

## METALLISCHE GLAZEN: EEN NIEUWE MATERIAALKLASSE

F. J. A. den Broeder  
Philips' Natuurkundig Laboratorium Eindhoven

*Aanvankelijk beschouwd als een laboratoriumcuriositeit, lijken deze amorfe legeringen zich tot een technisch hoogwaardig materiaal te gaan ontwikkelen. Eenvoudig en economisch produceerbaar, vertonen zij een breed scala van ongewone eigenschappen, die op dit moment over een breed front worden onderzocht en tot een verscheidenheid van toepassingen kunnen leiden.*

*Dit artikel is eerder verschenen in het CHEMISCH WEEKBLAD juni 1976*

### Inleiding

Onder metallische glazen verstaat men legeringen die men in amorfe, vaste vorm kan verkrijgen door ze vanuit de gesmolten toestand zeer snel af te koelen.

De belangstelling voor hun, recentelijk gebleken, unieke eigenschappen en toepassingsmogelijkheden is zo sterk toegenomen dat men nu al kan spreken van een nieuwe materiaal-klasse.

In dit artikel wordt, na een beschouwing van de kinetische en thermodynamische achtergronden van de glasvorming, kort op de structuur en enkele fysische eigenschappen van metallische glazen ingegaan.

### Geschiedenis

Het waren voornamelijk Duwez en zijn medewerkers van het California Institute of Technology die in de jaren zestig metastabiele legeringen probeerden te bereiden door de gesmolten legering zeer snel af te koelen. Van hen is ook afkomstig de eerste melding van een zo gevormde amorfe  $Au_{75}Si_{25}$  legering (1).

Sindsdien zijn in een groot aantal andere systemen amorfe legeringen gerealiseerd; een recente samenvatting hiervan is gegeven door Takayama (5). Aanvankelijk vond de snelle afkoeling plaats door gesmolten druppels tegen een koude wand te spatten of op te vangen tussen twee op elkaar klapende platen.

Door vorm en grootte echter waren de verkregen preparaten vaak moeilijk hanteerbaar en ongeschikt voor onder andere mechanische beproevingen.

Deze beperkingen zijn onlangs opgeheven door een tweetal continue afschrikmethoden; bij de eerste wordt een straal gesmolten legering uit een gat onderin een smeltkroes tegen de binnenkant van een sneldraaiende koperen trommel gespoten (figuur 1) (2), bij de tweede wordt deze straal gemikt tussen twee snel tegengesteld-draaiende walsrollen (3).

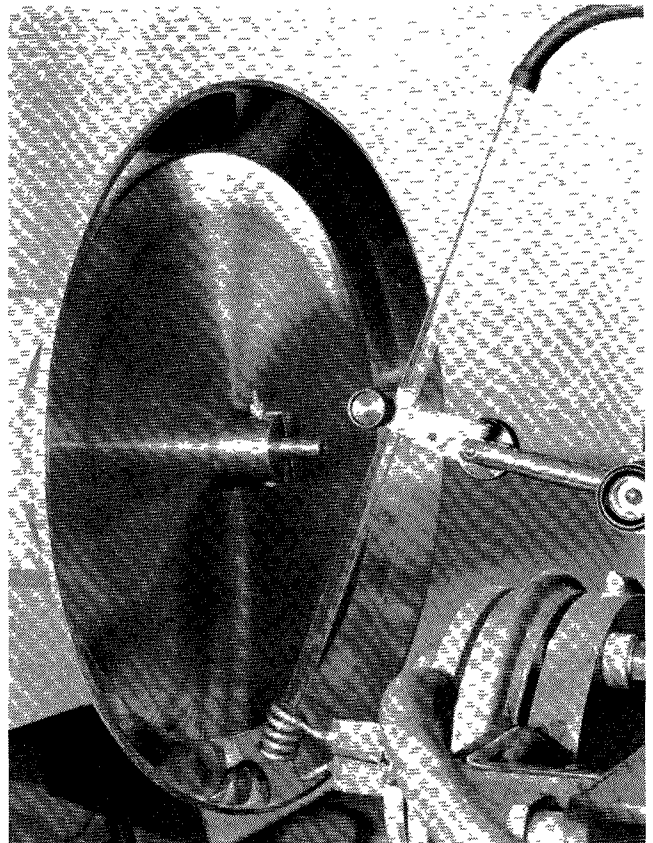
Met deze technieken kan momenteel met grote snelheid (tot 50 m/sec.) een uniforme band, 10-50  $\mu\text{m}$  dik en 0.5-3 mm breed, worden gemaakt, zodat zelfs de mogelijkheid van goedkope massaproductie aanwezig lijkt.

Deze vooruitgang heeft in belangrijke mate het onderzoek naar de eigenschappen van metallische glazen gestimuleerd.

### De verglazing

De kristallisatie, die normaal bij het afkoelen van een metallische smelt optreedt, verloopt via de vorming van kristallijne kiemen en de groei hiervan door diffusie.

Voor de kiemvorming is een verlaging van de temperatuur beneden het evenwichtssmeltpunt (onderkoeling) nodig. Weliswaar neemt hierbij de drijvende kracht voor kristallisatie toe, maar met verdere onderkoeling wordt diffusiesnelheid snel geringer.



*Figuur 1 Bereiding van metallische glazen in het Philips Natuurkundig Laboratorium. Nadat de legering onderin de schuinstaande kwartsglazenbuis door H.F.-verhitting tot smelten is gebracht, wordt deze met gasoverdruk uit een kleine opening onderin de buis tegen de rand van de snel draaiende (2800 t/min) metalen schotel gespoten.*

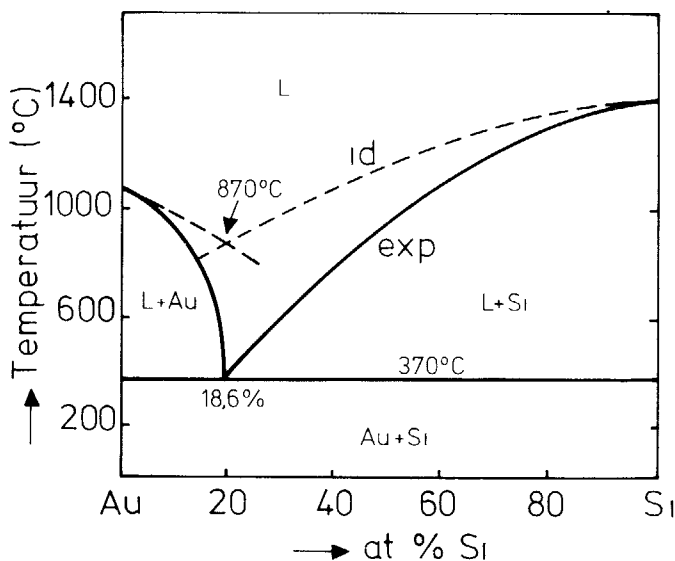
Dit gaat gepaard met een stijging van de viscositeit, die bij sterke onderkoeling zo groot kan worden dat beneden de zogenaamde glastemperatuur de smelt vast is geworden.

Wanneer men dus kans ziet de smelt tot beneden deze glastemperatuur af te koelen, voordat de kristallisatie merkbaar is begonnen, heeft men een glas verkregen, waarin de wanordelijke, amorfie structuur van de smelt is ingevroren.

Om zuivere metalen te doen 'verglazen' zijn zeer hoge afkoelsnelheden vereist, die nauwelijks of niet realiseerbaar zijn. Door echter edelmetalen of overgangsmetalen te legeren met één of meer metalloïden met hoge valentie, zoals B, S, Si, Ge of P, tot een gehalte van ongeveer 20 at % (ver boven de oplosbaarheidsgrens in het kristallijne metaal), blijkt een praktisch haalbare afkoelsnelheid van  $10^5$ - $10^6$  °C/sec wel voldoende. Bekende metallische glazen van dit type zijn  $Pd_{80}Si_{20}$ ,  $Ni_{80}P_{20}$ ,  $Fe_{80}P_{14}C_6$ .

Een reden voor het relatief gemakkelijk verglazen van deze legeringen vindt men bij beschouwing van de binaire fase-diagrammen. Hierin treft men bij genoemde samenstelling vaak een extreem diep eutecticum aan (figuur 2).

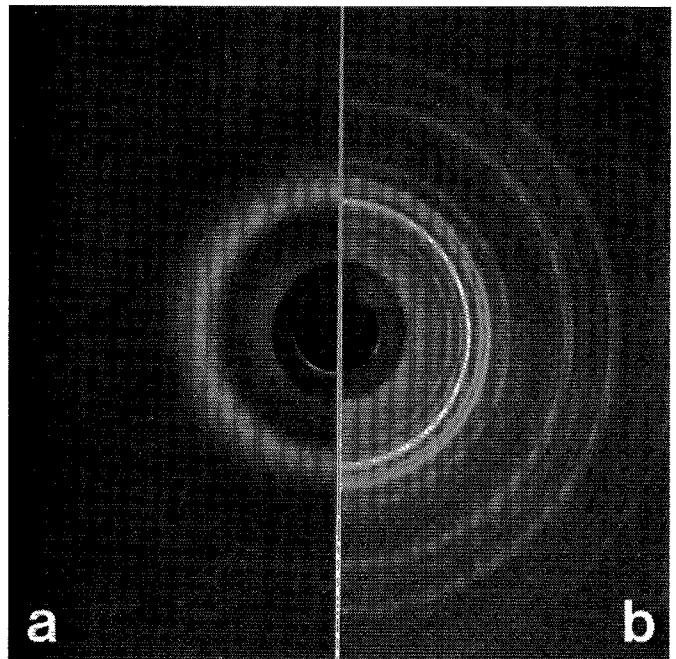
Kennelijk wordt in dit soort systemen de vloeibare fase door een affiniteit tussen beide componenten gestabiliseerd. Dit leidt ertoe dat enerzijds de drijvende kracht voor omtrenting (die in deze systemen moet optreden bij kristallisatie) betrekkelijk laag is, terwijl anderzijds de glastemperatuur niet ver beneden het smeltpunt ligt, zodat het tussengelegen temperatuurtraject in korte tijd kan worden gepasseerd.



Figuur 2. Het systeem Au-Si, waarin alléén stabiele legeringen in de vloeibare fase (L) voorkomen, is een bekend voorbeeld van een systeem waarin het eutecticum bij veel lagere temperatuur ligt dan men op grond van ideale menging (geen warmte-effect) zou verwachten.

De aard van de chemische interactie tussen metaal en metalloïd is nog niet goed bekend, maar is mogelijk dezelfde als die in naburige kristallijne verbindingen, zoals  $Pd_3Si$ ,  $Ni_2P$ .

Veelal blijkt dat stabiliteit van de glastoestand nog toe te nemen door vermeerdering van het aantal metaal- en/of metalloïdcomponenten. Hoe groter dit aantal des te moeilijker hun scheiding bij de omtrenting in de meerdere kristallijne fasen. Een ander veel zeldzamer type metallische glazen wordt gevormd door binaire combinaties van overgangsmetalen, die relatief veel verschillen in electronegativiteit en atoomdiameter, bijvoorbeeld  $Ni_{60}Nb_{40}$ ,  $Cu_{60}Zr_{40}$ . Ok hier ligt het smeltpunt bij relatief lage temperatuur, maar er komen naast genoemde samenstelling intermetallische verbindingen voor van vrij ingewikkelde kristalstructuur.



Figuur 3. Röntgendiffractie-opnamen van  $Pd_{80}Si_{20}$  na afschrikken van de smelt (a), gevolgd door verhitting bij 550 °C (b). Foto a toont enkele diffuse ringen, karakteristiek voor de homogene glastoestand, foto b een groot aantal scherpe ringen, afkomstig van een mengsel van kristallijn Pd en  $Pd_3Si$ .

#### De glasstructuur

De brede 'vloeistof'-ringen in een rontgen- (figuur 3a) of electronendiffractie-opname van een metallisch glas wijzen weliswaar op het ontbreken van lange afstandsorde maar het is niet goed mogelijk hieruit een atomair structuurbeeld af te leiden. Het is zelfs moeilijk vast te stellen of de structuur inderdaad amorf is, dan wel mikrokristallijn met een kristal- lietgrootte van 15-20Å.

Toch geeft men de voorkeur aan de opvatting dat een metallisch glas bestaat uit een continu onregelmatig netwerk - weliswaar met geringe korte afstandsorde van chemische aard - maar zonder interne grenzen.

Een aantrekkelijk structuurmodel voor de metalloïdhoudende metallische glazen is voorgesteld door Polk (4), die daarbij gebruik maakte van de zogenaamde Bernal-structuur voor een één-atomige vloeistof. Dit is een onregelmatige pakking van harde bollen die bij comprimeren overgaat in de D.R.P. (dense random packing)-structuur met een dichtheid van 86% ten opzichte van de dichtst gestapelde kristallijne pakking.

Naast voornamelijk kleine tetraëdisch omringde holten, bevat de D.R.P.-structuur verschillende typen grotere holten, zoals prisma's, anti-prisma's, octaëders etc. Statistisch komt nu op 4 bollen één zo'n grote holte voor.

Polk stelt nu voor dat deze grote holten tussen de 'harde' edel- of overgangsmetaal-atomen gevuld zijn met de 'zachtere' metalloïdatomen. Hiermede verklaart hij de veel voorkomende 80-20 samenstelling en de relatief hoge dichtheid der metallische glazen die slechts 1 à 2% minder is dan in kristallijne toestand.

De atoomdiameters der metalloïden zijn wel iets te groot voor de beschikbare holten, maar een betere passing is mogelijk door een geringe electronenoverdracht van metalloïd naar metaal. Zo blijkt bijvoorbeeld in amorf  $Pd_{80}Si_{20}$  het volume van een Si-atoom duidelijk kleiner te zijn dan dat in zuiver silicium. De reeds genoemde interactie tussen metaal en metalloïd komt hier dus weer naar voren.

**Verrassende eigenschappen**

De metallische glazen paren een grote elastische stijfheid aan een uitzonderlijk hoge sterkte (soms meer dan 300 kg/mm<sup>2</sup>) en hardheid. Vergeleken met silicaatglazen zijn zij opvallend ductiel. Afhankelijk van de wijze van belasting kan de plastische vervorming 2-50% bedragen.

Mikroskopisch blijkt de deformatie verrassenderwijs heterogeen langs glijbanden plaats te vinden, wat resulteert in tredvorming aan het oppervlak, analoog aan metaal-éénkristallen! Relevant is daarom de vraag of dislocaties, die in metaalkristallen voor de plastische vervorming verantwoordelijk zijn, ook in metallische glazen voorkomen (7,8). Spectaculair is ook het breukmechanisme (figuur 4).

Mogelijke mechanische toepassingen zijn als verenmateriaal, als snijgereedschap, of in versterkte composieten zoals in autobanden, vliegwielen etc. Opmerkelijk is ook dat ijzerhoudende glazen niet roesten, terwijl Cr-Fe houdende glazen beter tegen corrosie bestand zijn dan roestvrijstaal.

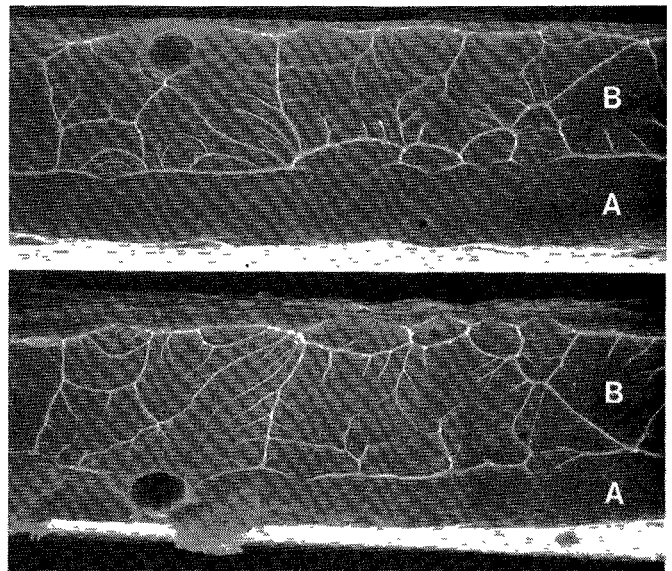
Het metallische karakter van de glazen maakt dat ze goede elektrische geleiders zijn. Door de wanordelijke structuur is echter hun soortelijke weerstand ruim driemaal zo hoog als van een zelfde materiaal in kristallijne toestand en veel minder temperatuurafhankelijk.

De metallische glazen die Fe, Co of Ni bevatten zijn ferromagnetisch met een Curie-temperatuur die lager is dan die van de zuivere ferromagnetische metalen. Door de wanordelijke structuur zijn ze isotroop en daardoor magnetisch zeer zacht. De verliezen (hysterese) worden hier voornamelijk via de magnetostrictie door inwendige spanningen bepaald. Het is echter reeds mogelijk gebleken door temperen of door geschikte samenstellingskeuze de rol van de magnetostrictie uit te schakelen, zodat eigenschappen vergelijkbaar met die van de bekende zacht-magnetische Ni-Fe legeringen werden gerealiseerd.

In sommige metallische glazen planten geluidsgolven zich met bijzonder geringe verliezen voort, waardoor toepassingen als vertragingslijnen of akoestische filters mogelijk zijn.

Een belangrijk nadeel blijft natuurlijk dat alle metallische glazen metastabiel zijn en bij opwarmen kristalliseren. Dit vindt plaats bij een temperatuur (150-450 °C, die ruwweg de helft van de absolute eutectische smeltemperatuur bedraagt. Hierbij treedt ook ontmenging in twee of meerfasen op (Figuur 3b).

Deze overgang gaat gepaard met duidelijke veranderingen in eigenschappen; de materialen worden bros, de elektrische



**Figuur 4.** *Corresponderende breukvlakken van een Pe<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>-glas. Afglijding over zone A is gevolgd door breuk over zone B. De hierin voorkomende rivierpatronen zijn het gevolg van een instabiliteit van een vloeistoffilm, die door negatieve druk ontstaat: vergroting 1250x*

weerstand daalt, terwijl de magnetische coërcitiefkracht sterk kan toenemen. Uit een studie van deze ontmengingskristallisatie kunnen echter nieuwe composieten met interessante anisotrope eigenschappen worden gevonden.

1. W. Klement, R. H. Willems, P. Duwez, *Nature* 187, 869 (1960)
2. R. Pond, R. Maddin, *Trans. A.I.M.E.* 245, 2475 (1969).
3. H. S. Chen, C. E. Miller, *Rev. Sci. Instr.* 41, 1237 (1970).
4. D. E. Polk, *Acta Met.* 20, 485 (1972).
5. S. Takayama, *Amorphous structures and their formation and stability*, *J. Mat. Sc.* 11, 164 (1976)
6. C. V. Gokularatham, *Structure of metallic glasses*. *J. Mat. Sc.* 9, 673 (1974).
7. J. Gilman, *Mechanical Behaviour of metallic glasses*, *J. Appl. Phys.* 46, (1975).
8. C. A. Pampillo, *Flow and fracture in amorphous alloys*, *J. Mat. Sc.* 10, 1194 (1975).



Sectie-nieuws

Glastechniek

**SYMPOSIUM 1978**

Op vrijdag 21 april a.s. organiseert de Stichting Glastechniek wederom een symposium. De organisatie gebeurt in samenwerking met de Sectie Glastechniek van de vereniging 'Mikron'.

Het symposium wordt gehouden aan de Universiteit van Nijmegen bij de faculteit Wis- en Natuurkunde aan het Toernooiveld aldaar.

Het programma omvat de volgende onderwerpen c.q. lezingen:

'Extrusie van glas', het vormen van glas door middel van extrusie, door de heer J. C. Hendriks, T.H. Eindhoven.

'Presentatie Sectie Glastechniek', wat zijn de doelstellingen van de Sectie Glastechniek en wat betekent zij voor de glas-technicus in Nederland.

Door Dr. B. Knook, Kamerlingh Onnes Laboratorium der

R.U., Leiden.

'Thermokoppels', de fabricage van thermokoppels, door de heer W. J. Stam, E.C.N. Petten.

'Conisch honen', honen met gebonden diamantkorrels, door de heer H. Vos.

De kosten voor deelname, lunch, aperitief, koffie, thee e.d. bedragen totaal f 25,—.

Aanmelden kan geschieden, voor 14 april, door storting of overschrijving op gironummer: 663341 t.n.v. Glastechnische Mededelingen te Leiden of bij de Algemene Bank Nederland op nr. 56-66-33-256 eveneens t.n.v. Glastechnische Mededelingen.

Na aanmelding zullen U tijdig het programma en een plattegrond van Nijmegen worden toegezonden.