

SINTEZA KVAZIKRISTALOV IN KVAZIKRISTALNIH ZLITIN

Tonica Bončina, Franc Zupanič

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, SI-2000 Maribor

POVZETEK

Z odkritjem novih trdnih kovinskih spojin, ki imajo posebno kristalno zgradbo (red dolgega dosega brez periodičnosti), poimenovanih kvazikristali, se je odprlo novo področje raziskav. A kakovostne kvazikristale in kvazikristalne zlitine ni enostavno izdelati. Treba je bilo razviti in dodelati izdelovalne postopke ter ugotoviti optimalne procesne parametre in strjevalne razmere pri določeni kemijski sestavi spojin.

Za izdelavo monokvazikristalov so bile prirejene tehnike, ki so že bile znane pri izdelavi monokristalov, kot so prosta rast kristala iz taline, Bridgmannova tehnika in Czochralskijeva tehnika. Klasične tehnike litja, nanosa tankih plasti in toplotne obdelave so v uporabi za izdelavo polikvazikristalnih zlitin, kjer sta pomembna faktorja hitrost ohlajanja in kemijska sestava uporabljenega materiala. V prispevku opisujemo izdelavo stabilne ikozaedrične *i*-faze v zlitinskem sistemu Al-Fe-Cu, kjer je mogoče z ustrezno kemijsko sestavo in toplotno obdelavo dobiti enofazno kvazikristalno strukturo. Z litjem na vrteče kolo smo izdelali tanke trakove, ki imajo mikrostrukturo sestavljeno iz aluminijeve osnove in majhnih kvazikristalnih delcev metastabilne *i*-faze iz zlitine Al-Mn-Be.

Ključne besede: kvazikristal, zlitina, izdelava, ikozaedrična faza

Synthesis of quasicrystals and quasicrystalline alloys

ABSTRACT

With the discovery of new solid metallic compounds having a special crystal structure (long-range order without periodicity) named quasicrystals, a new area of research has opened. However, high-quality quasicrystals and quasicrystalline alloys are not easy to produce. It was necessary to develop new and improve classical techniques and to determine the optimal processing parameters and solidification conditions, and particularly chemical composition of the compounds.

Several techniques for producing monocrystals, like flux-growth technique, Bridgmann technique and Czochralski technique were adapted to produce monoquasicrystals. Classical techniques of casting, coating with thin layers and heat treatments are used to produce poliquasicrystalline alloys, the most important factors are heating rate and chemical composition of a material. This paper describes the synthesis of stable icosahedral *i*-phase in the alloy system Al-Fe-Cu, in which it is possible to obtain single-phase quasicrystalline structure with an appropriate chemical composition and heat treatment. By casting of Al-Mn-Be alloys on a rotating wheel thin ribbons were made, containing an aluminum matrix and small metastable icosahedral quasicrystalline particles.

Keywords: quasicrystal, alloy, synthesis, icosahedral phase

1 UVOD

Podelitev Nobelove nagrade v letu 2011 za kemijo prof. Danielu Shechtmanu je zanimanje za kvazikristale ponovno povečalo. Prof. Shechtman je kvazikristale odkril že davnega leta 1982 in šele leta 1984 skupaj s sodelavci objavil članek o novi snovi, ki ima poseben elektronski uklonski vzorec – red dolgega dosega, vendar brez periodičnosti [1]. Novejša literatura [2] opredeljuje kvazikristalno stanje kot tretje

stanje trdnih snovi, poleg kristalnega in amorfnega. Atomi so urejeno razporejeni, toda z rotacijskimi simetrijami, ki imajo pet-, osem-, deset- ali dvanajstštevne sučne osi, ki jih v periodičnih kristalih ne najdemo. Danes kvazikristale pogosto uvrščajo med neperiodične kristale, saj imajo značilen uklonski vzorec z ostrimi in jasnimi uklonskimi lisami. Poznamo oktagonalne, dekagonalne in dodekagonalne kvazikristale, ki so periodični v eni smeri, ter ikozaedrične kvazikristale, ki nimajo periodičnosti v nobeni smeri.

Do danes je bilo odkritih več kot sto zlitin, v katerih lahko nastanejo kvazikristalne spojine oz. faze. Najpogosteje so to zlitine na osnovi aluminija, bakra, galija, cirkonija, magnezija, niklja, tantala, titana, cinka in cirkonija, ki vsebujejo še enega ali več drugih kovinskih zlitinskih elementov prehodnih kovin (Cu, Fe, Mn, Zn, Cr, V, Pd, Os, Rh, Re, Co, Zr, Ni) in/ali redkozemeljskih elementov (Sm, Ce, Ho, Y) ter drugih (Si, Mg, Li, Te) [2, 3].

Večina kvazikristalnih faz je termodinamsko metastabilnih in nastanejo le v razmerah, pri katerih se ne more vzpostaviti termodinamsko ravnotežno stanje, npr. pri strjevanju pri dovolj velikih ohlajevalnih hitrostih (okoli 10^6 K/s), medtem ko pri segrevanju razpadejo v bolj stabilne kristalne faze. Določeni literaturni viri navajajo, da lahko kvazikristalne faze v aluminijevi osnovi nastanejo le pri postopkih hitrega strjevanja, kot je npr. litje na vrteče kolo [3]. Po drugi strani pa najnovejše raziskave kažejo, da se kvazikristalne faze v nekaterih zlitinah lahko tvorijo že pri zmernejših hitrostih ohlajanja [4–6].

Tudi Shechtman je kvazikristale odkril v hitro strjenih trakovih zlitine Al-Mn, kjer se tvori metastabilna kvazikristalna faza. Kasnejši pomemben mejnik je bil uspešna sinteza ikozaedrične monokvazikristalne faze v zlitini Al-Cu-Fe [7], kasneje še dekagonalne iz zlitine Al-Ni-Co [8] in ikozaedrične iz zlitine Al-Pd-Mn [9]. Danes je poznanih več kot dvajset stabilnih dekagonalnih kvazikristalov in več kot petdeset stabilnih ikozaedričnih kvazikristalov [3].

Izdelava kakovostnih vzorcev monokvazikristalov je omogočila številne raziskave atomske in elektronske strukture ter fizikalnih lastnosti. Cilji kasnejših raziskav so bili tudi ugotoviti možnosti uporabe kvazikristalnih spojin, za kar pa je bilo potrebno razviti ustrezne zlitine za uporabo obstoječih in inovativnih livarskih ter drugih tehnologij.

2 SINTEZA MONOKVAZIKRISTALOV

Za izdelavo monokvazikristalnih zlitin so značilne tehnike, kot so prosta rast kristala iz taline, Bridgmannova in Czochralskijeva tehnika [2].

Pri predstavljenih tehnikah poteka rast monokvazikristalov podobno kot pri monokristalih neposredno iz taline. Osnovni pogoj za to je, da je trdna faza v termodinamičnem ravnotežju s talino; to pomeni, da mora v faznem diagramu obstajati področje primarne tvorbe želene kvazikristalne faze.

2.1 Tehnika proste rasti iz taline

To je tehnično najenostavnejša metoda rasti monokristalov in monokvazikristalov (angleško se imenuje »self-flux« ali kratko samo »flux« tehnika rasti, kjer »flux« pomeni taliti in ne pretok). To metodo so uspešno uporabili za gojitev monokristalov različnih vrst materialov, kot so oksidni kristali in garneti (dragi kamni, dvojni oksidi; npr. $A_3B_2 \cdot (SiO_4)_3$, ki imajo obliko dodekaedrov in trapezodrov). Tehnika temelji na počasnem ohlajanju taline primerne sestave po natančno določenem temperaturnem programu v ustrezni posodi (lončku).

Lonček s talino damo v peč z majhnim temperaturnim gradientom in z zelo natančno temperaturno regulacijo. Po homogenizaciji taline pri temperaturi nad likvidusno temperaturo zlitine začnemo ohlajati zelo počasi, da so razmere blizu ravnotežnim. Postopek se konča z dekantiranjem (izlitjem) preostale taline pri izbrani končni temperaturi.

Čeprav je postopek precej enostaven, lahko dobimo dobre rezultate le, če sta sestava taline in temperaturni program izbrana skladno s faznim diagramom.

S faznim diagramom na **sliki 1** lahko prikažemo postopek nastajanja monokvazikristalov. Faza i se primarno izloča v temperaturnem intervalu med T_{p1} in T_{p2} in med sestavama $L_p(1)$ in $L_p(2)$. Če želimo doseči

čim večji delež faze i , mora biti sestava čim bližje $L_p(1)$.

Izberemo zlitino sestave C_0 , ki ima likvidusno temperaturo T_l .

Postopek je naslednji:

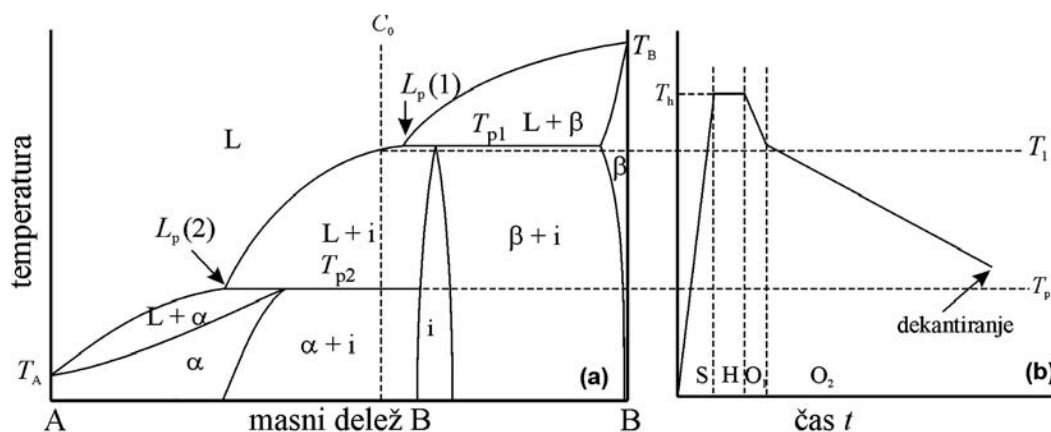
1. Zlitino hitro segrejemo do temperature homogenizacije taline T_h , ki ji sledi zadrževanje na tej temperaturi, ki navadno traja nekaj ur.
2. Talino ohladimo na temperaturo, ki je le malo nad T_l . Temu sledi zelo počasno ohlajanje, ki je okoli 1°C/h ali še manj. Med T_l in T_{p2} poteka kristalizacija faze i .
3. Dekantiranje preostale taline izvedemo pri temperaturi, ki je nekoliko višja od T_{p2} . S tem preprečimo, da bi na ciljni kvazikristalni i -fazi nastala še kakšna druga faza. Dekantiranje izvedemo tako, da preostalo talino izlijemo ali s centrifugiranjem.

Cilj tehnike je kot pri vseh metodah gojenja monokvazikristalov, da dobimo čim manjšo število kvazikristalnih zrn, v idealnem primeru le eno. Zagotoviti moramo, da je hitrost nukleacije pri ohlajanju in rasti čim manjša, zato izberemo zelo majhno hitrost ohlajanja.

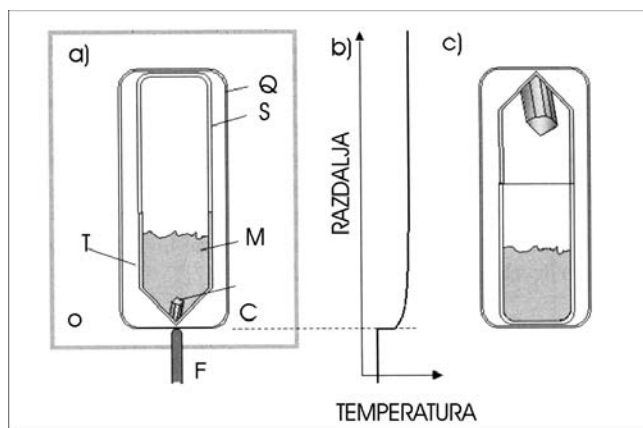
Z lončkom, ki se konča z ostrim vrhom, zmanjšamo prostornino, s tem pa omejimo število in položaj nukleacijskih mest. Uporaba koničastega vrha skupaj s hladnim prstom zagotavlja majhen temperaturni gradient, kar zagotavlja približevanje ravnotežnim razmeram.

Slika 2 prikazuje lonček s konico, ki vsebuje talino. Zapira ga drug lonček, ki je položen nanj. Drugi lonček je potreben za to, da prestreže preostalo talino po dekantiranju. Lončka sta zataljena v kremenovo cevko, ki je napolnjena z argonom.

Za nadaljnje zmanjšanje verjetnosti nukleacijskih dogodkov uporabljamo osciliranje temperature med ohlajanjem. Po počasni ohladitvi taline v temperaturno območje, kjer poteka spontana nukleacija, temperaturo nekoliko povečamo, da se večina kali ponovno



Slika 1: Predstavitev poteka tvorbe monokvazikristalov [2]: a) binarni fazni diagram, b) temperaturna ponazoritev procesa (S – segrevanje, H – homogenizacija, O₁ – prva stopnja ohlajanja, O₂ – druga stopnja ohlajanja)



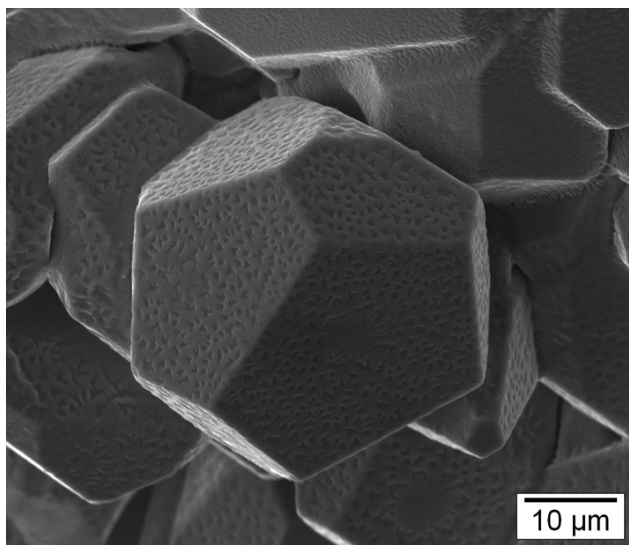
Slika 2: a) Shema postavitve naprave za izdelavo monokvazikristalov s tehniko proste kvazikristalne rasti, b) shema temperaturnega profila v lončku in c) stanje po dekantiranju preostale taline [2] (C – rastoči kristal, M – talina, T – talilni lonček s konico, S – obrnjen lonček, Q – kremenova ampula, O – peč)

stali. Temu sledi običajno počasno ohlajanje. Če temperaturno območje, v katerem poteka spontana nukleacija, ni natančno znano, kar je pogosto pri intermetalnih spojinah, takšne oscilacije ponavljamo v širšem območju temperatur.

Tehnika proste rasti monokvazikristalov iz taline ima več prednosti pred drugimi. Glavna je ta, da lahko kvazikristali prosto rastejo v skoraj izotermno talino. To omogoči nastanek zelo kakovostnih kvazikristalov, ki imajo zelo majhno gostoto napak. Če preostalo talino dekantiramo, imajo kristali fasetirane ploskve skladno v povezavi z neoviranim razraščanjem.

2.2 Bridgemannova tehnika

Bridgemannova tehnika je klasičen način izdelave monokristalov in monokvazikristalov. Lonček s talino



Slika 3: Kvazikristali zlitine Al-Fe-Cu, nastali s prosto rastjo iz taline

primerne sestave je navpično postavljen v peč, v kateri je natančno določen temperaturni gradient. V lončku poteka počasno gibanje taline, strjevanje pa se začne v spodnjem koničastem delu.

Tudi v tem primeru moramo zagotoviti, da nastane čim manjše število kristalnih zrn (uporaba koničastega lončka in hladnega prsta, **slika 4a**). Začetno sestavo zlitine in temperaturo peči izberemo glede na fazni diagram, pri čemer upoštevamo enaka merila kot pri tehniki proste rasti iz taline.

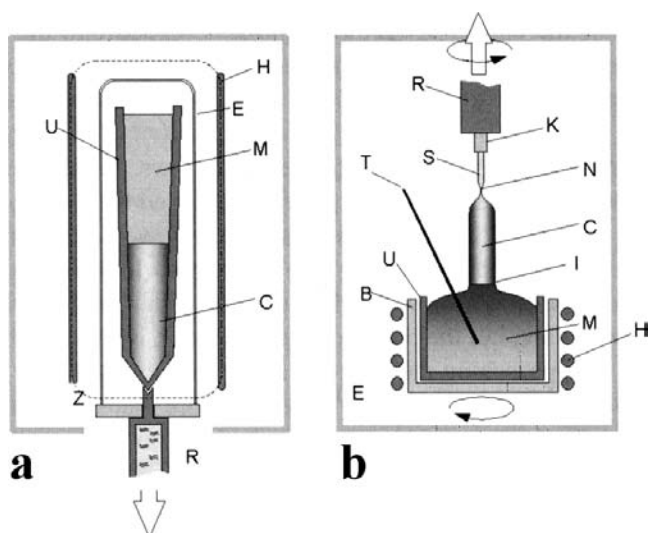
Če je bila začetna sestava primerno izbrana, je rezultat Bridgemannove rasti paličast ingot, ki ima enak premer kot lonček (**slika 5a**). Prvi del ingota, tisti del, ki je bližje konici, je kvazikristal: v idealnem primeru monokvazikristal (samo eno kristalno zrno). Če se želena kvazikristalna faza strjuje inkongruentno, je zadnji del ingota sestavljen iz dveh ali več različnih faz. V tem primeru je dolžina ingota, ki ga sestavlja želena faza, odvisna od temperaturnega okna področja primarne kristalizacije faze i ($T_1 - T_{p2}$), **slika 1**.

Shema naprave je prikazana na **sliki 4a**. Talina M je v navpičnem lončku s konico U, ki je pod pokrovom iz Al_2O_3 , ki ščiti talino pred kontaminacijo. Grelni elementi H obdajajo pokrov in definirajo skoraj izotermno področje vroče cone Z. Lonček položimo v toplotni kontakt z vodno hlajeno palico R, ki jo počasi pomikamo navzdol, in tako talina zapušča vročo cono. Kvazikristal začne rasti v najbolj hladni coni – najbolj spodnjem delu lončka. Navadne hitrosti so 1–10 mm/h.

Prednost Bridgemannove tehnike je, da je premer kvazikristala odvisen le od premera lončka. Temperatura rasti lahko poljubno izbiramo, tako da dobimo optimalne rastne razmere glede na fazni diagram. Dosežemo lahko največjo prostornino kvazikristala, ki se strjuje inkongruentno; omejeni smo samo s temperaturnim oknom primarne kristalizacije. Uporaba te tehnike zagotavlja ekonomično porabo taline, kar je pomembno, kadar zlitinski sistem vsebuje drage elemente. Slabost tehnike je, da se ingot trdno sprime z lončkom. Odstranitev pogosto zahteva uničenje včasih zelo dragih lončkov in povzroči lom kristala. Mogoča je tudi uporaba kvazikristalne kali.

2.3 Czochralskijeva tehnika

Czochralskijeva tehnika je naslednja, dobro znana tehnika rasti monokvazikristalov in monokristalov in je še posebej razširjena pri izdelavi visokokvalitetnega polprevodniškega silicija. Pri tej tehniki potopimo kal kvazikristala v talino primerne sestave. Temperatura postopka je izbrana tako, da je na fazni meji trdno-tekoče meniskus. Rastoč kristal enakomerno vlečemo iz taline. Ločimo med homogenimi in heterogenimi kalmi. Kot heterogeno kal uporabljamo del kvazikristalne



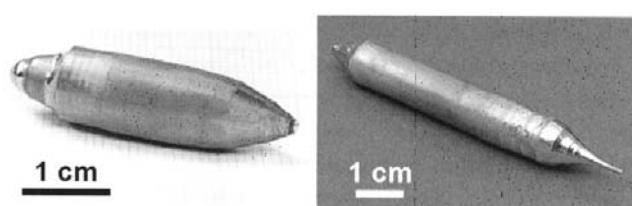
Slika 4: Shema a) Bridgemannove naprave in b) naprava za Czochralskijevo tehniko [2] (C – rastoči kvazikristal, M – talina, U – lonček, E – ščit, H – grelnik, Z – vroče področje, R – vlečna palica, N – tanko koleno, S – kvazikristalna kal, K – nosilec kali, T – termoelement, B – susceptor)

faze, ki jo gojimo v monokristal, ali drugi visokotaljivi material.

Če uporabljamo del kvazikristalne faze, lahko dosežemo namerno orientirano rast; kajti v tem primeru novostrejeni material nadaljuje rast v smeri orientacije kali.

Slika 4b prikazuje napravo za rast kvazikristalov s Czochralskijevo tehniko. Talina M je v lončku U iz Al_2O_3 , ki se nahaja v susceptorju iz volframa. Sistem induktivno segreva visokofrekvenčno navitje H. Vlečna palica R ima na svojem spodnjem koncu pritrjeno kal S. Vlečna palica in susceptor sta vrtljiva. To omogoči vrtenje kristala glede na talino, da se doseže dobra homogenizacija taline. Za merjenje temperature uporabljamo termoelement T. Celoten sklop je v komori E. To omogoča, da nadziramo okoliško atmosfero in neposredno opazujemo rast kvazikristala.

Izdelava monokvazikristala poteka na naslednji način. Najprej segrejemo (pregrejemo) talino na temperaturo, ki je znatno nad temperaturo likvidusa. Pri tej temperaturi talino zadržujemo vsaj eno uro, da zagotovimo njeno dobro homogenost. Nato znižamo temperaturo tik nad temperaturo likvidusa in pazljivo potopimo kal v talino. Ko talina omoči kal, začnemo počasi dvigati vlečno palico s hitrostjo 1–10 mm/h. Temperaturo (reguliramo jo z močjo visokofrekvenčnega generatorja) nastavimo tako, da premer rastočega kvazikristala doseže želeno vrednost. Pri zvišanju temperature se premer zmanjša, ob znižanju pa poveča. Ko dosežemo željeni premer, se rast nadaljuje ob stalnem opazovanju meniskusa na fazni meji trdno-tekoče. Moč visokofrekvenčnega generatorja



Slika 5: Ikozaedrični Al-Pd-Mn-monokvazikristal, narejen s Czochralskejevo tehniko [2]

nenehno prilagajamo, da ohranjamo konstanten premer kvazikristala.

Da bi zagotovili rast le enega samega zrna, v začetni stopnji rasti zmanjšamo premer kristalnega zrna pod 1 mm. Ta tanek vrat N zagotovi nadaljnjo rast samo enemu kvazikristalu tudi v primeru, če je začetni del, ki nakristalizira na kal, polikvazikristalen.

Osnovna omejitev Czochralskijeve metode je, da moč visokofrekvenčnega generatorja oziroma temperatura določa debelino kvazikristala. Če je temperaturni interval primarne kristalizacije zelo majhen, je nastali kvazikristal zelo tanek.

Czochralskijeva tehnika ima več pomembnih prednosti. Dosežemo lahko veliko pravilnost zgradbe monokvazikristala, kajti kvazikristal med strjevanjem in ohlajanjem ni mehansko obremenjen. Poleg tega lahko orientacijo nastalega monokvazikristala določimo z orientacijo kali. Prednost je tudi ta, da lahko ves postopek neposredno opazujemo. Primer kvazikristala, narejenega s Czochralskejevo tehniko, je prikazan na **sliki 5**.

3 SINTEZA POLIKKVAZIKRISTALNIH ZLITIN

»Polikvazikristalne zlitine« označujemo snovi, ki so sestavljene iz kvazikristalnih zrn, ki se med seboj razlikujejo v orientaciji. Načina izdelave polikvazikristalnih stabilnih in metastabilnih zlitin se razlikujeta. Nastanek stabilnih kvazikristalnih faz lahko predvidimo glede na znane ravnotežne fazne diagrame, medtem ko nastanek metastabilnih faz ne moremo opisati z ravnotežnimi termodinamskimi pravili.

3.1 Sinteza stabilnih kvazikristalnih faz

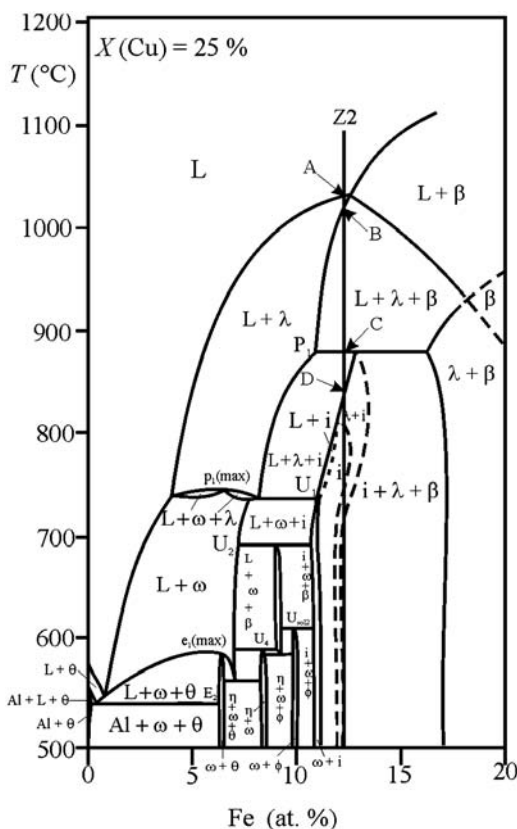
Najenostavnejši način izdelave stabilnih kvazikristalnih faz je taljenje zlitine iz čistih komponent, litje v ingote in kasnejša toplotna obdelava. Zaradi možnosti oksidacije poteka taljenje in litje v vakuumu ali v inertni atmosferi. V večini zlitin, v katerih nastane kvazikristalna faza *i*, in pri večini koncentracij nastanejo kvazikristalne faze s peritektično reakcijo v visokotemperaturnem območju, kjer kristalna faza reagira s preostalo talino.

3.2 Primer sinteze stabilnih kvazikristalnih faz v zlitini Al-Cu-Fe

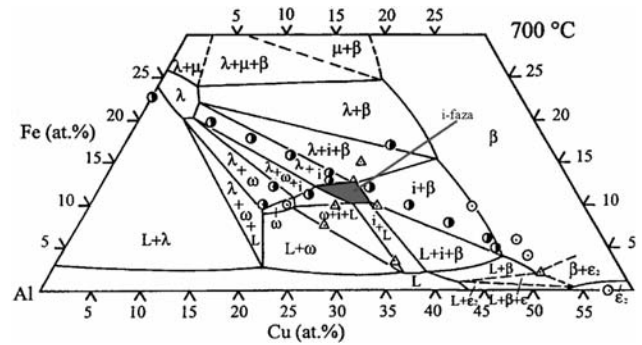
V lončku iz karborunda smo segrevali nad tališče v argonovi atmosferi čisti aluminij in čisti baker ter predzlitino AlFe60, stalili in vlili v ingot. Dobili smo zlitino s kemijsko sestavo Z2 z molskimi deleži: 64,4 % Al, 22,3 % Cu in 13,1 % Fe; sestava je označena na izopletu na **sliki 6** [10].

Potek strjevanja se začne s primarno kristalizacijo faze λ , vendar je količina te faze majhna, ker je sestava zlitine zelo blizu eutektičnemu žlebu, zato kmalu poteče binarna eutektična reakcija $L \rightarrow \lambda + \beta$ (izoplet **slika 6**). Kvazikristalna faza nastane z binarno peritektično reakcijo $L + \lambda \rightarrow i$. Pri nižjih temperaturah poteče več prehodnih reakcij, katerih rezultat je večfazna mikrostruktura. V liti mikrostrukturi so tako poleg *i*-faze navzoče še λ ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$), β ($\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})$) in ξ (Al_3Cu_4) (**slika 8**). Preostala talina se porabi pri ternarni peritektični reakciji, ko nastane *i*-faza. Najsvetlejša faza ξ je bogata z bakrom in se nahaja v medden-dritnem prostoru (**slika 9**).

Ta vertikalni prerez ternarnega sistema Al-Fe-Cu ne ustreza popolnoma kemijski sestavi izdelane zlitine (Z2 ima 23 % Cu), vendar je ne glede na podatke iz literature najustreznejši.

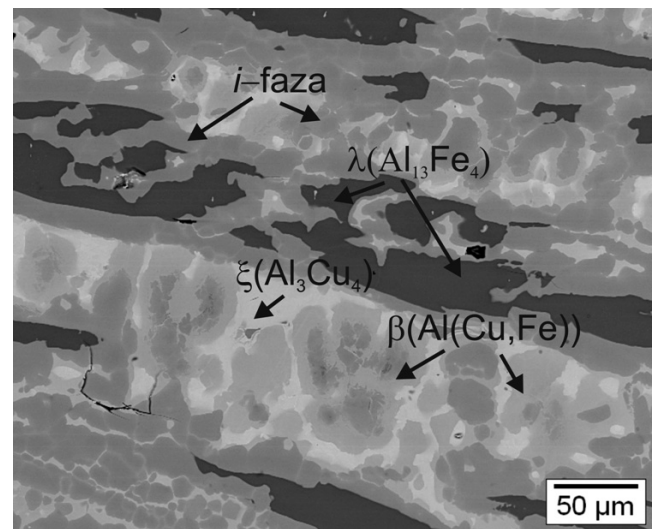


Slika 6: Vertikalni prerez ternarnega sistema – izoplet Al-Fe-Cu pri 25 % Cu [10]; *i* = $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{13}$, λ = $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, ω = $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}_1$, θ = Al_2Cu , η = AlCu , ε = Al_2Cu_3 , τ = $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$, β = $\text{Al}(\text{Fe},\text{Cu})$

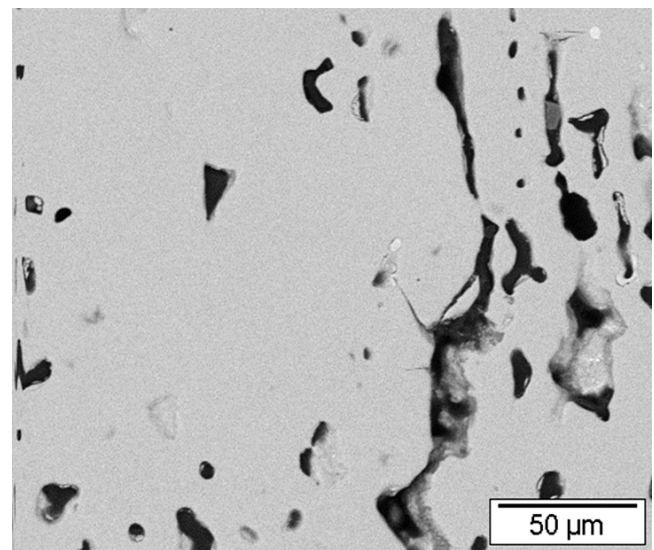


Slika 7: Izotermni prerez ternarnega sistema Al-Fe-Cu pri 700 °C [7]

Iz izoternnega prereza ternarnega sistema Al-Fe-Cu [11] lahko ugotovimo, da so pri 700 °C v ravnotežju številne konkurenčne kristalne interme-



Slika 8: Mikrostruktura zlitine $\text{Al}_{64,4}\text{-Cu}_{23}\text{-Fe}_{13,1}$ v litem stanju, SEM BSE



Slika 9: Mikrostruktura zlitine $\text{Al}_{64,4}\text{-Cu}_{23}\text{-Fe}_{13,1}$, žarjene 100 h pri 780 °C, SEM BSE

talne faze. Koncentracijsko območje *i*-faze je zelo ozko, zato je lito enofazno kvazikristalno zlitino zelo težko izdelati.

Za povečanje deleža *i*-faze je treba zlitino ustrezno toplotno obdelati. Iz faznega diagrama Al-Cu-Fe ugotovimo, da *i*-faza nastane, če zlitino žarimo pri temperaturi, ki je nižja od temperature ternarne peritektične reakcije (882 °C). Območje obstojnosti *i*-faze je najširše v območju med 750 °C in 800 °C. Da bi tako dosegli enofazno polikvazikristalno mikrostrukturo brez primesi kristalnih faz, smo zlitino žarili 100 h (slika 9) pri temperaturi 780 °C in počasi ohladili. Reakcije nastanka kvazikristalne faze potekajo počasi in navadno ostane nekaj kristalne faze tudi do sobnih temperatur skupaj s kvazikristalno. Zaradi znatnih sprememb kemijske sestave in atomskih volumnov se pogosto pojavi poroznost. Če se hočemo izogniti poroznosti in kristalnim fazam, lahko mešanico prahu zelene sestave sintramo do določene peritektične temperature. Sintranje je ena izmed enostavnih tehnik za izdelavo stabilnih kvazikristalnih zlitin stehiometrične sestave.

3.3 Sinteza metastabilnih kvazikristalnih faz

Za izdelavo zlitin z metastabilnimi kvazikristalnimi fazami zato uporabljamo tehnike hitrega strjevanja, kot so: litje na vrteče kolo (angl. *melt spinning*), plinska atomizacija, mehansko legiranje, elektronanašanje, površinsko taljenje z laserjem in elektronskim curkom. Pri posebnih zahtevah pa uporabljajo še tehnike, kot so nizkotemperaturno žarjenje amorfnih (steklastih) faz ali visokotemperaturna toplotna obdelava kristalnih intermetalnih faz. V novejšem času pa so bile razvite livarske tehnike, kjer nastanejo kvazikristali v določenih zlitinah že pri zmernejših hitrostih strjevanja (10^3 K/s).

Cilj hitrega strjevanja je doseči nastanek metastabilnih faz in jih zadržati do sobne temperature.

Pri **litju na vrteče kolo** talina brizga iz lončka na vrteče bakreno kolo. Značilne hitrosti ohlajanja so med 10^4 K/s in 10^7 K/s. Dobimo tanke trakove ali luske. Razvoj mikrostrukture in lastnosti teh trakov so močno povezani s procesnimi parametri. Hitrost ohlajanja lahko povečamo s hitrostjo vrtenja kolesa, s spremembo plina, z znižanjem temperature taline ali s povečanjem pritiska za brizganje taline. Pri višjih hitrostih ohlajanja nastanejo tanjši trakovi in bolj drobni delci kvazikristalne faze.

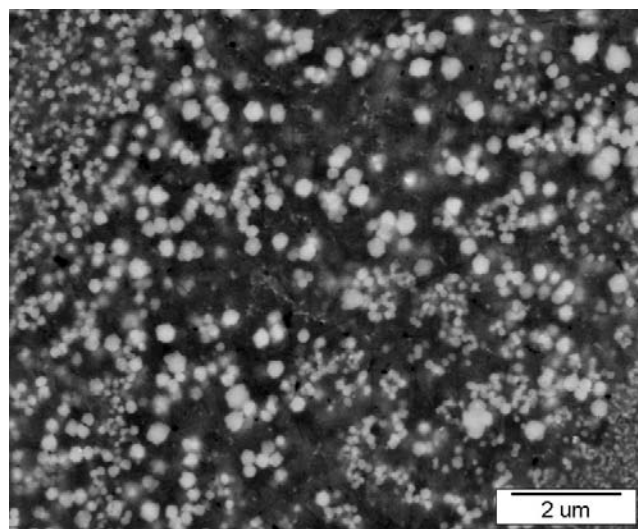
Plinska atomizacija omogoča še večje ohlajevalne hitrosti kot litje na vrteče kolo. Proces atomizacije poteka tako, da s plinom razbijemo talino v drobne kapljice, navadno manjše kot 150 μm . Z višanjem temperature taline dosežemo zmanjšanje velikosti kapljic. S tem postopkom izdelujejo številne komer-

cialne kvazikristalne prahove. Njihova prednost je ovalna oblika. Nastali prah nadalje uporabijo za toplotno nabrizgavanje in pri drugih metalurških postopkih, kot so sintranje in mehansko legiranje.

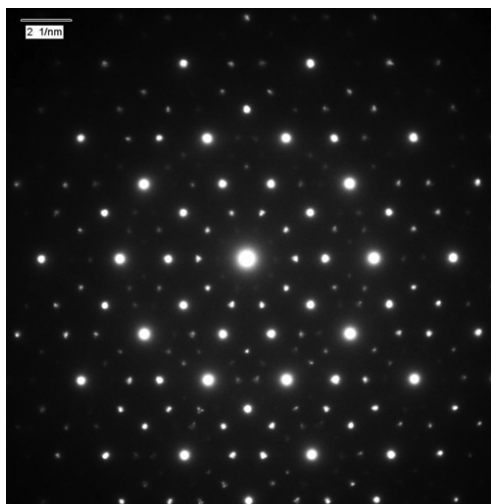
Kvazikristalni material je mogoče neposredno izdelati z **mehanskim legiranjem** prahov čistih elementov v trdnem stanju. S tem postopkom se izognemo taljenju in strjevanju. Vložek je mešanica prahov čistih elementov v takem razmerju, da dosežemo želeno sestavo kvazikristalne zlitine, ter sredstev za mletje. Navadno so to jeklene kroglice, ki jih damo v kroglični mlin. Z vibriranjem mlina se jeklene kroglice, med katere pride prah, medsebojno drgnejo. S krogličnim mletjem dobimo prahove pričakovane sestave s plastno zgradbo. Z nadaljnjim mletjem nastanejo še druge oblike, ki so rezultat ponavljajočih lomov in medsebojnega spajanja prašnih delcev. Za tvorbo kvazikristalnih prahov je potrebna difuzija skupaj s ponavljajočimi prelomi in spajanjem. Razmere pri mletju imajo velik vpliv na nastale faze. Pri manjši intenziteti mletja lahko nastanejo amorfne (steklaste) faze namesto kvazikristalnih. Pri večji intenziteti mletja ali pri predolgem trajanju mletja pa lahko nastanejo kristalne faze. V nekaterih primerih je mogoče s kasnejšo toplotno obdelavo dobiti kvazikristalno strukturo.

3.4 Primer sinteze metastabilnih kvazikristalnih faz v zlitini $\text{Al}_{92,5}\text{Mn}_{3,0}\text{Be}_{4,5}$ z litjem na vrteče kolo

Zlitino Al-Mn-Be smo izdelali z vakuumskim taljenjem in litjem v ingot. Zlitino s sestavo v molskih deležih: 86,1 % Al, 2,5 % Mn in 11,4 % Be, smo pretalili in lili na vrteče kolo. S spreminjanjem hitrosti vrtenja in odprtine na dnu talilnega lonca smo vplivali



Slika 10: Kvazikristalni delci v traku zlitine Al-Mn-Be, izdelani s postopkom litja na vrteče kolo



Slika 11: Elektronski uklonski vzorec v petštevni osi na kvazikristalnem delcu (TEM)

na debelino trakov in razporeditev delcev. Pri počasnejšem vrtenju, kjer je bila obodna hitrost okoli 20 m/s, je bila debelina trakov med 130 μm in 180 μm , pri hitrejšem z obodno hitrostjo kolesa okoli 25 m/s pa je bila debelina trakov med 40 μm in 60 μm . S hitrim strjevanjem zlitine na vrtečem kolesu je nastala mikrostruktura, sestavljena iz kvazikristalnih delcev, disperzno razporejenih v aluminijevi osnovi α_{Al} . Kvazikristalni delci so nastali s primarno kristalizacijo med strjevanjem zlitine. Njihovo razporeditev in velikost pa je določal način rasti trdne raztopine α_{Al} . V tankih trakovih, ki so bili najhitreje strjeni, so bili kvazikristalni delci velikosti od 50 nm do 200 nm (**slika 10**). Njihovo kvaziperiodično kristalno strukturo smo ugotovili s preseveno elektronsko mikroskopijo (**slika 11**).

4 SKLEP

Kvazikristalne zlitine lahko prištevamo k novim materialom in glede na obravnavano se odpirajo številne možnosti za njihovo uporabo. Posebna atomska zgradba vpliva na fizikalne in mehanske lastnosti, kot tudi na površinske značilnosti. Neperiodičnost kvazikristalnih materialov v atomski ureditvi se kaže v krhkosti, majhni trdnosti in visoki trdoti kvazikristalnih snovi. Imajo večjo električno upornost in s tem slabšo električno prevodnost kot kristalne kovinske snovi.

Kvazikristalne snovi lahko izdelamo samo s posebnimi postopki in v določenem koncentracijskem območju dvo- ali večkomponentnih zlitin.

Opisali smo glavne in najbolj uspešne tehnike za izdelavo monokvazikristalov, kot so: prosta rast kvazikristala iz taline, Bridgemannova tehnika in Czochralskijeva tehnika. Način izdelave polikvazikristalov smo prikazali na primeru izdelave stabilne ikozaedrične kvazikristalne *i*-faze v zlitinskem sistemu Al-Fe-Cu, kjer lahko z dodatno toplotno obdelavo dobimo enofazno kvazikristalno strukturo.

Za izdelavo polikvazikristalnih zlitin, kjer je kvazikristalna faza v obliki enakomerno razporejenih delcev v osnovi, se uporabljajo postopki hitrega strjevanja, kot so litje na vrteče kolo, plinska atomizacija, elektronanašanje in drugi postopki nanašanja tankih prevlek ter mehansko legiranje.

Najpogosteje uporabljene metode za proizvodnjo kvazikristalnih prevlek vključujejo kvazikristalne prašne delce, izdelane s plinsko atomizacijo in nato s postopki toplotnega naprševanja nanosene na nosilno površino. Zaradi enostavne in cenejše proizvodnje pa se uporabljajo tudi klasični postopki litja zlitin v ingote, kjer s kasnejšo toplotno obdelavo dosežemo enofazno kvazikristalno zgradbo. Za laboratorijske namene se sicer najpogosteje uporablja litje na vrteče kolo. Prikazan je primer rezultatov litja na vrteče kolo zlitine Al-Mn-Be. V razvoju pa so tehnike, ki bi neposredno omogočale litje tankostenskih ulitkov iz kvazikristalnih zlitin, kot so litje med valje, kontinuirno litje in druge.

5 LITERATURA

- [1] D. S. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984) 1951–1953
- [2] Quasicrystals, Structure and Physical Properties, ur. Hans-Rainer Trebin, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, 2–23, 551
- [3] W. Steurer, S. Deloudia, *Acta Crystallogr. A*, 64 (2008) 1, 1–11
- [4] G. S. Song, E. Fleury, S. H. Kim, W. T. Kim, D. H. Kim, *J. Alloy. Compd.*, 342 (2002), 251–255
- [5] F. Zupanič, T. Bončina, N. Rozman, I. Anžel, W. Grogger, C. Gspan, F. Hofer, B. Markoli, *Z. Kristallogr.*, (2008), 735–738
- [6] T. Bončina, Karakterizacija kvazikristalnih zlitin Al-Cu-Fe in Al-Mn-Be, magistrsko delo, Ljubljana, 2006.
- [7] A. P. Tsai, A. Inoue, T. A. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 (1987), L1505–L1507
- [8] A. P. Tsai, A. Inoue, T. A. Masumoto, *Materials Transactions JIM*, 30 (1989) 7, 463–473
- [9] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Y. Yokoyama, *Materials Transactions JIM*, 31 (1990) 2, 98–103
- [10] L. Zhang, R. Lück, *Z. Metallkd.*, 94 (2003) 2, 98–107
- [11] L. Zhang, R. Lück, *Z. Metallkd.*, 94 (2003) 2, 108–115
- [12] T. Bončina, B. Markoli, I. Anžel, F. Zupanič, *Mater. Tehnol.*, 41 (2007) 6, 271–277