

Eigenschaften von metallischem Glas

Friedhelm Richter / Winkhauser Talweg 180

45473 Mülheim a. d. Ruhr

Schreckt man metallische Schmelzen hinreichend schnell ab, dann kann man verhindern, dass sich die Atome im festen Zustand nicht mehr kristallin ordnen, sondern dass im Wesentlichen die ungeordnete Struktur aus der Schmelze („Harte-Kugel-Packung“) erhalten bleibt. Die notwendige Abschreckung erfordert Abkühlgeschwindigkeiten von etwa 10^5 K/s, die sich durch schnelles Aufbringen der Schmelze mit etwa 15 bis 30 m/s auf eine rotierende Kupfertrommel erreichen lassen. Die Abmessungen des in Bandform erzeugten metallischen Glases („Metglas“) liegen bei 50 μm Dicke und 25 bis 30 mm Breite.

Um eine möglichst niedrige Schmelztemperatur zu erreichen, geht man vornehmlich von Systemen des Typs T-M, A-M und A-T aus (T = Übergangselement, A = Edelmetall, M = Metalloid). Die metallischen Gläser zeichnen sich durch fehlende Korngrenzen, durch nicht vorhandene Fernordnung und durch leicht angedeutete Nahordnung aus.

Hinsichtlich der Eigenschaften fallen ins Auge einmal die erhöhte Zugfestigkeit, dazu die hohe Streckgrenze, bei guter Duktilität. Nicht zu vergessen ist der hohe Korrosionswiderstand, der denjenigen von Cr-Stählen weit übertrifft.

Auf der Basis Fe, Co und Ni stellt sich ferromagnetische Ordnung ein. Ferro-magnetische Metgläser sind als weichmagnetisch einzuordnen. Man findet eine hohe Anfangspermeabilität, eine niedrige Koerzitivfeldstärke und geringe Ummagnetisierungsverluste. Wegen der kurzen freien Weglänge ist der elektrische Widerstand ρ um den Faktor 2 bis 3 erhöht im Vergleich zum kristallinen Zustand. Die Temperaturabhängigkeit weicht völlig von dem Verhalten kristalliner Werkstoffe ab. Es werden hierbei Temperaturkoeffizienten über weite Temperaturbereiche von $\Delta\rho/\Delta T \approx 0$ und sogar $\Delta\rho/\Delta T < 0$ beobachtet.

Die Messung des elektrischen Widerstands bietet sich an, um Aussagen über die Anordnung der Atome zu gewinnen. Zum Einsatz kam das sogenannte Verfahren nach „Van-der-Pauw“, das es erlaubt, an dünnen Proben den spezifischen elektrischen Widerstand zu messen. Die Messungen an einer Folie aus $\text{Fe}_{41,3}\text{Ni}_{40,3}\text{B}_{18,3}$ ergab einen Widerstandswert bei Raumtemperatur von $\rho = 1,5 \dots 1,6 \mu\Omega \cdot \text{m}$. Die Dichte von $7,7 \text{ Mg/m}^3$ weist auf ein deutliches Fehlstellenvolumen hin. Aus dem Verlauf der Aufheizkurve des elektrischen Widerstandes lässt sich die Glastemperatur zu $390 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmen. Nach dem Abkühlen von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ stellt sich ein Widerstandswert im nunmehr kristallinen Zustand von $0,43 \mu\Omega \cdot \text{m}$ ein.

Bezüglich der Anwendung von metallischen Gläsern wird auf verlustarme Transformatorbleche, auf magnetische Abschirmungen und Faserverstärkung in Reifenkautschuk hingewiesen. Weiterhin sollen Metgläser bei der Herstellung von Widerstandsthermometern verwendet werden. Es ist auch daran gedacht, wegen des hohen elektrischen Widerstands Metglas als Heizleiter einzusetzen.

Eigenschaften von metallischen Gläsern

(„METGLAS“)

F. Richter

Arbeitskreis Thermophysik

Freiberg, 6. März 2008

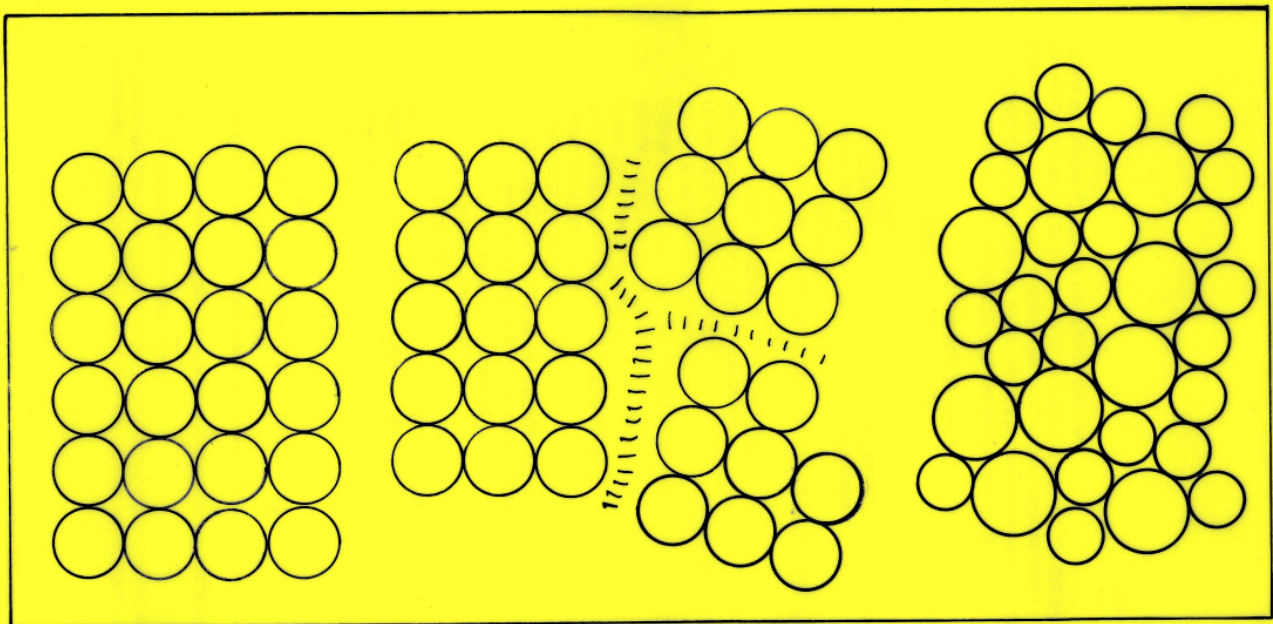


Bild 2: Atomare Anordnung in metallischen Gläsern

T-M	T : Übergangselement (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni) M: Metalloid (B, C, Si, Ge, P) niedrige Schmelztemperaturen bei $T_{0,8}M_{0,2}$
A-M	A: Edelmetall (Au, Cu)
T_1-T_2	T_1, T_2 : Übergangselement
T-A	z. B. Zr-Cu
T-B	B: Nicht-Übergangselement
B_1-B_2	B_1, B_2 : Nicht-Übergangselemente

Bild 3: Chemische Zusammensetzung metallischer Gläser

Abkühlgeschwindigkeit	etwa 10^5 K/s
Substrat	schnell rotierende Cu-Trommel
Abmessungen / Dicke / Breite	$\leq 50 \mu\text{m}$ 25...30 mm
Fertigungsgeschwindigkeit	15...30 m/s

Bild 4: Herstellung metallischer Gläser

Struktur	„Harte-Kugel-Packung“
Korngrenzen	nicht ausgebildet
Fernordnung	nicht vorhanden
Nahordnung	in Ansätzen vorhanden
Isotropie	gut ausgebildet
Röntgenfeinstruktur	Maxima wie in Schmelzen
Glastemperatur T_G	$T_G = 0,5 \dots 0,65 T_S$ (Schmelztemperatur)
Kristallisationstemperatur T_K	$T_K \approx T_G + 20$ (300 ... 600 °C)

Bild 5: Struktur metallischer Gläser

Zugfestigkeit	im Vergleich zu normalen Metallen erhöht
Streckgrenze	$\sigma_{\text{Streck}} = 2400 \text{ N/mm}^2$ bei $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 4500 $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$ 1400 18/8-Cr-Ni-Stahl
Duktilität	trotz hoher Zugfestigkeit hohe Duktilität
Kaltwalzen	30 bis 50 % Verformung möglich
Strahlenschäden	durch Bestrahlung keine Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften
Korrosion	$\Delta d = 0,6 \text{ }\mu\text{m/Jahr}$ bei 8% Cr-Stahl 0,0 bei $\text{Fe}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$

Bild 6 : Eigenschaften metallischer Gläser

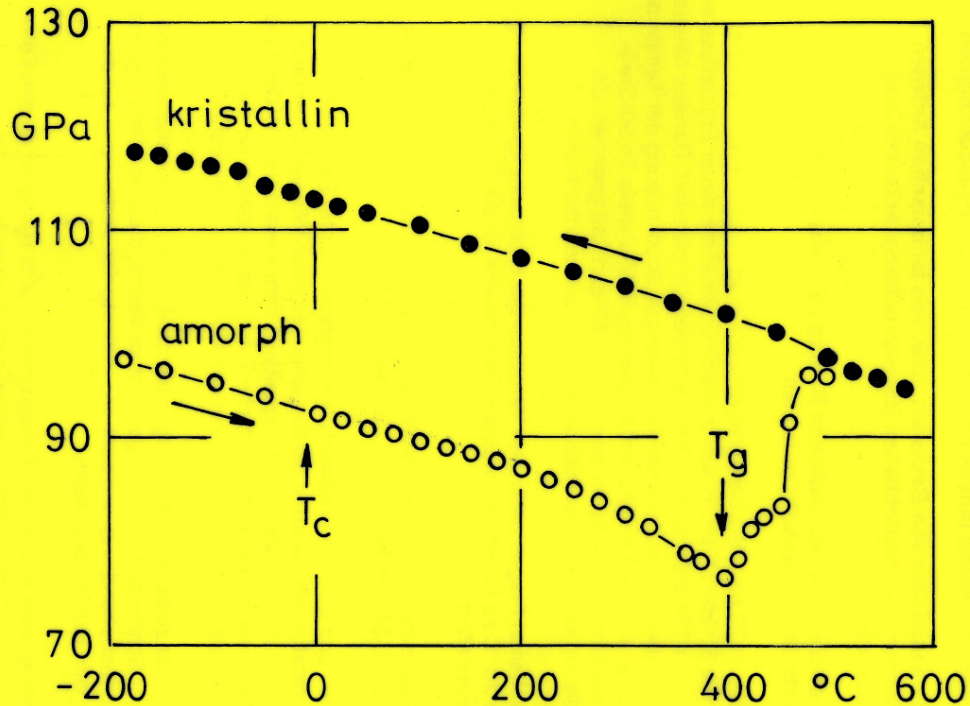
magnetische Eigenschaften, allgemein	Ferromagnetische Metgläser auf der Basis Fe, Ni, Co sind weichmagnetisch
magnetisches Moment	im Wesentlichen unverändert
Koerzitivfeldstärke	klein (0,003 bis 0,1 A/cm)
Maximalpermeabilität	$\mu_{\max} \approx 3 \cdot 10^5$
spez. Sättigungsmagnetisierung	$B_S \approx 20.000$ G (Elektroblech) 16.000 (Metglas auf Fe-Basis)
Ummagnetisierungsverluste	niedrig / z. B. $N < 0,1$ W/kg bei 1 kHz, 1000 G
typische Magnetwerkstoffe	$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ $Fe_{80}(Si, B, C)_{20}$

Bild 7: Physikalische Eigenschaften metallischer Gläser I.

elektrischer Widerstand	bei Metgläsern stark erhöht, z. B. $> 1 \mu\Omega \cdot m$
freie Weglänge	in der Größe des Gitterparameters, rd. 10 nm bei kristallinen Metallen
Temperaturabhängigkeit	bei tiefen Temperaturen kein T^5 -Gesetz / zwischen 4,2 bis 300 °K $\Delta\rho/\rho \approx$ einige % / man findet $\Delta\rho/\Delta T \approx 0$ oder sogar $\Delta\rho/\Delta T < 0$
Supraleitfähigkeit	Bei bestimmten Legierungen wird im amorphen Zustand Supraleitfähigkeit beobachtet. $T_C = 9$ K bei $Mo_{80}P_{10}B_{10}$ / Manche Metgläser erweisen sich als Hochfeld-Supraleiter

Bild 8: Physikalische Eigenschaften metallischer Gläser II.

E

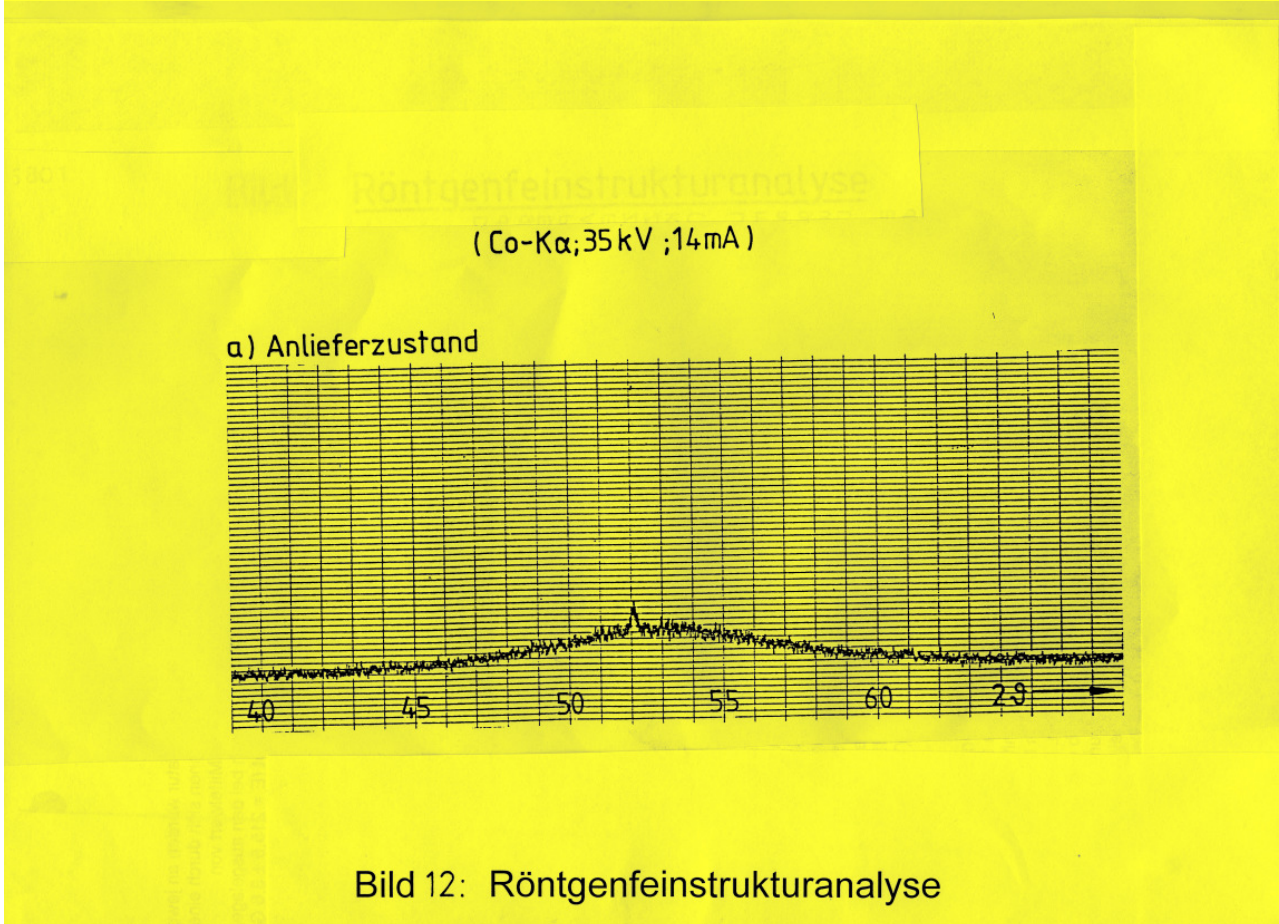
G. Hausch,
E. TörökBild 9: Elastizitätsmodul von $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$

Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> ◆ geringer experimenteller Aufwand / zeitlicher Aufwand gering / hohe Auflösung / finanzieller Aufwand überschaubar
Aufgabenstellung I.	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Messung einer wichtigen elektronischen Eigenschaft ◆ Aussagen über die Konfiguration der Leitungselektronen (Fermi-Fläche)
Aufgabenstellung II.	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Ermittlung der <u>Wärmeleitfähigkeit</u> unter Verwendung eines angepassten Gesetzes nach Wiedemann-Franz-Lorenz
Aufgabenstellung III.	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Verfolgung metallkundlicher Vorgänge (Ausscheidungen, Phasenänderungen, Änderung der Gitterstruktur ...)

Bild 10: Messung des elektrischen Widerstandes

Zusammensetzung	$\text{Fe}_{41,3}\text{Ni}_{40,3}\text{B}_{18,3}$
Proben-Abmessungen	Dicke: 20 ... 40 μm / Breite: 17 mm
Röntgenbeugung <i>nach 1/2 h 600 °C, Ofen</i>	1 Reflex bei $2\theta = 52$ Grad (100 % Reflex von k.f.z. Metallen) typische Linien von $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ / dazu Linien von Ni_3B und $(\text{Fe,Ni})_3\text{B}$
Dichte ($m = 0,8$ g)	$d = 7,7 \text{ Mg/m}^3$
Sättigungsmagnetisierung	$s = 132 \text{ G}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ (139 nach 1 h 700 °C, Ofen)
Koerzitivfeldstärke	$H_c = 0,22 \text{ A/cm}$

Bild 11: Untersuchungen an dem Metglas $\text{Fe}_{41,3}\text{Ni}_{40,3}\text{B}_{18,3}$



c) 1/2 h 600 °C / Ofen

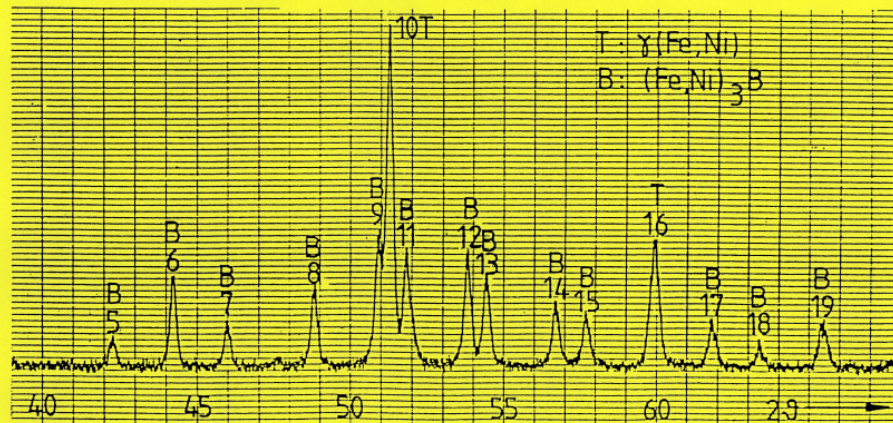


Bild 13: Röntgenfeinstrukturanalyse Forts.

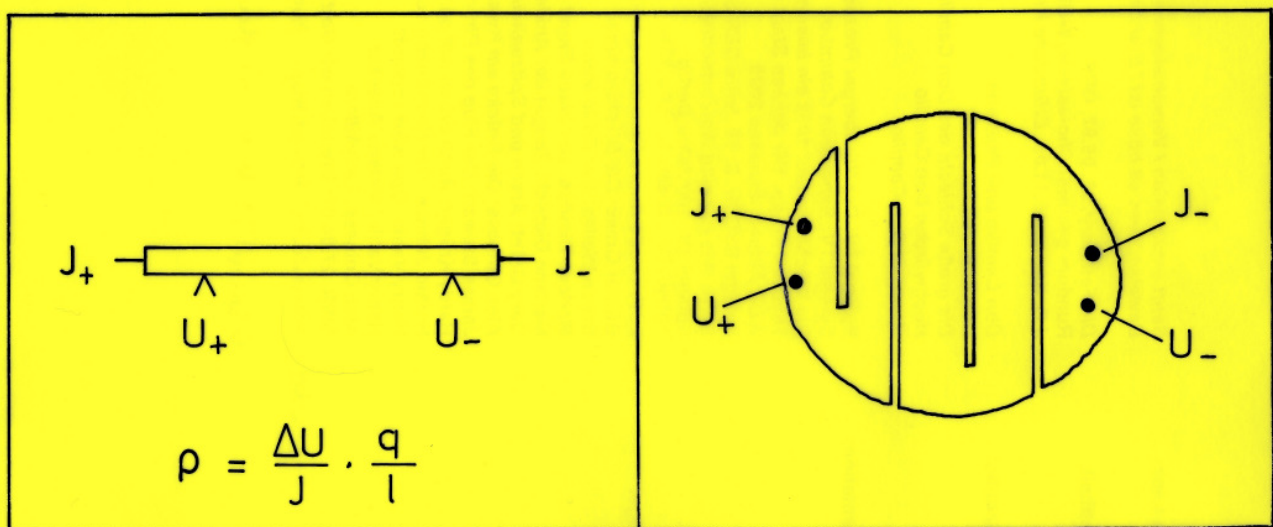
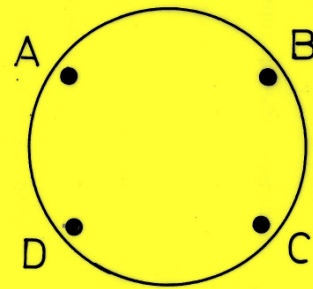
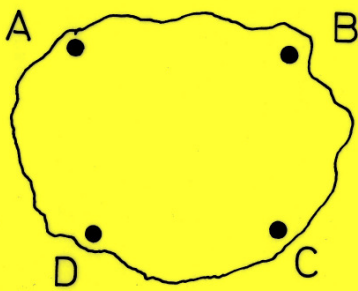


Bild 14: Messung des elektrischen Widerstands



$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{2 \cdot \ln 2} \{R_1 + R_2\} f(R_1, R_2)$$

Bild 15: Van - der - Pauw - Methode

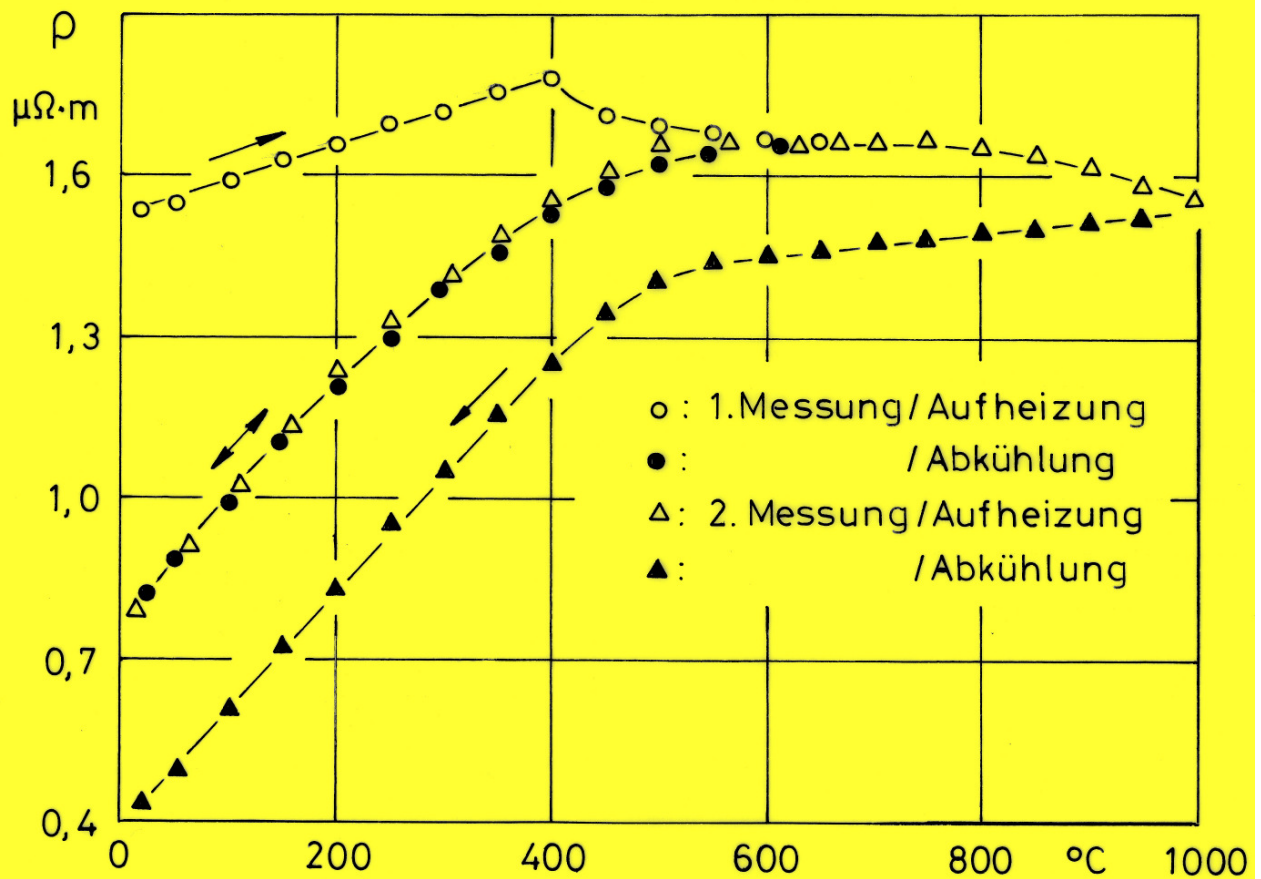


Bild 16: Spezifischer elektrischer Widerstand von $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$

Zusammensetzung	$\text{Fe}_{41,3}\text{Ni}_{40,3}\text{B}_{18,3}$
Widerstand bei 20 °C	$\rho(20) = 1,5 \dots 1,6 \mu\Omega\cdot\text{m}$
Aufheizkurve bis 1000 °C Kristallisationstemperatur	zwischen 400 und 1000 °C: $d\rho/dT \approx 0$ $T_K = 390 \text{ °C}$
Abkühlung von 1000 °C	$\rho(20) = 0,43 \mu\Omega\cdot\text{m}$ (27 % Abnahme)

Bild 17: Ergebnisse aus den Widerstandsmessungen an dem Metglas $\text{Fe}_{41,3}\text{Ni}_{40,3}\text{B}_{18,3}$

◆ Verlustarme Transformatorenbleche
◆ Magnetische Abschirmungen
◆ Faserverstärkung von Reifenkautschuk
◆ Widerstandsthermometer
◆ Heizleiter
◆ Rasierklingen
◆ Harte Supraleiter

Bild 18: Anwendungen von metallischen Gläsern