Overfladesmeltning

Per Stoltze, Laboratoriet for Teknisk Fysik, DTH

Tænker vi os, at vi opvarmer et stykke rent metal ved at tilføre en konstant effekt, fortæller termodynamikken os, hvad der vil ske. Metallets temperatur vil stige jævnt, indtil smeltepunktet nås, derefter forbliver temperaturen konstant mens smeltevarmen tilføres og metallet smelter. Når alt er smeltet, vil temperaturen fortsætte med at stige jævnt. Metallet har altså et smeltepunkt. Under smeltepunktet har vi en krystal og over smeltepunktet en væske. Men er det nu også så simpelt ?

Baggrund

Gibbs faseregel, $N = K - F + 2$, sammenkæder antallet af frihedsgrader N i systemet, antallet af faser F og antallet af komponenter K. Gibbs faseregel giver nogle begrænsninger for hvad vi kan forvente at se. Vi kan for eksempel ikke forvente at se et stadigt tykkere væskelag flyde på krystallen og vi vil ikke kunne forvente at se et lag af en tredie fase dannes i kontaktzonen mellem væske og fast stof. Derimod siger Gibbs faseregel intet om egenskaberne i den faste fase eller i smelten. Egenskaberne kan tænkes at variere kontinuert, så det faste stof og smelten i kontaktzonen har noget andre egenskaber, end man finder langt fra kontaktzonen.

For metaller er der altid en volumenændring ved smeltningen. En volumenforøgelse betyder, at der ved smelteprocessen må ske en vandring af atomer fra det indre af materialet mod overfladen. For at vende tilbage til spørgsmålet, om smeltning er et simpelt fænomen, så betyder volumenændringen, at overfladen kan have en vigtig rolle i smeltningen, og at vi må forvente, at forholdene i de yderste atomlag kan være ganske komplicerede.

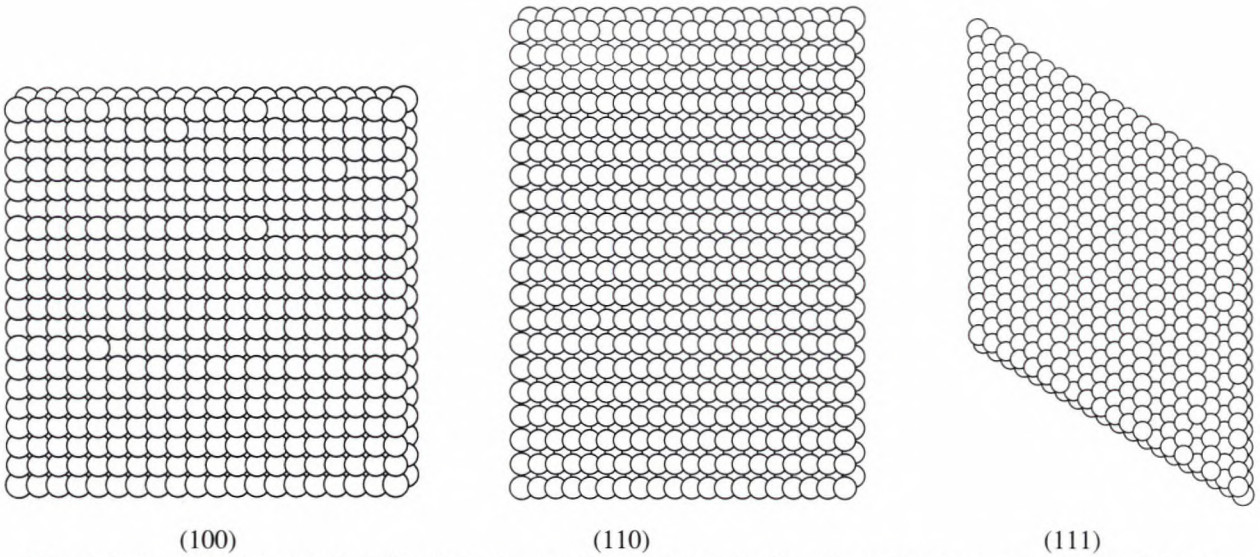
I fast tilstand er metallerne krystallinske og atomerne sidder ordnet i et gitter. Tænker vi os en overflade dannet ved at skære krystallen igennem, kan vi få forskellige strukturer frem ved at ændre snittets retning. Figur 1 viser tre overflader, der kan fremkomme når en krystal af aluminium skæres igennem. Blandt disse overflader er (111) tætpakket, mens (110) er åben. Som regel er de tætpakkede overflader langt mere stabile end de åbne overflader.

I væsker er atomerne ikke ordnet og overfladen af en væske vil vise en betydelig uorden.

Eksperimentelle studier af overfladesmeltning

I de seneste år er det blevet muligt at studere de yderste atomlag på en metaloverflade ved høje temperaturer blandt andet ved ionspredning. Princippet i denne teknik er at en stråle af protoner skydes ind mod krystallen i en retning, hvor krystallen har høj symmetri. Protonerne vil så se atomkernerne som lange rækker. Hvis temperaturen er lav vil protonerne enten ramme det første atom i rækken eller fortsætte dybt ind i krystallen. Hvis krystallen er uordnet, slingrer rækkerne lidt, og protonen kan dybt inde i krystallen komme så tæt på en kerne, at den bøjes tilbage mod overfladen. Man kan derfor ikke bare se det yderste atom i hver række, men også skimte atomer dybt inde i krystallen. I ionspredningsforsøg måler man derfor ofte uorden i enheder af *atomer pr række*, se figur 2.

Detaillerede undersøgelser af overfladens egenskaber ved høj temperatur med ionspredning er blandt andet gennemført for Pb og Al. Disse forsøg viser, at de mere åbne overflader uordner allerede under smeltepunktet. Da uordningen forekommer lige under smeltepunktet kaldes denne form for uorden "overfladesmeltning". Undersøgelser af egenskaberne af den uordnede overflade har blandt andet vist at mobiliteten af atomerne er meget stor og at overfladesmeltningen kan forhindres af urenheder.



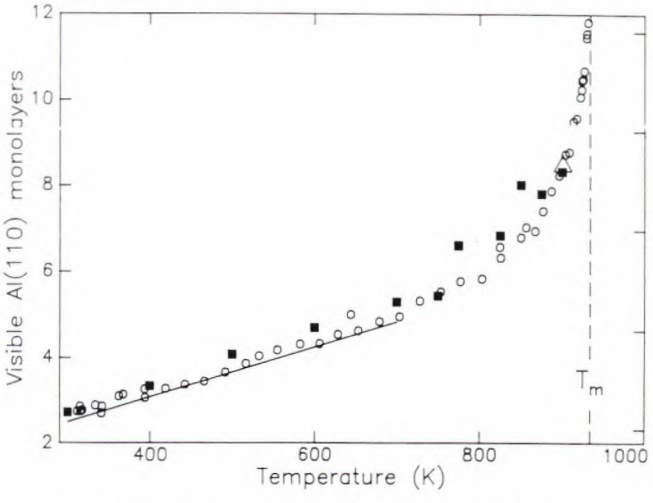
Figur 1. Ved at skære en krystal i forskellige vinkler kan man få overflader, der har forskellig struktur. Tegningerne viser overflader af et fcc-metal for eksempel Cu eller Al. (110) overfladen er åben, mens (111) overfladen er tætpakket.

Beregning af atomare vekselvirkninger

Vekselvirkningen mellem atomer i en metaloverflade kan i princippet beregnes fra den kvantemekaniske Schrödingerligning. Ved regninger, hvor man laver få og gode approximationer, kan vekselvirkningerne beregnes meget præcist, men regningerne er meget store og kræver lang tid selv for en supercomputer. Sådanne regninger har imidlertid medført, at man har fået en meget detailleret forståelse af, hvordan vekselvirkningerne opfører sig, og man har derfor kunnet formulere approximative beregningsmetoder, som giver gode resultater med et meget mindre regnearbejde. *Effektiv medium teori* er et eksempel på en sådan beregningsmetode. *Effektiv medium teori* udmærker sig - ud over at fungere godt for metaller - ved at være baseret på et antal veldefinerede approximationer. Dette tillader at alle nødvendige parametre kan beregnes. Ved sammenligning med eksperimenter er vi altså i den meget behagelige situation, at vi sammenligner rent eksperimentelle resultater med rent beregnede resultater.

Computer simuleringer

Udviklingen af gode approximative metoder har medført, at man kan forsøge at besvare spørgsmål om metallers smeltning på en anden måde end ved at studere krystaller eksperimentelt. Hvis vi sætter atomerne i et gitter, kan vi beregne kraften, der virker på det enkelte atom og dermed beregne, hvordan systemet vil udvikle sig i tiden. Da vi ikke bare skal beregne energien en enkelt gang, men regner kræfterne ud igen og igen, efterhånden som atomerne flytter sig, bliver regnearbejdet igen temmeligt stort. Det umiddelbare resultat af en sådan simulering er en tabel, som indeholder atomernes positioner som funktion af tiden. Vi kan bruge disse data på flere måder.

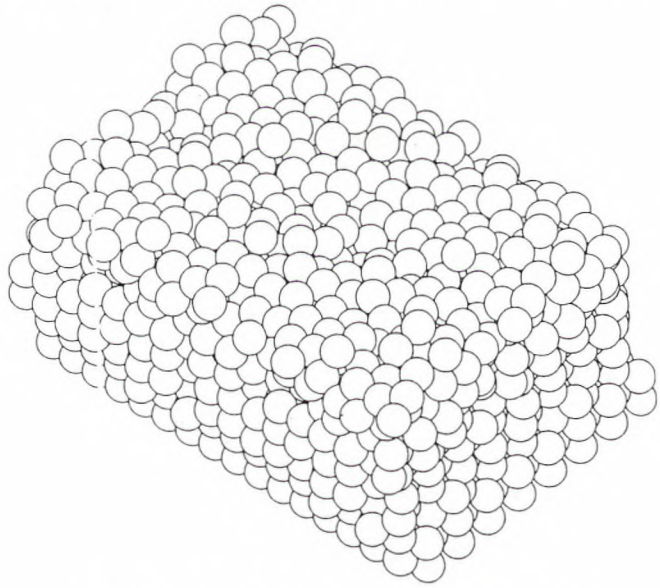


Figur 2. Antallet af synlige atomer pr række i et ionspredningseksperiment for Al(110). Kvadraterne viser resultater fundet ved simulering, cirklerne er målte værdier (A. W. Denier van der Gon, FOM, Amsterdam).

En mulighed er at simulere ionspredningseksperimentet. Det vil sige at vi nu i stedet for at skyde protoner mod en virkelig krystal, beregner resultatet som vi ville få, hvis vi brugte de atomare positioner, som vi har fundet ved simuleringen. Sammenligningen mellem et eksperimentelt ionspredningsforsøg på Al og en detaljeret simulering er vist på figur 2. Sammenligningen viser, at vi i det mindste for simple metaller, kan starte med en beskrivelse af atomernes vekselvirkning, bruge denne beskrivelse i en simulering af overfladens egenskaber ved høj temperatur og forvente en god overensstemmelse med eksperimenter. Dette bestyrker vores tro på, at vi har nået en god forståelse af hvad der foregår, og det giver os mod til at beregne andre data, hvor vi ikke på forhånd har et eksperiment til at fortælle os om vi får det rigtige resultat.

Kan overfladesmeltning forstås ...

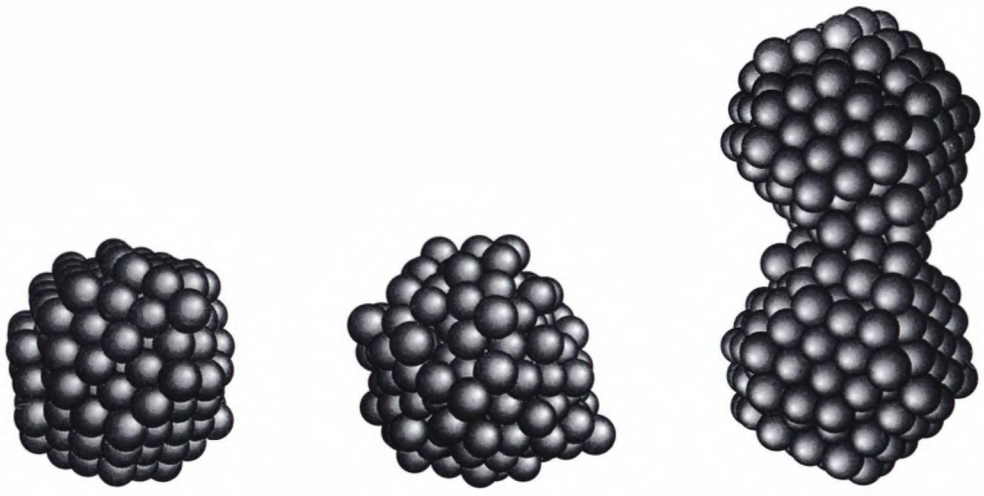
Et spørgsmål, som vi selvfølgelig har stor lyst til at stille, er *Hvordan ser overfladesmeltning egentligt ud?* Her kan vi bruge resultaterne fra simuleringerne til at give et svar ved at lave tegnefilm af resultaterne.



Figur 3. Et øjebliksbillede af en Al(110) overflade ved en temperatur, hvor den er overfladesmeltet. De ydre atomlag er uordnede. Uordningnen skyldes at atomer har forladt det oprindelige overfladelag og er begyndt at danne et nyt lag.

Figur 3 viser et billede af en metaloverflade, der er overfladesmeltet. Det er tydeligt at overfladesmeltning hænger sammen med at metalatomer har forladt det oprindelige overfladelag og er begyndt at danne et nyt lag. Dette forklarer umiddelbart, hvorfor man kun ser overfladesmeltning på de mere åbne overflader. På de åbne overflader kræver det væsentligt mindre energi at flytte atomer på denne måde end på tætpakkede overflader. Simuleringerne viser altså, at overflader kan uordne, når temperaturen nærmer sig smeltepunktet. Simuleringerne viser også hvad mekanismen i uordningen er, og forklarer dermed, hvorfor man kun ser overfladesmeltning på de mere åbne overflader.

På samme måde som man har en vidt forskellig tendens til uordning på forskellige overflader af det samme metal, har man varierende tendens til uorden i nærheden af steps



A B C

Figur 4. Billeder af en krystal med 256 atomer ved lav temperatur (A) og høj temperatur (B). Opvarmningen medfører uorden, der især forekommer langs kanterne, dette giver krystallen en mere afrundet form. Hvis to varme krystaller rører hinanden, vil det medføre at de mere stabile flader vokser og at krystallerne sinterer sammen (C) (Lars B. Hansen, LTF, DTH).

afhængigt af steppets retning, som omtalt i Flemming Besenbachers artikel side 4 i dette nummer af KVANT.

Den uordnede overflade i figur 3 ligner en væskeoverflade; men Gibbs faseregel siger blandt andet, at smeltning ikke kan foregå ved, at der under opvarmningen dannes et stadigt tykkere lag smelte oven på krystallen. Altså er den uordnede overflade ikke en væske og der kan ikke eksistere en grænse mellem det indre af krystallen og dens uordnede overflade. For at vende tilbage til spørgsmålet, om smeltning af metaller er så simpel at vi har et smeltepunkt med en krystallinsk tilstand under smeltepunktet og en væske over, så har vi fra studier af overfladesmeltning fundet at denne beskrivelse er korrekt. Men opførslen af krystallens overflade er som forventet ret kompliceret.

... og kan forståelsen anvendes

Ud over at bidrage til vores forståelse af, hvordan metaller smelter og overfladens betydning for smeltningens mekanisme, kan simuleringerne også anvendes i mere praktiske sammenhænge. Da åbne overflader er mindre stabile end tætpakkede overflader, vil små krystaller bestående af for eksempel 1000 atomer arrangere sig så deres overflade for det meste består af tætpakkede facetter, typisk (111) med nogle få (100)-facetter. Kanterne mellem facetterne er ikke særligt stabile og vil derfor let uordne ved forhøjet temperatur. Derfor vil krystallen antage mere og mere afrundede former efterhånden som temperaturen øges. Hvis flere små krystaller rører hinanden vil forskellen i stabilitet mellem forskellige overflader medføre en vandring af atomer fra åbne til tætpakkede overflader. Vi kan dermed få et indtryk af, hvorfor man kan sintre metalpulvere til kompakte emner uden at smelte materialet.

Resultaterne af studiet af overfladesmeltning er et eksempel på, at udvikligen af stadigt kraftigere computere og udviklingen af gode, approximative beregningsmetoder for vekselvirkningen mellem metalatomer har medført, at vi idag kan begynde at angribe enklere materialefysiske problemer, som for eksempel overfladesmeltning. Da udviklingen af såvel computere som beregningsmetoder fortsætter med rivende hast, er der ingen tvivl om at vi i løbet at få år vi se de første eksempler på, at mere komplicerede, praktiske materialefysiske problemer angribes med store beregninger.

Per Stoltze Civilingeniør (kemi) 1982. Lic.scient (fysik) 1986. Ansat hos Haldor Topsøe A/S 1982-87. Fondsansat ved laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole, som deltager i Center for Overfladereaktioner.