

Fachartikel für das Lasermagazin „Neue Werkstoffe“

Hanau, 14.04.2016

Wie Heraeus moderne Werkstoffe neu definiert

Autoren: A. Elsen, Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, M. Stolpe, Lehrstuhl metallische Werkstoffe, Universität des Saarlandes

Amorphe Metalle – sehr fest und gleichzeitig formbar

Gelingt es, Metallschmelzen ohne Kristallisation erstarren zu lassen, erhält man sogenannte metallische Gläser. Ein Werkstoff mit besonderen Eigenschaften: Sie sind hart wie Stahl, zugleich aber plastisch formbar und hoch elastisch wie Kunststoff. An der Universität des Saarlandes erforschen Werkstoffwissenschaftler diese Mehrkomponenten-Legierungen aus unterschiedlichen Metallen. Sie möchten eine neue Werkstoffklasse mit verbesserten Eigenschaften entwickeln. Für eine dieser Legierungen hat Heraeus New Businesses – eine Global Business Unit des Technologiekonzerns Heraeus – 2015 die Lizenz erworben. Die Herausforderung besteht darin, das Material oberhalb der Glastemperatur wie einen Kunststoff oder ein Glas zu verarbeiten – ohne dass eine Kristallisation stattfindet. Heraeus erweitert mit den amorphen Metallen sein Produktportfolio um ein weiteres interessantes Zukunftsfeld. Diese Werkstoffe sind für Hightech-Anwendungen geeignet. Sie sind schockabsorbierend und haben sehr gute Federeigenschaften – interessant für Membranen bei Einspritzdüsen oder als Lautsprecherkalotten. Im folgenden Beitrag wird das Thema metallische Gläser näher beleuchtet.

Metallische Gläser – Grundlagen: Glaszustand und Glasübergang

Anders als die umgangssprachliche Verwendung suggeriert, beschränkt sich die wissenschaftliche Bedeutung des Begriffes „Glas“ nicht auf opake, d.h. lichtdurchlässige Silikat- oder Oxidgläser, wie sie uns in Form von Vasen, Fenstergläsern, o.ä. alltäglich begegnen. Der Begriff „Glas“ im wissenschaftlichen Sinne entspricht vielmehr der Bezeichnung eines Strukturzustandes von Materie und ist zunächst einmal unabhängig von deren chemischer Zusammensetzung. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass viele andere im Alltag genutzte Materialien wie z.B. eine Vielzahl an Polymeren/Kunststoffen ebenfalls Gläser im wissenschaftlichen Sinne darstellen. Was aber kennzeichnet den Strukturzustand eines Glases? Die Beantwortung dieser Frage erfordert einen genaueren Blick auf den atomaren Aufbau von Stoffen oder Materialien.

In Flüssigkeiten liegen die Teilchen (Atome oder Moleküle) weitestgehend ungeordnet vor. Eine derartige Struktur bezeichnet man als amorph. Betrachtet man die Flüssigkeitsstruktur aus dem Blickwinkel eines speziellen Teilchens, so findet sich in dessen unmittelbarer Nachbarschaft (im Abstand einiger Teilchendurchmessern) zunächst zwar noch ein gewisser Grad an Ordnung man spricht von Nahordnung bzw. mittelreichweitiger Ordnung; entfernt man sich jedoch weiter, wird die Wahrscheinlichkeit ein weiteres Atom zu finden für alle Richtungen und Entfernungen nahezu gleich. Die Teilchen verteilen sich statistisch über den Raum. Man spricht von einer fehlenden Fernordnung. Kühlt man Flüssigkeiten unterhalb ihrer thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur ab, erstarren diese zu einem Festkörper. Dieser

Übergang des flüssigen in den festen Zustand geht gewöhnlich mit einer Umstrukturierung der Teilchen einher, welche mit einer abrupten Änderung im Volumen sowie einem starken Anstieg an Ordnung verbunden ist. Die vor-mals ungeordneten Teilchen der Flüssigkeit arrangieren sich neu und bilden eine geordnete 3-dimensionale Struktur aus. Diese folgen einem streng definierten periodischen Aufbau-prinzip (grob vergleichbar mit dem Kachelmuster in Bädern), weshalb sie im Fachjargon als Gitterstrukturen bezeichnet werden. Die periodische Wiederholung der lokalen Teilchenanordnung (Nahordnung) führt zu einer über weite Raumbereiche geordneten Struktur, der Fachmann spricht von Fernordnung. Ein derart aufgebauter Körper wird als Kristall bezeichnet. Einen aus Kristallen aufgebauten Festkörper nennt man kristallin. Der Übergang von der Flüssigkeit in den kristallinen Festkörper wird als Kristallisation bezeichnet. Aus obiger Betrachtung wird klar, dass die Neustrukturierung während der Kristallisation ein gewisses Maß an atomarer Beweglichkeit erfordert. Umgekehrt bedeutet dies, dass bei gegebener Beweglichkeit eine gewisse Zeit für die notwendigen Umlagerungsprozesse benötigt wird. Die atomare Beweglichkeit ist allgemein eine sehr stark von der Temperatur abhängige Größe. Zu niedrigeren Temperaturen hin nimmt diese extrem schnell ab. Kühlt man eine Flüssigkeit also ausreichend schnell, bleibt den Teilchen keine Zeit sich über weite Bereiche regelmäßig anzuordnen. Die Bildung von Kristallen (Kristallisation) wird folglich unter-bunden und die amorphe Struktur der Flüssigkeit bleibt erhalten. Im Verlauf der weiteren Abkühlung wird die Beweglichkeit der Teilchen schließlich derart gering, dass diese (innerhalb üblicher Betrachtungszeiträume) auf ihren Plätzen eingefroren werden. Das System verhält sich nun wie ein Festkörper, weist jedoch die Struktur einer Flüssigkeit auf. Man spricht von einem amorphen Festkörper oder Glas. Gläser werden aus diesem Grund oftmals auch als eingefrorene Flüssigkeiten bezeichnet. Den Temperaturbereich, bei dem das System einfriert, bezeichnet man als Glasübergang. Durch geeignete Prozessführung lässt sich dieser glasartige Zustand selbst für metallische Werkstoffe erzielen.

Geschichtliche Entwicklung: Vom Band zum Bulk

Seit ihrer Entdeckung vor etwa 50 Jahren am California Institute of Technology (CalTech) sind metallische Gläser (MG) Gegenstand umfangreicher Forschung. Im Laufe der Jahre gelang es, die Prozessierbarkeit und Eigenschaften dieser Materialklasse kontinuierlich zu verbessern. Waren die ersten MGs noch einfache, binäre (aus zwei Komponenten aufgebaute) Legierungen, deren Herstellung Abkühlraten im Bereich 10^6 Kelvin pro Sekunde (K/s) erforderten, lassen sich neuere, komplexere Legierungen bereits bei deutlich geringeren Abkühlraten im Bereich einiger Kelvin K/s in den Glas-zustand überführen. Dies hat erheblichen Einfluss auf die Prozessführung sowie die realisierbaren Bauteile.

Die Abkühlgeschwindigkeit ab der eine Kristallisation der Schmelze ausbleibt und die Schmelze als Glas erstarrt, wird als kritische Abkühlrate bezeichnet. Sie ist eine systemspezifische, stark von der Zusammensetzung der Schmelze abhängige Größe, welche zudem die maximalen erreichbaren Bauteildicken festlegt. Bedenkt man, dass die in der Schmelze gespeicherte Wärmeenergie ausreichend schnell genug durch das System abtransportiert werden muss, wird klar, dass sich aus Systemen mit hohen kritischen Abkühlraten lediglich geringe Bauteildicken fertigen lassen. Anfänglich wurden metallische Gläser daher meist nach dem Schmelzspinnverfahren (Englisch: melt spinning) hergestellt. Die Schmelze wird hierbei auf ein rotierendes Kupferrad abgestreift, und erstarrt glasartig in Form von dünnen Bändern bzw. Folien mit Dicken im Bereich einiger hundertstel bis zehntel Millimeter. Durch die Entwicklung neuerer komplexer Legierungen mit deutlich geringeren kritischen Abkühlraten können zunehmend andere Herstellungsverfahren genutzt werden. Heutige glasbildende metallische Legierungen lassen sich bereits durch Gießen in (gekühlte) Kupferkokillen in den Glaszustand überführen. Die realisierbaren Bauteildicken liegen dabei legierungsspezifisch im Bereich einiger Millimeter bis Zentimeter. Derartige Legierungen werden als metallische Massivgläser (MMG) (Englisch: Bulk Metallic Glasses, BMG) bezeichnet.

Heutzutage ist eine Vielzahl solcher Legierungssysteme bekannt. Ihre Unterteilung erfolgt gewöhnlich anhand der Zusammensetzung, wobei man das Legierungselement mit der höchsten Konzentration als Basiselement bezeichnet. Die bestehenden Systeme umfassen Edelmetall-basierte Legierungen wie bspw. Gold-, Platin, und Palladium-basierte MMGs, frühe Übergangsmetall-basierte Legierungen wie z.B. Titan- oder Zirkonium-basierte MMGs, späte Übergangsmetall-basierte Systeme auf Basis von Kupfer-, Nickel- oder Eisen, aber auch Systeme auf Basis von seltenen Erden, z.B. Neodym oder Terbium.

Potential und Eigenschaften metallischer Gläser

Allgemein gilt, dass die Eigenschaften von Werkstoffen neben ihrer chemischen Zusammensetzung maßgeblich durch ihren atomaren Aufbau bestimmt werden. Das Fehlen einer langreichweitig geordneten Gitterstruktur, wie sie für konventionelle kristalline metallische Werkstoffe typisch ist, hat direkte Konsequenzen auf eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften metallischer Gläser und resultiert in einer einzigartigen Eigenschaftskombination dieser Materialklasse.

Viele Eigenschaften kristalliner Materialien werden durch Störungen im atomaren Aufbau, sogenannte Gitterdefekte (Leerstellen, Versetzungen, Korngrenzen, Phasengrenzen, etc.) beeinflusst bzw. bestimmt. Dabei agieren derartige lokalen Störungen als Schwachstellen und führen zu einer Herabsetzung der Materialeigenschaften. Beispielsweise führt die Anwesenheit von Versetzungen und Korngrenzen dazu, dass sich das Material bereits bei Belastungen unterhalb des theoretischen Limits

plastisch verformt. Durch die Abwesenheit derartiger Defekte in metallischen Gläsern gelten folglich auch nicht mehr die dem kristallinen Gittergefüge anhaftenden Verformungsmechanismen (Versetzungsbewegung, mechanische Zwillingsbildung, Korngrenzengleiten, etc.). Als Konsequenz besitzen metallische Gläser Festigkeiten im Bereich mehrerer GPa (1 Gigapascal = 10^9 N/mm²) nahe dem theoretischen Limit und zeichnen sich durch eine hohe Härte aus. Beispielsweise zeigen Eisen-basierte metallische Gläser Festigkeiten von bis zu vier GPa bei Härtewerten um 1000 HV. Darüber hinaus erfolgt die plastische Verformung erst bei Dehnungen über 2 %. Im Vergleich dazu verformen sich kristalline, metallische Werkstoffe in der Regel bereits bei deutlichen geringeren Dehnungen (<0.5 %) irreversibel. Die Kombination aus hoher Streckgrenze bei hoher elastischer Dehnung resultiert zudem in einem hohen Speichervermögen an elastischer Energie. Gemeinsam mit der ebenfalls niedrigen inneren Dämpfung macht dies metallische Gläser zu einem optimalen Federwerkstoff. Die oftmals aufgestellte Behauptung, dass sich metallische Gläser grundsätzlich spröde verhalten, ist nur bedingt zutreffend. Tatsächlich weisen einige Legierungen Bruchzähigkeiten auf, welche im Bereich gängiger, kristalliner Strukturwerkstoffe liegen. Neben den hervorragenden mechanischen Eigenschaften metallischer Gläser ergeben sich aus dem Glaszustand überdies für metallische Werkstoffe einzigartige Prozessierungsmöglichkeiten. So lassen sich metallische Gläser bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen analog zu thermoplastischen Kunststoffen oder Silikatgläsern formgebend verarbeiten. Hierzu wird das Material zunächst über den Glasübergangspunkt erwärmt. Als Folge taut die eingefrorene Struktur auf, die Atome gewinnen ihre Beweglichkeit zurück. Das Material verhält sich wie eine hochviskose Flüssigkeit und kann bei relativ niedrigen Kräften umgeformt werden. Im Anschluss an die Verformung wird das Material wieder unter die Glasübergangstemperatur abgekühlt. Es verhält sich wieder wie ein Feststoff. Die amorphe Struktur metallischer Gläser erlaubt somit den Rückgriff auf Umformprozesse wie sie aus der Kunststoff- und Silikatglasverarbeitung bekannt sind (z.B. Blasformen, Spritzgießen). Man spricht daher allgemein von thermoplastischem Formen. Da die Glasstruktur im Gegensatz zu kristallinen Werkstoffen keine klassische Gefügestruktur hat, lassen sich metallische Gläser theoretisch bis auf atomare Ebene strukturieren. Hieraus ergeben sich einzigartige Möglichkeiten zur Strukturierung funktioneller Oberfläche, welche sich mittels Thermoplastischen Formens prägen lassen. Ein weiterer Vorteil hinsichtlich formgebender Verfahren entstammt der Tatsache, dass es beim Einfrieren der Flüssigkeitsstruktur am Glasübergang im Gegensatz zu kristallinen Materialien nicht zu einer abrupten, sprunghaften Volumenänderung (Erstarrungskontraktion) kommt. Das Volumen der Flüssigkeit wird vielmehr eingefroren. Bei weiterer Abkühlung verhält sich das System analog zu einem Feststoff. Zusammen mit der zuvor erwähnten Eigenschaft, kleinste Details abbilden zu können,

macht dies metallische Gläser zu einem vielversprechenden Gusswerkstoff. Die ausbleibende Erstarrungskontraktion erspart ein Nachspeisen der Schmelze und verhindert zudem die Entstehung von Lunkern, welche mit einer Verminderung der mechanischen Eigenschaften einhergeht.

Trotz ihres außergewöhnlichen Eigenschaftsprofils ist ein industrieller Einsatz dieser Materialklasse bisher jedoch noch weitestgehend auf kleinere Nischenbereiche beschränkt.

Teil 2 dieser Serie betrachtet aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet moderner Herstellungs- und Formgebungsmethoden für amorphe Halbzeuge.

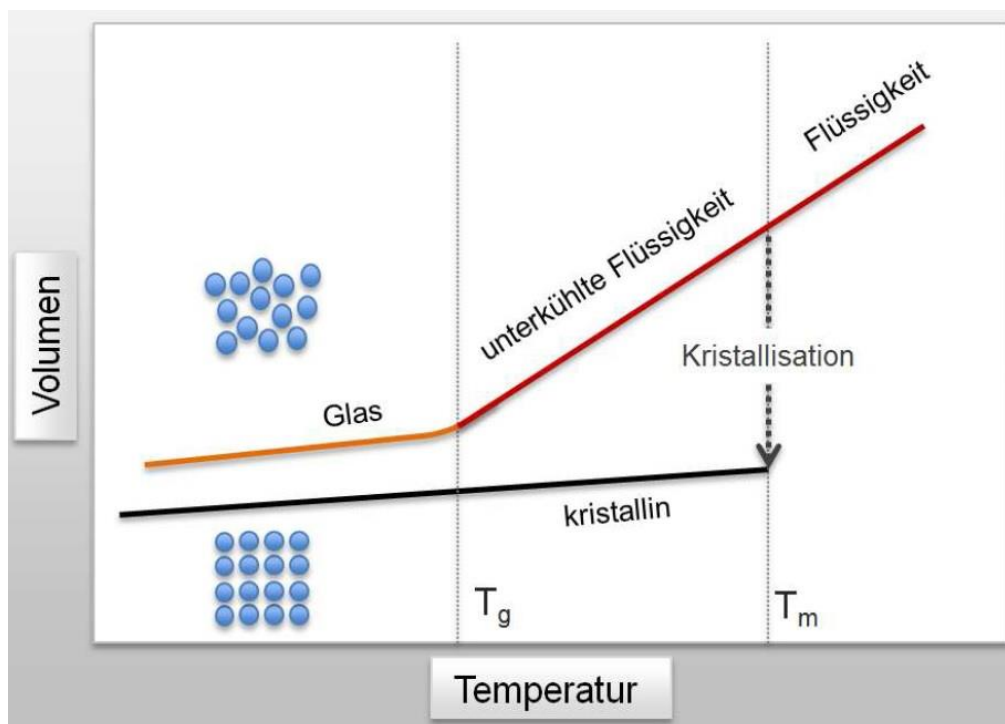


Bild 1: Phasenumwandlungen in Abhängigkeit der Temperatur für kristalline und amorphe Materialien



Bild 2: Bauteile aus metallischem Glas (Bildquelle: Schroerslab)

Der Technologiekonzern Heraeus mit Sitz in Hanau ist ein 1851 gegründetes und heute weltweit führendes Familienunternehmen. Mit fachlicher Kompetenz, Innovationsorientierung, operativer Exzellenz und unternehmerischer Führung streben wir danach, unsere wirtschaftliche Leistungsfähigkeit kontinuierlich zu verbessern. Wir schaffen hochwertige Lösungen für unsere Kunden und stärken nachhaltig ihre Wettbewerbsfähigkeit indem wir Material-Kompetenz mit Technologie Know-how verbinden. Unsere Ideen richten sich auf Themen wie Umwelt, Energie, Gesundheit, Mobilität und industrielle Anwendungen. Unser Portfolio reicht von Komponenten bis zu abgestimmten Materialsystemen. Sie finden Verwendung in vielfältigen Industrien, darunter Stahl, Elektronik, Chemie, Automotive und Telekommunikation. Im Geschäftsjahr 2014 erzielte Heraeus einen Produktumsatz von 3,4 Mrd. € und einen Edelmetallhandelsumsatz von 12,2 Mrd. €. Mit weltweit rund 12.600 Mitarbeitern in mehr als 100 Standorten in 38 Ländern hat Heraeus eine führende Position auf seinen globalen Absatzmärkten.

Kontakt für technische Fragen:

Alexander Elsen
Heraeus Deutschland
Heraeus New Businesses
63450 Hanau, Germany
Phone: +49 6151 35-4152
Fax: +49 6151 35-5318
E-Mail: alexander.elsen@heraeus.com

Kontakt für Fachpresse:

Jörg Wetterau
Heraeus Holding
Corporate Communications
63450 Hanau, Germany
Phone: +49 6151 35-4583
Fax: +49 6151 35-4242
E-Mail: joerg.wetterau@heraeus.com