo naći takvu točku, iako je prostor potpuno popunjen (možemo popunjavati do beskonačnosti).

Primjer trodimenzijskog popločavanja u kvazikristalnu strukturu 5. reda ikosaedralne simetrije je **slika 7-64**. Osnovni elementi su na **slici 7-63** pomoću koji se može napraviti ikosaedar koji ima 20 ploha i 12 osi 5 reda (**slika 7-64**). Takva je primjerice struktura kvazikristala $MoAl_{12}$ i WAl_{12} koja se može opisati kao sastavljena od klastera 12 Al atoma oko jednog W ili Mo atoma.

Iako su se kvazikristali u početku smatrali samo kao egzotične strukture, vrlo brzo se pokazalo da imaju drugačija svojstva od kristalini materijala, primjerice imaju mnogo manju električnu i toplinsku vodljivost,

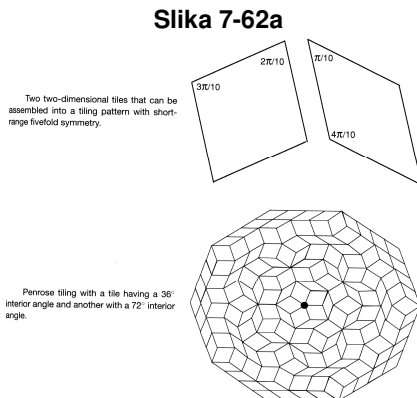


Slika 7-60

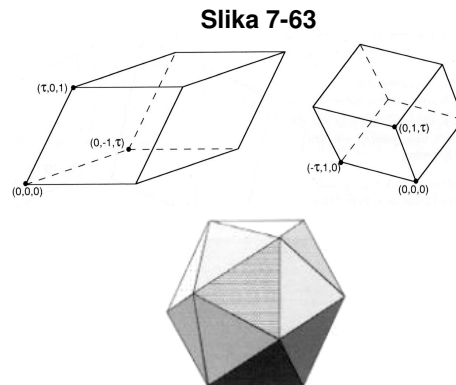


Slika 7-61

štoviše, toplinska vodljivost se približava dobrim izolatorima, što jako iznenađuje, jer su kvazikristali uglavnom u osnovi metali. Krsti i tvrdi su na niskima ali zato jako plastični na visokim temperaturama, a otporni su i na koroziju, što ih sve svrstava u tehnološki zanimljive materijale. To je pogotovo došlo do izražaja nakon što se uspjelo neke kvazikristale sintentizirati sporim hlađenjem, a ponašaju se kao stabilne faze. Primjeri takvih stabilnih kvazikristala prikazani su u **tablici 7-65**.



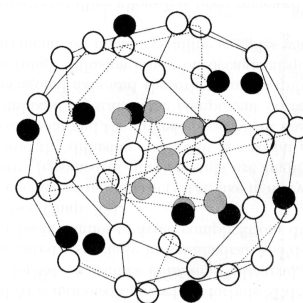
Slika 7-62b



Slika 7-64

Tablica 7-65

Icosahedral quasicrystals	Decagonal quasicrystals	Dodecagonal quasicrystals
$Al_{70}Pd_{21}Re_9$	$Al_{64}Co_{16}Cu_{20}$	$Ta_{1.6}Te$
$Al_{70}Pd_{21}Mn_9$	$Al_{71.5}Co_{14}Ni_{14.5}$	
$Al_{62}Cu_{25}TM_{13}$ (TM = Fe, Ru, Os)	$Al_{69.8}Pd_{18.1}Mn_{12.3}$	
$Ni_{17}Ti_{41.5}Zr_{41.5}$	$Al_{71}Fe_5Ni_{24}$	
$Ga_{20}Mg_{43}Zn_{37}$	$Al_{40}Fe_{15}Ge_{20}Mn_{25}$	
$Al_{37}Cu_{10.8}Li_{32.2}$		
$Al_{43}Mg_{43}Pd_{14}$		
$Zn_{64.2}Mg_{26.4}Ho_{9.4}$		
$Zn_{60.7}Mg_{30.6}Y_{8.7}$		



Slika 7-66

Napomenimo da ni danas nema zadovoljavajućeg objašnjenja strukture kvazikristala. Svu strukturnu kompleksnost kvazikristala možemo ilustrirati ikosaedarskim ("icosahedral") spojem Al-Pd-Mn iz 1992.g. Za taj spoj neki autori, na osnovu rentgenske difrakcije, predlažu model t.z. pseudo-Mackayevog klastera (**slika 7-66**) koji sa sastoji od centralne kocke (sivi kružići), jednog ikosaedra (crni kružići) i jednog ikosidodekaedra (prazni kružići), te su atomi Al raspoređeni u kocki i 30 uglova ikosidodekaedra, a Mn i Pd u 12 vrhova ikosaedra. No, svi se ne slažu s takvim modelom te postoje i drugi, ne manje komplicirani modeli. U svakom slučaju ovaj primjer pokazuje na svu kompleksnost kvazi-kristala i određivanja njihove strukture.

C. Janot, *The properties and application of quasicrystals*, Europhysics News 96 (1996) 60-64.

D. Shechtman and I. Blech, *The microstructure of rapidly solidified Al₆Mn*, Met. Trans. 16A (1984) 751-67.

D. Shechtman et al., *Metallic phase with long-range orientation order and no translation symmetry*, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1951-1953.

W. F. Hosford, *Materials Science: An Intermediate Text*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

M. De Graef and M. McHenry, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

A. Guinier, *The Structure of Matter*, Edward Arnold, London, 1984.

H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, 2007.