

Kan et metal være en glas?

Nini Pryds, Afdelingen for Materialeforskning, Forskningscenter Risø.

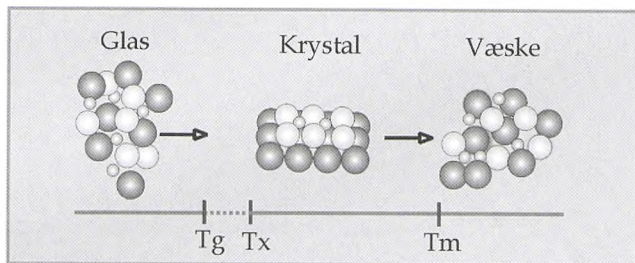
Glas er et mærkeligt materiale. Det er ikke en gas eller væske, og det er heller ikke et helt almindeligt fast stof. En gas indeholder atomer, der kun svagt er bundet til hinanden og bevæger sig næsten frit rundt i rummet. En væske er en uordnet struktur, hvor bindingerne mellem atomerne konstant bliver brudt og kædet sammen igen. I fast stof er atomerne ordnet i en krystal og bliver i store træk på sin plads i et velordnet gitter. Glas derimod ... er ikke som nogen af de ovenstående tilstande. Glas er stift, som et fast stof, men ikke ordnet i et krystallinsk gitter. Der er ikke nogen speciel forskel i strukturen mellem en væske og en glas. I princippet kan glasser dannes af alle materialer, hvis de kunne køles så hurtigt ned fra væskefasen, at væskens struktur bibeholdes, uden at atomerne når at ordne sig i et krystalgitter. Glasmaterialer er bedst kendt fra hverdagens vindues- og flaskeglas. Som bekendt er disse glasser meget hårde, men også sprøde. Mange har også set en glasblæser, som ved hjælp af opvarmning blødgør glasset og former det, som han ønsker. Under bestemte forhold kan selv metaller forme glas. Metallisk glas er ikke gennemsigtigt, som glas vi normalt kender, men den anderledes struktur giver dem en række eftertragtede fordele i deres mekaniske og magnetiske egenskaber.

For at bevare strukturen fra smelten og undgå den almindelige krystalliseringsproces under afkøling fra væske til fast form, kræves der normalt en meget høj afkølingshastighed (10^5 – 10^7 K/s). Den høje afkølingshastighed kan kun opnås i meget tynde lag (typisk 10–50 μm). I de senere år er der blevet forsket i nye multikomponent systemer, som kun har brug for beskedne afkølingshastigheder (<100 K/s). Dette bevirker, at man i dag kan fremstille tykkere prøver af glas metaller (1–70 mm). Sådanne materialer kaldes "Bulk Metallic Glasses" (BMG). Til dato findes der ikke nogen egentlig model eller teori, der kan forudsige hvilken sammensætning der skal til, for at en metalglas kan formes, men der er fremsat flere empiriske regelsæt for, hvordan en BMG kan dannes. Den mest velkendte [1] fastslår, at følgende tre betingelser skal opfyldes: 1) Legeringen skal bestå af mindst 3 forskellige grundstoffer. 2) Grundstoffernes atomstørrelser skal variere signifikant ($>12\%$). 3) Varmen ved blanding af elementerne skal være negativ i væskefasen. En mere uddybende forklaring findes senere i teksten.

En simpel metode til fremstilling af BMG er at støbe den smeltede legering i en støbeform af kobber, der sørger for at varmen fra smelten hurtigt kan ledes væk. Normalt ville man fremstille støbeformen af en forholdsvis stor kobberblok, så dens temperatur kun vil stige lidt under støbeprocessen. På Risø har

vi brugt både en kileformet støbeform (for at kunne opnå forskellige afkølingshastigheder i en støbeprocess med den samme legering) og en støbeform med parallelle plader (for at opnå pladeformede prøver egnet til f.eks. hårdhedsmålinger og kompressionseksperimenter). Teknikken er beskrevet mere detaljeret i [2]. Hvis en BMG gradvis opvarmes, vil den ved den såkaldte glasovergangstemperatur T_g transformeres fra glastilstanden ved lav temperatur til en underafkølet væske ($\Delta T = T_x - T_g$) før den krystalliserer ved en højere temperatur, T_x . Dette illustreres skematisk i figur 1. At en legering kan optræde som en underafkølet væske i et vist temperaturinterval, hvor den er nogenlunde stabil, medfører bl.a. at den er meget let at forme. De interessante anvendelsesmæssige perspektiver vil blive diskuteret senere.

Selv om man i mere end 10 år har vidst, hvordan man kan opnå den underafkølede væske-tilstand, og at den amorfe legering i denne tilstand kan blive meget blød, er der ikke fuld forståelse for de processer, der gør, at glas mister sin stivhed ved opvarmning. At opnå forståelse for denne mekanisme er en betydelig udfordring [3], som hvis den opnås, vil åbne muligheder for en bedre kontrol af disse materials egenskaber.



Figur 1. Skematisk illustration af de overgange, som en amorf legering gennemgår ved opvarmning fra glas-tilstand ved lav temperatur, gennem glasovergangen T_g til en underafkølet væskefase, der ved temperaturen T_x krystalliserer for endelig at smelte ved T_m .

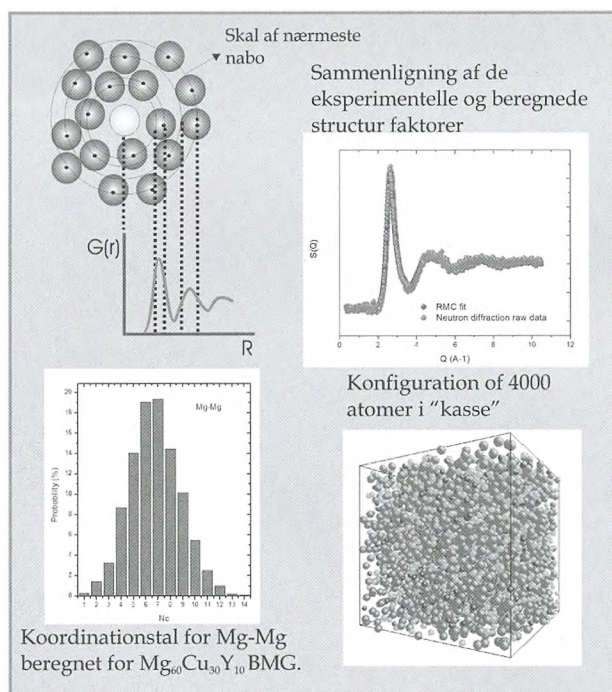
Struktur

Den amorfe natur af glas komplicerer den grundlæggende forståelse af glassens struktur på grund af den manglende mulighed for at anvende klassiske spredningsmetoder som i tilfældet med krystallinske materialer. Glas giver ikke veldefinerede diffraktionstoppe, og følgelig kan rå spredningsdata ikke bruges kvantitativt til karakterisering.

En af de store udfordringer indenfor amorfe materialer er at opstille en strukturmodel, der kvantitativt

stemmer overens med de eksperimentelle diffraktionsdata. "Reverse Monte Carlo" (RMC)-simulering er en metode, der kan reproducere de uordnede 3-dimensionelle strukturer i amorfe materialer, som kvantitativt giver anledning til de eksperimentelle diffraktionsdata, der er tilgængelige. I RMC-simulering flyttes atomerne for at minimere forskellen mellem på den ene side den beregnede parkorrelationsfunktion $g^C(r)$ og den beregnede totale strukturfaktor $A^C(Q)$ og på den anden side den eksperimentelt bestemte parkorrelationsfunktion $g^E(r)$ og den eksperimentelt bestemte totale strukturfaktor $A^E(Q)$.

En simulering bruger typisk mindst 1000 atomer placeret i en "kasse" med periodiske grænsebetingelser dvs. kassens omgivelser er en spejling af den selv. Alle atomerne er fra starten placeret tilfældigt rundt i kassen. Dette udgør sammen med kassens dimension startkonfigurationen til simuleringen. Derefter flytter man atomerne i "kassen" så atomerne stemmer overens med de eksperimentelle data. Systemets konfiguration er bestemt af atomernes koordinater og "kassens" dimension. Den endelige konfiguration bruges til at bestemme koordinationsstal af den amorfe struktur. Dette metode blev brugt til at bestemme koordinationsstallene for BMG $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ (figur 2).

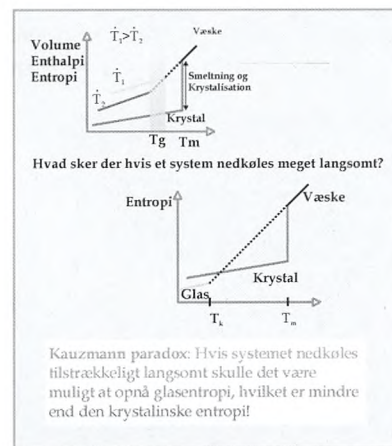


Figur 2. Illustration af RMC-model, der blev brugt til at frembringe den lokale struktur af $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ metallisk glasmasse.

Glasovergang

For at BMG kan bibeholde smeltens struktur under afkøling og derved forhindre krystallisation kræves det ofte at forskellige atomstørrelser benyttes. Derved gøres det mere besværligt for atomerne at ordne sig i en

regelmæssig struktur under afkøling. Under afkølingen bliver den underafkølede flydende masse mere og mere tæt, og atomerne i massen bliver fanget i et bur dannet af deres naboer. Viskositeten øges derefter drastisk, og den underafkølede flydende masse er blevet til fast glas. Denne proces er kendt som *glasovergang*. Ved temperaturer, der ligger under glasovergangstemperaturen T_g , er atommobiliteten for lav, til at krystallisering kan finde sted.

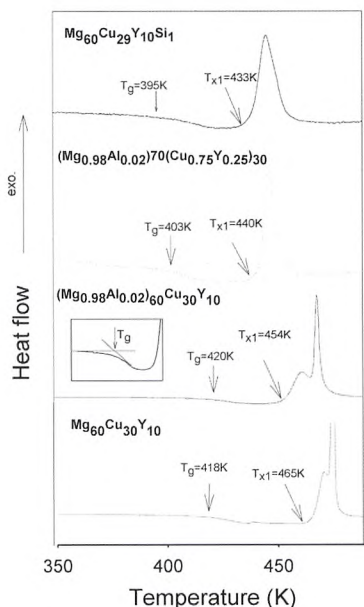


Figur 3. Ændringer af volumen, entropi og enthalpi som funktion af temperatur.

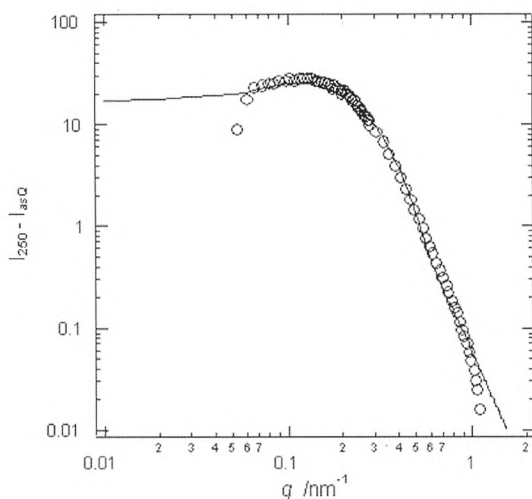
Glasovergang viser sig som en tydelig forandring af mange egenskabers temperaturafhængighed, herunder volumen (eller massefylde), entropi, enthalpi og elastiske konstanter. Hvis man f.eks. ser på en kurve for volumen som funktion af temperatur, kan man se, at den termiske udvidelse gennemgår en pseudo-andenordens overgang ved glasovergangstemperaturen T_g , hvilket afspejles i en ændring af kurvens hældning. T_g er dog ikke en helt veldefineret temperatur og kan derfor ikke betragtes som en materiale konstant, idet den er følsom over for opvarmningshastighed og/eller afkølingshastigheden ($\dot{T}$), som illustreret på figur 3. Typisk kan T_g variere med 10–20 % afhængig af afkølings/opvarmningshastigheden. Overgangen fra flydende tilstand til glas er kontinuert i modsætning til overgangen fra flydende til krystallinsk tilstand, der er diskontinuert (1. orden transition).

Ved at lynafkøle en væske, er det muligt, at reducere atomernes mobilitet så meget, at de ikke har energi nok til ordne sig indbyrdes i et periodisk gitter vha. diffusion. Hvis kølehastigheden derimod er for langsom, og der er god mulighed for kim-dannelse, vil materialet krystallisere under smeltetemperaturen T_m , som det normalt er tilfældet for krystallisation af metaller. Glasovergangstemperaturen T_g er som nævnt før afhængig af kølehastigheden, hvilket medfører at jo lavere kølehastighed jo lavere T_g (figur 3 viser forskellen i glasovergangstemperaturen når $\dot{T}_1 > \dot{T}_2$). Hvis vi nu forestiller os, at væsken nedkøles med lave kølehastigheder, uden at den krystalliserer, vil entropien

af den underkølede væske ved en given kølehastighed blive lavere end entropien af den krystallinske fase, et fænomen som kaldes Kauzmanns paradoks. En lavere entropi ville betyde, at strukturen af den underkølede væske i princippet skulle besidde højere orden end den tilsvarende krystallinske fase. Som bekendt er den krystallinske fase den højeste form for orden, derfor kan en væske ikke nå denne tilstand.

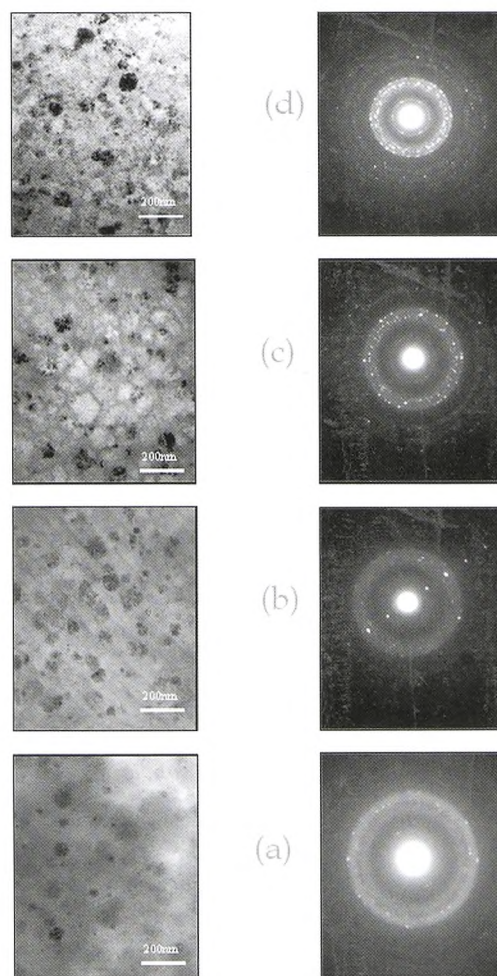


Figur 4. DSC-kurver ved opvarmning af forskellige amorfe Mg-baserede legeringer. Den endoterme glasovergang er markeret med T_g og den eksoterme krystallisation med T_x . I temperaturområdet mellem T_g og T_x er legeringerne underafkølede væsker. Alle kurverne er taget ved opvarmingshastighed på 0.033K/s [6].



Figur 5. SANS-resultater for en legering med sammensætningen $\text{Mg}_{0.98}\text{Al}_{0.02})_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$. Datapunkterne viser ændringen i spredningsintensiteten ved opvarmning af legeringen fra stuetemperatur, hvor den er glas, til 523 K, hvor den er delvist krystalliseret. Den større spredning stammer fra de krystallinske nanopartikler, der dannes. Den fuldt optrukne linie er en tilpasningsmodel til datapunkterne. Herved anslås partiklernes gennemsnitlige diameter til at være 11 nm [7].

De forskellige overgangstemperaturer bestemmes ofte ved hjælp af "Differential Scanning Calorimetry" (DSC). Figur 4 viser DSC-kurver for amorfe Mg-baserede legeringer. Som ses af figuren, varierer T_g som funktion af materiale-sammensætningen. De overgangstemperaturer, der ses i figuren, er defineret som transition start punkt (se den indsatte figur i figur 4). Glasovergangen ses som en svagt endotermisk proces, mens krystallisationen ses som en eller flere skarpe (eksoterme) toppe. Den første krystalliseringsovergang tilskrives dannelsen af den intermetalliske fase Mg_2Cu .



Figur 6. TEM billeder og tilsvarende diffraktionsmønstre af opvarmede $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ prøver med henholdsvis 15 volumenprocent (a), 50 volumenprocent (b), 75 volumenprocent (c) og 100 volumenprocent (d) krystallinitet. Man ser at både størrelsen og mængden af krystallitterne øges med stigende temperatur [8].

Nanokrystallisering

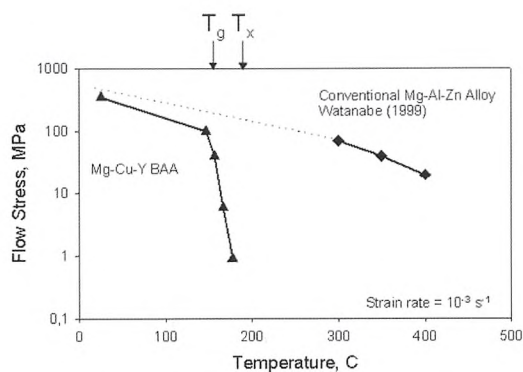
Det er muligt at opnå forbedringer af BMGs egenskaber, specielt de mekaniske og magnetiske egenskaber, hvis man lader legeringen krystallisere delvist, hvorved den omdannes til en nanokomposit af nanokrystallitter i en amorf matrice. En kontrol af kornstørrelsen fra

nanometer størrelse og op til store makroskopiske korn vil kunne bruges til at kontrollere materialets egenskaber i et vist omfang. Dette kan opnås ved at opvarme materialet forbi de forskellige overgangstemperaturer. Det er således vigtigt at forstå krystallisationsprocesserne.

Hvis en væske bliver nedkølet til under smelte-temperaturen, vil forskellen i Gibbs fri energi mellem væskefasen og den krystalline fase være drivkraft for kim-dannelse af nye krystaller, hvorimod grænsefladen væske/krystal skaber en positiv grænsefladeenergi, der bremser kim-dannelsen. Dette resulterer i en energibarriere som en lokal fluktuation i kompositionen omkring grænsefladen skal overvinde for at danne et kim. For at kimet kan vokse videre, skal atomerne i væsken have mulighed for at ordne sig. Hastigheden af atomtransporten i materialet bestemmes af atomernes diffusivitet og viskositet.

Når BMG bliver udglødet omkring glasovergangstemperaturen T_g vil atomerne i strukturen ordne sig ved bevægelser over meget korte afstande, denne proces kaldes strukturel relaxsation. Relaxationsprocessen i metallisk glas er forbundet med frigivelse af indre energi i materialet. Denne ordning af atomerne giver mulighed for at danne klynger af tæt atompakning, klynger der i en efterfølgende krystalliseringsproces kan fungere som kim for ny krystaldannelse.

I de forskellige stadier af nanokrystallisation kan krystallernes størrelse observeres f.eks. ved hjælp af småvinkel neutronspreddning (SANS) eller transmissions-elektronmikroskopi (TEM). Figur 5 viser resultatet af en SANS måling på en $(\text{Mg}_{0.98}\text{Al}_{0.02})_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ legering. Datapunkterne viser forskellen i spredningsintensitet mellem prøven opvarmet til 523 K og den amorf prøve. Den større småvinkel spredning efter opvarmning skyldes dannelsen af krystallinske partikler i den amorf matriks. Ved tilpasning af en passende model til datapunkterne (den optrukne kurve) opnås et mål for partiklernes gennemsnitlige diameter på 11 nm [7].



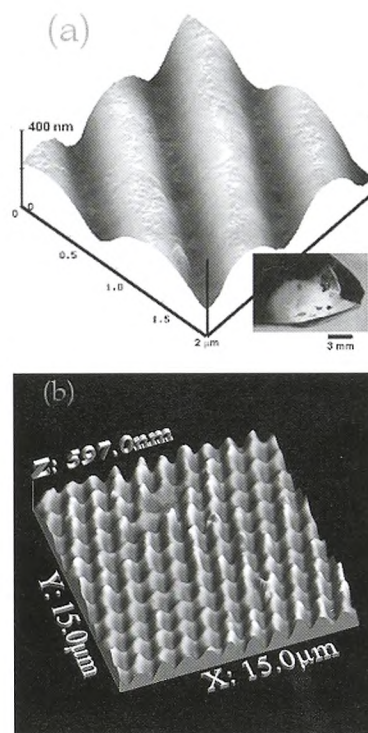
Figur 7. Flydespændingen for en $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ amorf legering som funktion af temperaturen. Et drastisk fald i flydespændingen finder sted i den underafkølede væske-tilstand mellem glasovergangstemperaturen T_g og krystalliseringstemperaturen T_x . Til sammenligning er også kurven for en konventionel Mg-Al-Zn-legering indtegnet.

Som illustreret i figur 6 kan man kontrollere graden af krystallisation ved at opvarme den amorf legering til en temperatur mellem T_g og T_x i forskellige tidsrum. Figur 6 viser TEM billeder af en amorf $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ legering, der har været opvarmet til 447K i henholdsvis 30 min. (figur 6a), 40 min. (figur 6b), 50 min. (figur 6c) og 120 min. (figur 6d). Andelen af nanokrystaller er ca. 15, 50, 75 og 100 volumen%.

Formning af metallisk glas

Den stigende anvendelse af mikro-elektromekaniske systemer (MEMS) har ført til en voksende efterspørgsel efter teknologier, der kan fremstille små komponenter. Som nævnt ovenfor bliver BMG blød, når den er i den underafkølede væske-tilstand. Det synes derfor en oplagt mulighed at udnytte denne egenskab i fabrikationen af forskellige dele i mikro- og nano-målestok, der kan indgå i MEMS.

Figur 7 er en illustration af en amorf magnesiumlegerings evne til at deformeres, når den er i den underafkølede væske-tilstand. Figuren viser på en logaritmisk skala materialets flydespænding som funktion af prøvens temperatur. Mens en konventionel Mg-baseret legerings flydespænding aftager forholdsvis langsomt med stigende temperatur, viser BMG's flydespænding et drastisk fald på mere end to størrelsesordener i temperaturområdet mellem T_g og T_x , hvor materialet er en underafkølet væske [9].



Figur 8. AFM-billeder af to forskellige sinus mønstre, dannet på en amorf $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ legering ved at presse den i mindre end 30 sekunder mod en matrice med et lignende mønster ved en temperatur på under 448K. Det lille billede viser diffraktion af lys fra overfladen på den ene prøve.

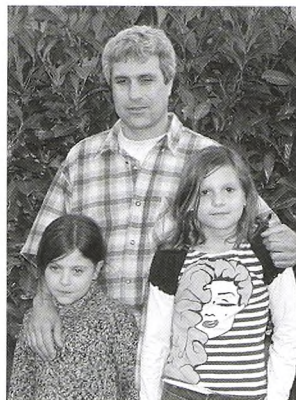
Mg-baserede legeringers gode formningsevne og den lave glasovergangstemperatur gør disse legeringer potentielt yderst velegnede til fabrikation af komponenter med meget små dimensioner, da kun atomernes størrelse i princippet synes at sætte begrænsninger for, hvilke størrelser der kan fremstilles. Som illustration af hvordan man kan opnå fine mønstre ved en simpel presning af en amorf legering viser figur 8 et "Atomic Force Microscope" (AFM) billede af et sinusformet mønster. Dette er dannet ved, at presse en amorf $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ legering mod en matrice med et lignende mønster. Matrizen er fremstillet ved fotolitografi og efterfølgende deponering af et nikkel-lag. Sinusmønstret har en bølgelængde på 1 μm , og afstanden fra bund til top er ca. 160 nm. Selv uden et AFM kan man med det blotte øje se, at et mønster med typiske dimensioner i mikrometer skala må være dannet i legeringen ved presningen, idet der opstår et tydeligt farvespil i materialets overflade, som skyldes diffraktion af lys. Dette er vist på det lille billede (figur 8a).

Denne artikel udspringer af arbejdet på Risø med amorfe legeringer, der foruden forfatteren har involveret en række af hans kolleger: Allan Schrøder Pedersen, Morten Eldrup, John Wert, Søren Linderorth, Bente Lebech, Ulrike Wolf, Masato Ohnuma, Stinus Jeppesen, Anders Reves Dinesen og Erlin Zhang.

Referencer:

- [1] A. Inoue, T. Zhang og A. Takeuchi (1997) *Appl. Phys. Lett.*, bind 71, side 464–466.
- [2] N. H. Pryds, M. Eldrup, M. Ohnuma, A. S. Pedersen, J. Hattel og S. Linderorth (2000) *Mater. Trans. JIM*, bind 41, side 1435–1442.

- [3] K. Binder, J. Baschnagel, W. Kob og W. Paul (1999) "Physics Worlds", December, side 54.
- [4] N. Pryds m.fl. (2004) vil blive publiceret.
- [5] W. Kauzmann (1948) *Chem. Rev.*, bind 43, side 219.
- [6] N. Pryds (2004) *Mater. Sci. Eng. A*, i trykken.
- [7] M. Ohnuma, N. Pryds, S. Linderorth, A. S. Pedersen, M. Eldrup og J. S. Pedersen (1999) *Scripta Mater.*, bind 41, side 889.
- [8] U. Wolf, N. Pryds og J. Wert (2004) *Scripta Mater.*, bind 50/11, side 1385–1388.
- [9] J. A. Wert, N. H. Pryds og E. Zhang (2001) "22nd Risø International Symposium on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys – Structure, Properties and Modelling", Dinesen, A.R.; Eldrup, M.; Juul Jensen, D.; Linderorth, S.; Pedersen, T.B.; Pryds, N.H.; Schrøder Pedersen, A.; Wert, J.A. (red.), 3–7 September 2001, <http://www.risoe.dk/afm/Symp22/procelec.htm>



Nini Pryds er seniorforsker ved afdelingen for materiale forskning ved forskningscenter Risø. Han beskæftiger sig bl.a. med eksperimentelle studier af amorfe og nanokrystallinske materialer samt kim dannelse og vækst af ikke-ligevægt materialer. Desuden arbejder han også med fremstilling og karakterisering af tynd film.

Tidens paradoks

Michael Cramer Andersen

Anmeldelse af "tid – fysiske, filosofiske og videnskabsteoretiske perspektiver"

Forfatter Jan-Kyrre Berg Olsen (red.).

Biofolia 2004, 208 sider, 225 kr. (www.biofolia.dk).

Denne bog om tid beskæftiger sig med tiden indenfor fysikken eller set i relation til fysikken, der må betragtes som grundvidenskab. Bogen indeholder otte artikler skrevet af danske og norske forskere. Artiklerne er samlet af Jan-Kyrre Berg Olsen som også har redigeret bogen. Han har skrevet en ph.d. afhandling som handler om relationen mellem fysikkens tidsbegreber og den menneskelige erfaring af tid, "Time in Experience and Science" (2003).

Stig Andur Pedersens skriver i forordet at tiden er et paradoks. Vi kan forme fremtiden og vi oplever at begivenheder i fremtiden bliver aktuelle og forsvinder i fortiden, som er fast og uforanderlig. Er det kun "nuet" der er virkeligt? Hvordan forstår man tidens pil? Mange af de processer der præger vores liv er irreversible. Udviklingen fra fødsel til død kan ikke vendes om. Men de grundlæggende fysiske love er tidsinvariante og fysiske processer kan ligeså godt forløbe omvendt. Forskellige dele af fysikken anven-

der tiden forskelligt. Termodynamikken, anviser en mulig definition af tidens retning gennem entropisætningen, men den kan ikke udledes fra mere grundlæggende teorier uden problemer. I Einsteins relativitetsteorier må vi opfatte tiden i kombination med rummet hvorefter der ikke er nogen absolut tid og ikke noget "nu" som er mere virkeligt. Alle begivenheder danner tilsammen en verdenslinje hvor hver begivenhed udgør et statisk punkt. Skellet mellem fortid og fremtid har tilsyneladende ingen realitet. Dette problem diskuterer en af bogens forfattere (Jan Faye) og giver en mulig løsning på.

Redaktøren, Berg Olsen, angriber fysikkens objektive tid som medfører at menneskets erfarede tid og tidens retning blot er en illusion (side 12), "Hvis man betragter tiden ut fra mikrofysikkens perspektiv, er man kritisk til erfaringens temporalitet – man antar som regel at tiden i den menneskelige erfaring er en illusion. Eller er det den objektive, vitenskapelige tids mangel på en bestemt udviklingsretning som er konstruktionen? Er den vitenskapelige tid således intet andet enn idealiseringer av abstraksjoner av den tid vi erfarer? Hva er egentlig tiden i fysikken?" Citatet er på norsk, som er en del af bogens sprog, men det hindrer ikke læsningen nævneværdigt. Bogen sigter mod at formidle moderne filosofi og videnskabs forsøg på, at bestemme grænsen mellem den objektive tid, som forudsættes at være den virkelige tid, og den subjektive tid, som mennesket oplever. Men