

Jerzy Sobczak<sup>1</sup>

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

## WYBRANE ASPEKTY NANOTECHNOLOGII I NANOMATERIAŁÓW

Przeglądowy artykuł dotyczy wybranych aspektów nanotechniki, zwłaszcza w odniesieniu do metalurgii ciekłofazowej i kompozytów odlewanych. Zasygnalizowano powstanie planów badawczych w zakresie nanotechnologii, zwłaszcza amerykańskiej Narodowej Inicjatywy Nanotechnologicznej i VI Ramowego Programu Unii Europejskiej. W tle tych programów, wobec znacznych ograniczeń nakładów na rozwój naukowo-techniczny, mówienie o priorytetowych kierunkach badań naukowych w warunkach krajowych ma charakter raczej symboliczny niż realny. Zaprezentowano szerokie spektrum zastosowania nanomateriałów. Wymieniono znane z literatury materiały nanokrystaliczne wytwarzane technikami krzepnięcia zaawansowanego. Do takich przykładów odniesiono stopy aluminium AlSi25, aluminium z litem i aluminiowe dyspersyjne kompozyty A2618(AlCu<sub>2,5</sub>Mg<sub>1,5</sub>Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>)/15% obj. SiC<sub>p</sub>, nadstopy Ni-Al i kompozyty typu Ti/SiC<sub>f</sub> wytwarzane metodami natryskiwania (napyłania) (*spray forming*), stopy Al-Si i kompozyty Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3f</sub> prasowane w stanie ciekłym (*squeeze casting*), modyfikowane stopy Al-Si przeznaczone do wykonywania odlewów piaskowych, stopy Al-Fe-Si otrzymywane odlewaniem półciąglą, łożyskowe stopy Al-Pb, Cu-Pb i Al-Sn wytwarzane metodą szybkiego chłodzenia - „przędzenia cieczy metalowej” (*melt spinning*), amorficzne stopy Fe wytwarzane metodą *melt spinning* i mieszaniny metalowo-ceramiczne typu Ag/SiO<sub>2</sub>, Ag/ZnO<sub>2</sub> i Ag/Si napyłane katodowo, a następnie nadtapiane laserowo na nanokompozytowe cienkie warstwy (wg B. Cantora). Zwrócono uwagę na możliwości stosowania nanomodifikatorów Al-Ti-B nowej generacji do kreowania korzystnych zmian strukturalnych w aluminium i jego stopach odlewniczych. Skrótno przedstawiono wyniki badań Instytutu Odlewnictwa w zakresie reaktywności ciekłego aluminium w kontakcie z wieloma materiałami ceramicznymi, która może z powodzeniem być wykorzystana do wytwarzania nanomateriałów kompozytowych *in situ*.

Słowa kluczowe: nanotechnologia, nanomateriały, metalurgia ciekłofazowa, kompozyty metalowe

## SOME ASPECTS OF NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS

In this review some selected nanotechnological aspects regarding liquid phase metallurgy of monolithic and cast metal matrix composites have been highlighted. It was noted new research-scientific plans in term of nanotechnology, particularly United States National Nanotechnology Initiative and United Europe VI Frame Programme. Polish State Committee for Scientific Research is not widely involved in specific scientific programs having priority related to „hot directions” in the face of a fact the perceptible limitations for financial support in science and research in Poland. Many existing practical applications for nanomaterials have been indicated. The relationship between processing routes and microstructure for a variety of nanocrystalline materials produced by advanced solidification processing methods have been shortly given according to B. Cantor (Oxford University). Examples include spray formed AlSi25 aluminum alloy, aluminum-lithium alloys, aluminum matrix A2618(AlCu<sub>2.5</sub>Mg<sub>1.5</sub>Ni<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>)/15 vol.% SiC<sub>p</sub> composites (for supercharger compressor rotors), Ni-Al superalloys (aerogine casing) and titanium matrix Ti/SiC<sub>f</sub> composites (compressor rings), squeeze cast Al-Si alloy and Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3f</sub> composites (brake calipers and pistons), sand cast grain refined Al-Si alloys (engine blocks and cylinder heads), direct chill cast Al-Fe-Si packaging sheet, melt spun aluminum bearing Al-Pb, Cu-Pb and Al-Sn alloys, melt spun amorphous Fe transformer cores and laser surface melted Ag/SiO<sub>2</sub>, Ag/ZnO<sub>2</sub> and Ag/Si diffraction gratings. Attention has been paid to possibility of production of efficient grain refiners by the high-energy ball milling technique. These refiners for pure aluminum and its foundry alloys have been investigated and patented by Groupe Minutia Inc., Canada. Finally, the results of investigations done at Foundry Research Institute, Krakow on reactivity of liquid aluminum in contact with plenty of ceramic materials have been presented. Above-mentioned technique can be successfully adopted to manufacturing of *in situ* nanocomposites.

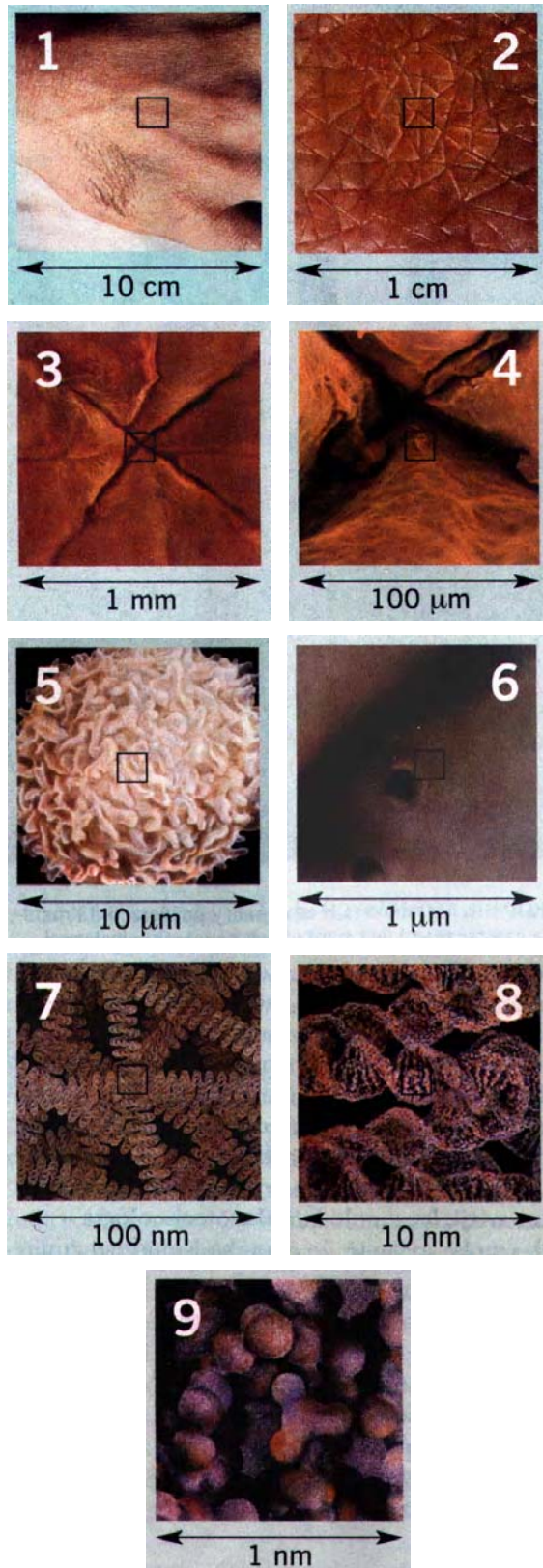
Key words: nanotechnology, nanomaterials, liquid phase metallurgy, metal matrix composites

## WPROWADZENIE

Powszechnie uważa się, że pierwszym wizjonerem, pionierem nanotechnologii był Richard Feynman, który przewidział istnienie nowych praw, dopiero dzisiaj odkrywanych, które to prawa „nie zabraniają manipulowania pojedynczymi atomami”. Niektórzy za ojca „nanolandu” uważają Alberta Eisteina, albowiem w swoim doktoracie obliczył on wielkość cząsteczki cukru, przypisując jej rozmiar 1 nanometra. W rzeczy

samej ta niewyobrażalnie mała wielkość stanowi raptem 10<sup>-9</sup> metra, czyli 10 atomów wodoru, ułożonych jeden za drugim. Znakomitą ilustrację nanoskali podają Philip i Phylis Morrisonowie w klasycznym dziele „Potęga dziesięciu”, gdzie zamieszczają skokowe (z czynnikiem 10) zdjęcia powierzchni dłoni, od makroskopowej fraktografii do nukleotydów, tworzących łańcuch kwasu dezoksyrybonukleinowego (DNA) (rys. 1).

<sup>1</sup> prof. dr hab. inż.



Rys. 1. Struktura skóry dłoni człowieka, ilustrująca poszczególne poziomy strukturalne, od makro- poprzez mikro- do nano- (8-9). Powierzchnia każdego kolejnego obrazu jest 100-krotnie większa od poprzedniego. Czarny kwadrat w środku zakreśla obszar następnego przybliżenia (reprodukcja z [1])

Fig. 1. Structure of man hand illustrating different structural levels from macro through micro- to nano-scale (8-9). Inserted black frames correspond to 100x magnification for each following image (from [1])

Przenosząc podobne analogie na grunt metalurgiczny, można schematycznie usytuować nanopoziom poprzeczający poziom atomowy metalu (rys. 2). Do elementów podstawowych nanostruktury zalicza się sieć krystaliczną i jej fragmenty, w tym komórkę elementarną. Elementem nanostruktury ciekłego metalu są m.in. klaster. Rozmiar elementów  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  m. Efektywne metalurgiczne środki oddziaływania należą do sposobów obróbki metalu w stanie ciekłym (pole elektromagnetyczne, ultradźwięki i in.). Powszechnie uważa się, że do kategorii nanomateriałów można zaliczyć te materiały, w których co najmniej jeden ze składników strukturalnych przynajmniej w jednym kierunku posiada wymiar poniżej 100 nm. Jest to definicja daleka od doskonałości i oczywiście nie jedyna.



Rys. 2. Schemat struktury metalurgicznej metalu w ujęciu hierarchicznym, opracowany z uwzględnieniem podstawowych pojęć teorii systemów [2]

Fig. 2. Scheme of hierarchic metallurgical structure of metal based on the systems theory [2]

Specyfika strukturalna nanomateriałów generuje ich niezwykle wręcz właściwości, powodując nawet zachodzenie jakościowo innych mechanizmów reakcji materii na czynniki zewnętrzne, np. pojawienie się specyficznego mechanizmu odkształcenia plastycznego czy tunelowania elektronów przez dielektryk. W odniesieniu do nanokompozytów można oczekiwać znacznego wzrostu odporności na pęcznienie, zmęczenie cieplne i zużycie. Nanokompozyty ceramiczne charakteryzować się będą nadplastycznością, co znakomicie ułatwi wykonywanie z nich wyrobów kształtowych.

Nanotechnologia należy obecnie do najbardziej dynamicznie rozwijającej się dziedziny nauki i techniki, łącząc w sobie wybrane obszary fizyki ciała stałego, chemii, biologii molekularnej i materiałoznawstwa. Nanonauka leży na pograniczu świata pojedynczych atomów i cząsteczek oraz świata makroskopowego, co nadaje jej niepowtarzalne cechy szczególne. Z jednej strony nie można już zbudować czegoś jeszcze mniejszego (chyba że na poziomie ultrastrukturalnym, z wykorzystaniem np. kwarków), zaś z drugiej, ta Heisenbergowska nieokreśloność wzajemnej relacji pomiędzy

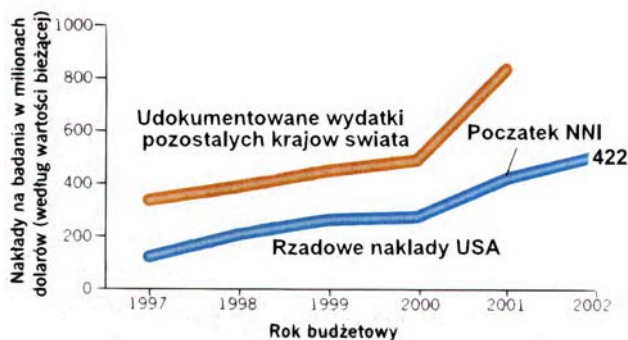
położeniem i rozmiarami elementów składowych implikuje sumaryczne właściwości gotowego wyrobu, wyznaczonego zachowaniem się bilionów cząsteczek [2-4].

Nanostruktury istnieją w przyrodzie od miliardów lat. Wiele zagadnień nanotechnologicznych ma swój początek w przeszłości. Dobrym przykładem obrazującym powyższą tezę jest prosta sadza (cząsteczki węgla o rozmiarach nanometrów), od wieków używana w odlewnictwie jako znakomite pokrycie ochronno-izolacyjne (tzw. kopeć) na formy trwałe (w tym kokile) czy, już nieco później, stosowanie jej jako dodatku zwiększającego wytrzymałość gumy w produkcji opon.

Proponowana publikacja stanowi literaturowy przegląd wybranych aspektów nanomateriałów i nanotechnologii w metalurgii ciekłofazowej ze szczególnym wyodrębnieniem nanokompozytów odlewanych. Zaprezentowano również wstępne wyniki badań własnych.

## PROGRAMY BADAWCZE W ZAKRESIE NANOTECHNOLOGII

Wobec burzliwego rozwoju nanotechnologii rządy krajów, w których postęp naukowo-techniczny stanowi domenę strategiczną rozwoju gospodarki przystąpiły do formułowania planów badań, zarówno podstawowych, jak i aplikacyjnych. Najbardziej znanym podejściem strategicznym do zdynamizowania badań w zakresie nauk fizycznych i technicznych jest ogłoszona przez administrację Białego Domu z końcem 2000 roku (na rok budżetowy 2001), tzw. Narodowa Inicjatywa Nanotechnologiczna (*NNI - National Nanotechnology Initiative*), stanowiąca program międzyresortowy. Znaczne nakłady, które ponosi rząd amerykański, mają pomóc Stanom Zjednoczonym zachować konkurencyjność w światowych wydatkach na nanotechnologię (rys. 3).



Rys. 3. Nakłady na badania w obszarze nanotechnologii w Stanach Zjednoczonych i na świecie (wg [1], [www.nsf.gov](http://www.nsf.gov) i [www.usenate.com](http://www.usenate.com))

Fig. 3. Funds for research on nanotechnology in the United States and in the world ([1], [www.nsf.gov](http://www.nsf.gov) i [www.usenate.com](http://www.usenate.com))

Według danych Narodowej Fundacji Nauki (*NSF - National Science Foundation*), sumaryczne nakłady na nanotechnologię, ponoszone w innych krajach wzrosły

do 835 mln USD w 2002 roku (dla porównania, w roku 1997 świat wydawał na ten cel 316 mln). Wzrost nakładów na „nanocel” w USA jest zaiste imponujący - w porównaniu z rokiem poprzednim, w roku finansowym 2002 wzrost wyniósł 56% (do 422 USD), w bieżącym roku przewiduje się dalszy wzrost o 23%.

Rozwój nanotechnologii należy również do priorytetów badawczych Japonii i Unii Europejskiej (tab. 1).

TABELA 1. Priorytety badawcze Unii Europejskiej w ramach VI Programu Ramowego w latach 2002-2006  
TABLE 1. Priorities for research in European Union in VI Framework Programme in 2002-2006

Wyszczególnienie grup tematycznych	Planowane nakłady w mld euro
Genetyka i biotechnologia	2,000
Technologie informatyczne	3,600
<b>Nanotechnologie</b> , inteligentne materiały, nowe procesy	1,300
Lotnictwo i przemysł kosmiczny	1,000
Bezpieczeństwo żywności i ryzyko dla zdrowia	0,600
Zrównoważony rozwój i zmiany globalne	1,700
Obywatele i system zarządzania	0,225
Wspólnotowe Centra Badawcze (JRCs) i inne	2,345
W sumie	12,700

Według opublikowanych ostatnio rządowych założeń reformy systemu organizacji i finansowania nauki (sygnowanych przez Ministra Nauki, Przewodniczącego Komitetu Badań Naukowych, Prof. M. Kleibera - [www.kbn.gov](http://www.kbn.gov)), mówienie o priorytetowych kierunkach badań naukowych ma charakter raczej symboliczny niż realny - nie ma bowiem funduszy, które pozwoliłyby na realizację takiej polityki. Niemniej w Strategii Gospodarczej rządu określono preferowane obszary prac badawczych i rozwojowych, do których należą:

- biotechnologia, w tym inżynieria genetyczna,
- informatyka i telekomunikacja,
- mikroelektronika i nanotechnologie,
- robotyzacja i automatyzacja,
- nowe technologie materiałowe,
- alternatywne i odnawialne źródła energii,
- ochrona zdrowia i środowiska.

Z powyższego wynika, że w polityce rozdziału środków przez Komitet Badań Naukowych spośród czterech grup tematów - *INFO, BIO, TECHNO, EDU*, bezpośrednio nie występuje grupa *NANO* (jest ukryta pod akronimem *BIO* i *TECHNO*). W dokumentach mówi się, że „...wśród funkcji nauki - poznawczej, edukacyjnej, innowacyjnej, eksperckiej - właśnie ze względu na społeczny odbiór nauki, jej funkcja innowacyjna musi być bardzo silnie podkreślana...”, co może oznaczać zwrot strategii KBN w kierunku nanotechnologii i wzrost nakładów na wybrane jednostki naukowo-ba-

dawcze (*jbr*), które z założenia powinny stymulować i zwiększać atrakcyjność aplikacyjną nanomateriałów. Pośrednią ilustracją powyższej tezy jest uruchomienie z końcem 2000 roku największego w historii KBN projektu zamawianego „*Nanomateriały metaliczne, ceramiczne i organiczne, synteza, budowa, właściwości, zastosowanie*” (PBZ/KBN-013/T08/05) ze znaczącą kwotą budżetową rzędu 12 mln złotych.

## ZASTOSOWANIE NANOMATERIAŁÓW

Mimo stosunkowo niedawno rozpoczętych badań systemowych nad nanotechnologią, już dzisiaj wytwarza się materiały i układy o rozmiarach nanometrów, Najbardziej rozpowszechnione nanomateriały wykonywane są z wykorzystaniem nanoproszków. Wyroby z nanomateriałów wykazują znakomite właściwości tribologiczne, co umożliwia ich zastosowanie jako elementy węzłów ciernych o niezrównanej odporności na zużycie oraz materiały polerskie. W porównaniu do materiałów tradycyjnych charakteryzują się istotnym zmniejszeniem rozmiarów defektów powierzchniowych. Nanoproszki tlenku ceru, chromu, cyny, glinu i żelaza stosowane są do polerowania zwłaszcza optyki precyzyjnej, w tym światłowodów, w chemiczno-mechanicznej obróbce półprzewodników techniką planarną (*CMP - chemical mechanical planarization*) oraz w jubilerstwie. Nanoproszki tlenku cynku, glinu, palladu, tytanu i żelaza wykorzystuje się w wielu procesach katalitycznych (utlenianiu, syntezie wodoru, złożach katalitycznych metali rzadkich) wskutek ich wysoko rozwiniętej powierzchni atomów, generującej niezwykle reaktywność. Firma *Exxonmobil* wytwarza zeolity, minerały o średnicy porów mniejszej niż 1 nm, które wykorzystuje się jako katalizatory reakcji rozrywania dużych cząsteczek węglowodorów w celu syntezy benzyny. Zdolność do tłumienia promieniowania nadfioletowego i znakomita dyspersyjność (oznaczająca w tym przypadku eliminację mikrozbrylania) umożliwia zastosowanie nanoproszków cynku, tytanu i żelaza w przemyśle kosmetycznym. Firma *Nanophase Technologies* wytwarza przezroczyste filtry słoneczne, zatrzymujące promieniowanie podczerwone i nadfioletowe oraz katalizatory stosowane w ochronie środowiska.

Nie sposób przecenić znaczenia nanotechnologii w medycynie do rozprowadzania leków. Firma *Gilead Sciences* wytwarza lekarstwa, które zawarte w lipidowych pęcherzykach o średnicy 100 nm (zwanych liposomami), krążą znacznie dłużej w krwiobiegu, dłużej więc działając. Taką metodą można leczyć postać mięsaka Kaposiego, występującą w zaawansowanym stadium AIDS. Nanotechnologia umożliwia produkcję zupełnie nowych surowców. Firma *Carbon Technologies* wytwarza nanorurki węglowe z fulerenów. Unikalne właściwości elektryczne i magnetyczne nanoproszków

tytanianu baru, tlenku indowo-cynowego, tlenku cynku, glinu, itru, palladu, srebra, tytanu i żelaza pozwalają na wytwarzanie przyrządów elektronicznych, takich jak elektromechaniczne rezonatory, warystory i kondensatory nowej generacji, przezroczyste przewodniki, elektroluminescentne monitory, propelenty samochodowych poduszek powietrznych, rury fluorescencyjne, reflektory żarówek, ciecze i pasty przewodzące, ferroelektryczne i magnetoreologiczne. W ostatnich latach warstwy niemagnetyczne nanoskopowej grubości, umieszczane między warstwami materiałów magnetycznych, służą do produkcji głowic dysków twardych o istotnie zwiększonej czułości, co umożliwia zapisanie na powierzchni dysku znacznie więcej danych. Nanolitografia stosowana jest do wytwarzania układów scalonych. UV filtrujące i przezroczyste pigmenty, powłoki antyradarowe i antymikrofalowe wytwarzane są z nanoproszków cynku, tytanu i żelaza. Nanoproszki tlenku glinu i tytanu z powodzeniem kształtowane są w postaci wyrobów ceramicznych drogą metalurgii proszków poprzez specjalne metody deformacji nadplastykowej (ceramika półprzezroczysta, porowate membrany do filtracji gazów). Tlenek glinu w postaci nanoskopowej stosowany jest przez firmę *Argonide* jako paliwo raketowe, w postaci tzw. „metalizowanego żelu”. Nanoproszki lub nanowłókna tlenku glinu i węgla krzemowego stosowane mogą być również jako nanozbrojenie metalowych materiałów kompozytowych (tzw. „nanokompozyty”). Strukturę typowego włóknistego zbrojenia  $Al_2O_3$  przedstawiono na rysunku 4.

Perspektywicznym obszarem zastosowania nanomateriałów jest ich aplikacja do magazynowania wodoru (*vide* prace Wojskowej Akademii Technicznej).

Współczesna technika pozwala już na otrzymywanie gotowych wyrobów z nanomateriałów metodami ciekłofazowymi (rys. 5).

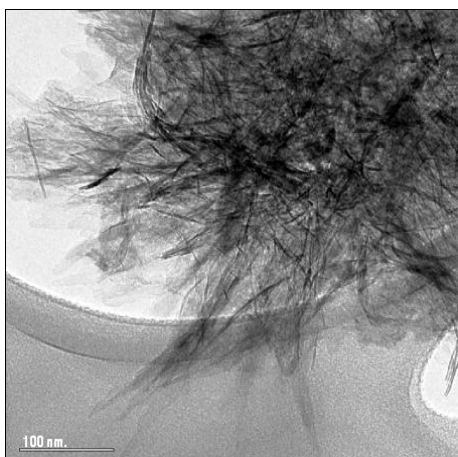
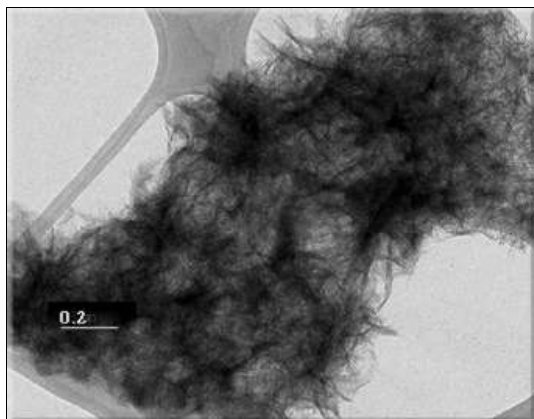
Ostatnie lata przyniosły wzrost zainteresowania aspektami nanotechnologii w metalurgii ciekłofazowej, zwłaszcza w odlewnictwie. B. Cantor wymienia następujące materiały nanokrystaliczne wytwarzane technikami krzepnięcia zaawansowanego (*advanced solidification processing methods*) [5]:

- stopy  $AlSi25$  i dyspersyjne kompozyty  $A2618(Al-Cu2.5Mg1.5Ni1Fe1)/15\%$  obj.  $SiC_p$  (gdzie p - cząsteczki) wytwarzane metodami natryskiwania (napyłania) (*spray forming*), z których następnie kuje się wirniki sprężarki (w m.in. firmach *Sumimoto Light Metals* i *Cospray*). Identyfikowane nanofazy to  $S-Al_2CuMg$  i  $S'-Al_2CuMg$  o typowych rozmiarach  $\sim 50$  nm.
- stopy  $AlNi$  wytwarzane metodami natryskiwania w połączeniu z procesem prasowania izostatycznego, przeznaczone na obudowy silników lotniczych (*Rolls-Royce*). Nanocząsteczki drugiej fazy znaleziono w stopie U-720 ( $NiCe18Co15Ti2.5Al3Mo1.5$ );
- stopy aluminium z litem, również wytwarzane natryskiwaniem, a przeznaczone na poszycie samolotu i



w stopach serii 8090 (AlLi<sub>2.5</sub>Cu<sub>1.3</sub>Mg<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>), UL30 (AlLi<sub>3</sub>Cu<sub>1.3</sub>Mg<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>) i AL40 (AlLi<sub>4</sub>Zr<sub>0.2</sub>) nanowydzielenia to  $\delta'$ -Al<sub>3</sub>Li i  $\beta'$ -Al<sub>3</sub>Li/ $\delta'$ -Al<sub>3</sub>Li

o rozmiarach rzędu 15 nm;

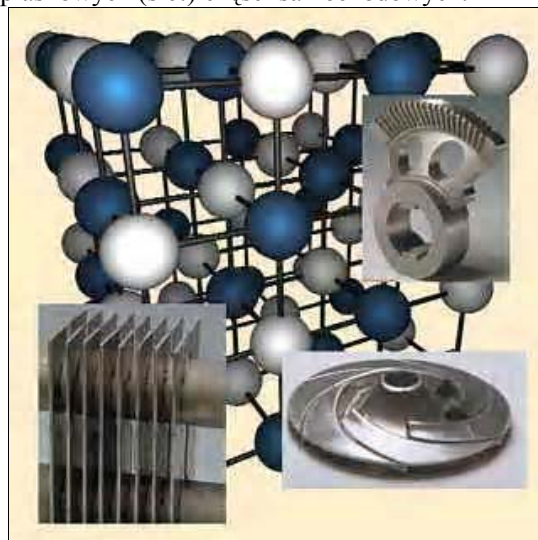


Rys. 4. Struktura nanowłókien tlenku glinu ( $\gamma$ ) przeznaczonego do zbrojenia materiałów kompozytowych (struktury elektronowa widziana z wykorzystaniem mikroskopu transmisyjnego). Włókna pozbawione są cząsteczek (według danych firmy Argonide)

Fig. 4. Structure of nanofibers of aluminum oxide ( $\gamma$ ) for reinforcement of metal matrix (note absence of particulates). Note fibers in foreground brought into focus, TEM (Courtesy of Argonide)

- stopy Ni-Al natryskiwane plazmowo na wyroby stalowe jako powłoki ochronne i odporne na ścieranie (Sultzer-Metco);
- kompozyty typu Ti/SiC<sub>f</sub> (gdzie f - włókno ciągłe) wytwarzane natryskiwaniem plazmowym do postaci pierścieni do samolotowych wirników sprężarek. W strukturze kompozytu tytanowego zbrojonego włóknem ciągłym SiC o średnicy 100÷140  $\mu$ m znaleziono nanocząsteczki TiB<sub>2</sub> o średnicy 3 nm (Rolls-Royce);
- stopy Al-Si i kompozyty Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3f</sub> prasowane w stanie ciekłym (*squeeze casting*) i przeznaczone do produkcji szczęk hamulcowych i tłoków do silników samochodowych;

- stopy Al-Si przeznaczone do wykonywania odlewów piaskowych (sic!) części samochodowych.



Rys. 5. Wyroby z nanomateriałów, przeznaczone na potrzeby fizyki jądrowej. Mają one strukturę krystaliczną i charakteryzują się metalowym połyskiem

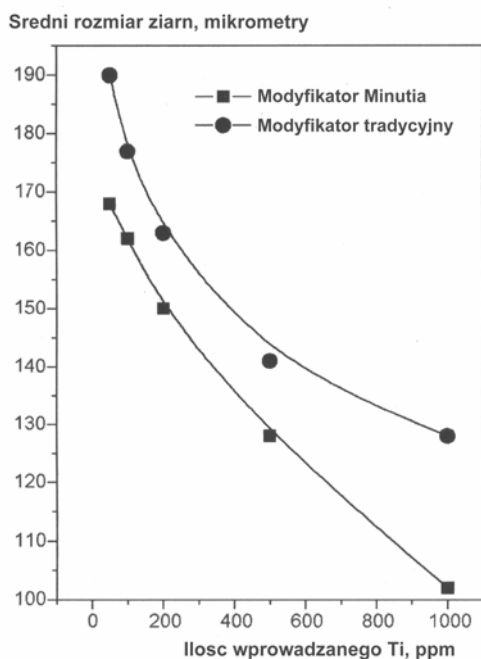
Fig. 5. Nanomaterial products for nuclear physics applications. They have crystalline structure and metallic shine

W strukturze siluminów modyfikowanych Na i Sr w obszarach międzydendrytycznych znaleziono włókniste i płatkowe nanowydzielenia krzemu. Modyfikacja fosforem stopu AlSi5 prowadzi do pojawienia się w strukturze dodatkowo nanofazy AlP:

- stopy Al-Fe-Si otrzymywane odlewaniem półciąglą blachy do opakowań, w nanostrukturze których, pod wpływem mikrodotyków Zr i V, generują się aluminidy Fe i Si typu AlFe<sub>m</sub> i AlSi<sub>n</sub>;
- łożyskowe stopy Al-Pb, Cu-Pb i Al-Sn wytwarzane metodą „przędzenia cieczy metalowej”, bazującą na szybkim chłodzeniu (*melt spinning*). Na przykład w stopie AlPb<sub>4</sub>Zn<sub>1</sub> znaleziono nanocząsteczki Pb o rozmiarach 5÷20 nm, rozmieszczone równomiernie w osnowie aluminiowej;
- amorficzne stopy Fe wytwarzane metodą *melt spinning*, z których wykonuje się rdzenie transformatorów. W jednym z takich stopów, FeSi<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, zidentyfikowano nanokrystaliczne fazy  $\alpha$ -ferrytu, Fe<sub>2</sub>Si oraz fazy typu M<sub>3</sub>B i M<sub>2</sub>B (np. fazę Fe<sub>3</sub>B o typowym wymiarze 50 nm);
- mieszaniny metalowo-ceramiczne typu Ag/SiO<sub>2</sub>, Ag/ZnO<sub>2</sub> i Ag/Si napyłane katodowo, a następnie nadtapiane laserowo, tworzące nanokompozytowe cienkie warstwy, przeznaczone do wytwarzania wysokiej jakości siatek dyfrakcyjnych. W strukturze gotowych siatek znaleziono nanowydzielenia Ag.

Materiały nanokrystaliczne znajdują zastosowanie w efektywnej modyfikacji stopów aluminium. *Groupe Minutia Inc.* z Kanady, wykorzystując specjalny proces mielenia (*high-energy ball milling*), wytworzyła modyfikator Al-Ti-B nowej generacji, który wykazuje nie-

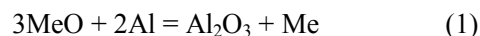
zwykłą skuteczność w rozdrabnianiu ziaren czystego aluminium i jego stopów (rys. rys. 6 i 7) [6].



Rys. 6. Zmiany średniego rozmiaru ziaren aluminium pod wpływem modyfikatora Al-Ti5-B1 w postaci zaprawy (modyfikator tradycyjny) i nanomateriału Al-B (modyfikator Minutia) po 1 godzinie od rozpoczęcia procesu modyfikacji [6]

Fig. 6. Variation of the average grain size as a function of the addition level of the Minutia refiner and the conventional master alloy (1 hour after modification) [6]

Reaktywność ciekłego aluminium w kontakcie z wieloma materiałami ceramicznymi może z powodzeniem być wykorzystana do wytwarzania nanomateriałów kompozytowych *in situ* [7-11]. Spośród reaktywnych układów „Al-reaktywne tlenki” możliwość wytwarzania kompozytów zbrojonych nanowydzieleniami tlenku glinu została zademonstrowana dla tlenków krzemu, żelaza, mullitu, kompleksowych tlenków wchodzących w skład chemiczny popiołów lotnych [7, 8] (rys. 8) oraz subtlenku boru  $B_{13}O_2$  [9] z wykorzystaniem reakcji chemicznych typu



W przypadku zarówno subtlenku boru, jak i mullitu stwierdzono ponadto powstawanie tlenku glinu nie o powszechnie znanej strukturze heksagonalnej, lecz o strukturze regularnej (*cubic structure*) [9]. Prawdopodobnie powyższe uwarunkowania stanowią główną przyczynę wyjątkowo wysokiej odporności na ścieranie powstającego kompozytu, szczególnie kompozytu typu Al/AlB<sub>12</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9].

Innym przykładem wykorzystania reaktywności Al do wytwarzania nowych materiałów są kompozyty Al/Si<sub>4</sub>N<sub>3</sub>-AlN, w których nanowydzielenia AlN powstają na skutek reakcji [10, 11]



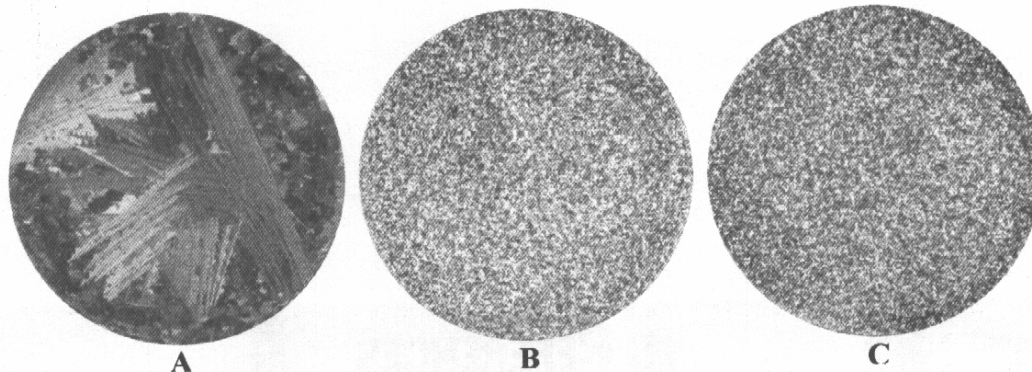
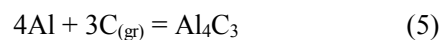
Wprowadzając reaktywne dodatki stopowe do aluminium, można w jednym procesie uzyskać nanowydzielenia nawet dwóch nowych faz. Takim przykładem są kompozyty hybrydowe wytworzone poprzez oddziaływanie Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ze stopem aluminium zawierającym tytan, kiedy to równocześnie z reakcją (2) ma miejsce powstawanie związku TiSi<sub>2</sub> wskutek reakcji pomiędzy Ti i powstałym Si ([10], rys. 9)



Aluminiowe kompozyty *in situ* na bazie stopu Al zbrojonych wydzieleniami nanowęglików można otrzymać drogą reakcji chemicznych pomiędzy grafitem a stopem Al, zawierającym węglilotwórcze dodatki stopowe [12, 13], na przykład



Powyższa reakcja zachodzi w ściśle kontrolowanych warunkach, gwarantujących kinetyczną zgodność układu Al-Ti/C<sub>(gr)</sub>. W przeciwnym razie reakcji (4) towarzyszyć będzie proces powstawania niepożądanego węglika glinu [14]

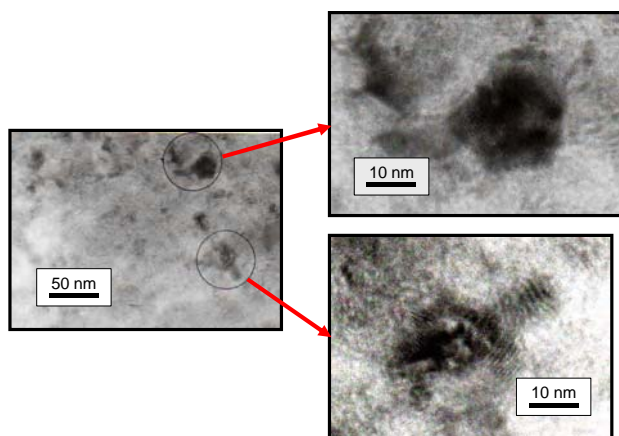


Rys. 7. Struktura stopu A357 (AlSi7Mg) niemodyfikowanego (A) i po upływie 30 minut po modyfikacji zaprawą Al-Ti5-B1 (200 ppm Ti i 40 ppm B) (B) i nanomodyfikatorem Minutia typu Al-B (40 ppm B) (C). Realna średnica obrazów makroskopowych wynosi 50 mm

Fig. 7. Microstructures of A357 alloy 30 minutes after modification: A - non refined alloy, B - inoculated with conventional Al-Ti5-B1 with an addition level of 200 Ti and 40 ppm boron, C - refined with Minutia refiner (Al-B) (40 ppm B). The real diameter of images is 50 mm

Rys. 8. Nanowydzielenie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w kompozycie ALFA (poddany prasowaniu w stanie ciekłym kompozyt  $\text{AlSi12CuNiMg/9\%}$  wag. popiołu lotnego po obróbce cieplnej) (TEM i SADP)

Fig. 8. Nanoparticles of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in ALFA composite ( $\text{AlSi12CuNiMg/9}$  wt.% fly ash) after squeeze casting and heat treatment (TEM and SADP)



Rys. 9. Nanowydzielenia  $\text{AlN}$  (na górze) i  $\text{TiSi}_2$  (na dole) w kompozycie  $(\text{Al-Si})\text{-AlN-TiSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  wytworzonego w wyniku oddziaływania  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ze stopem  $\text{Al}$  zawierającym  $\text{Ti}$  (TEM)

Fig. 9. Nanoparticles of  $\text{AlN}$  (top) and  $\text{TiSi}_2$  (bottom) in  $(\text{Al-Si})\text{-AlN-TiSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  composite produced by chemical reaction between  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Al}$  alloy containing  $\text{Ti}$  (TEM)

## UWAGI KOŃCOWE

Pojawienie się nanonauki - obok biomimetyki - we wszelkich jej aspektach jest najbardziej spektakularnym przejawem globalnej rewolucji technologicznej [15]. Na obecnym etapie rozwoju trudno jest jednoznacznie wyrokować, czy nanotechnologia spełni pokładane w niej wysokie oczekiwania i czy stanie się tak potężna i powszechna, aby można było mówić o fenomenie swobodnego „trafienia pod strzechy” filozofii konwersji mikrotechnologii na nanotechnikę, tak radykalna, aby była w stanie zmieniać światowe systemy ekonomiczne

i polityczne oraz tak mobilna i nieuchronna, aby każdy

potencjalny beneficjent mógł w niej z powodzeniem upatrywać swej życiowej szansy ...

## LITERATURA

- [1] Świat Nauki, Numer Specjalny, Listopad 2001, 11(123) ([www.swiatnauki.pl](http://www.swiatnauki.pl)).
- [2] Sobczak J., Kompozyty metalowe, Instytut Odlewnictwa i Instytut Transportu Samochodowego, Kraków-Warszawa 2001.
- [3] Drexler K.E., Engines of Creation, The Coming Era of Nanotechnology, Fourth Estate, 1990.
- [4] Drexler K.E., Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation, John Wiley & Sons, 1992.
- [5] Cantor B., Nanocrystalline Materials Manufactured by Advanced Solidification Processing Methods, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials 1999, 1, 143-152.
- [6] Alamdari H.D., Larouche J., Boily S., Application des materiaux nanocrystallins pour la fabrication de nouveaux affineurs de grains pour les alliages d'aluminium, Fonderie Fondateur d'aujourd'hui 2002, 217, 32-42.
- [7] Sobczak N., Sobczak J., Rohatgi P.K., Using Waste Materials for the Synthesis of Composites - Proc. ECOMAP-98, Nov. 23-29, 1998, Kyoto, Japan - Published by High Temperature Society of Japan, 1999, 195-204.
- [8] Sobczak N., Sobczak J., Morgiel J., Stobierski L., TEM Characterization of the Reaction Products in Aluminium-Fly Ash Couples, Mat. Physics and Characterization, accepted for publication in January 2003.
- [9] Sobczak N., Morgiel J., Kharlamov A., Ksiazek M., Radziwil W., Wettability and Interfaces in  $\text{B}_{13}\text{O}_2/\text{Al}$  System, Inżynieria Materiałowa 1998, 4, 754-757.
- [10] Sobczak N., Takahashi H., Shibayama T., HRTEM Studies of the Effect of Titanium on Interaction in  $\text{Al-Si}_3\text{N}_4$  system, Proceedings 3rd Japanese-Polish Joint Seminar on Materials Analysis, 16-19 July 2000, Zakopane 41-44.
- [11] Sobczak N., Stobierski L., Ksiazek M., Radziwil W., Morgiel J., Mikulowski B., Factors affecting wettability, structure and chemistry of reaction products in  $\text{Al/Si}_3\text{N}_4$  system, Trans. JWRI 2001, 30, Special Issue 39-48.
- [12] Sobczak N., Gorny Z., Ksiazek M., Radziwil W., Rohatgi P.K., Interaction Between Porous Graphite Substrate and Liquid or Semi-Liquid Aluminum Alloys Containing Titanium, Mater. Sci. Forum 1996, 153, 217-222.
- [13] Sobczak N., Effect of Alloying Elements on Wettability and Interfaces in Aluminum-Carbon System, Proc. EMRS Conf. Light Alloys and Composites, Zakopane 1999, 341-350.
- [14] Sobczak N., Sobczak J., Seal S., Morgiel J., TEM Examination of the Effect of Titanium on the  $\text{Al/C}$  Interface Structure, Mat. Physics and Characterization, accepted for publication in January 2003.
- [15] European White Book on Fundamental Research in Materials Science, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, November 2001.

Recenzent  
Marcin Leonowicz