



Gennemsigtige glaskeramiske materialer

Glaskeramiske materialer anvendes i blandt andet kogeplader, men de kan også gøres gennemsigtige som et glas, og har meget bedre brudmodstand.

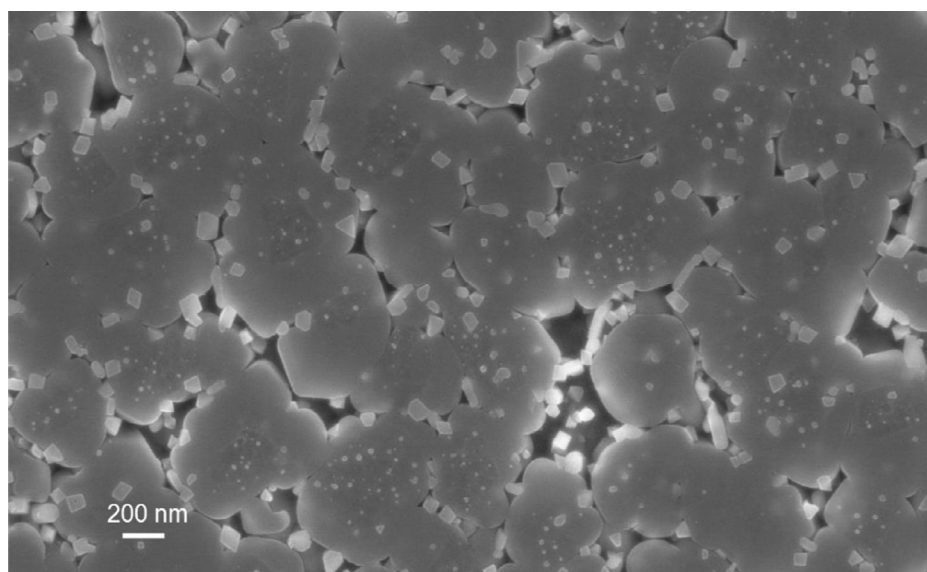
Af Morten M. Smedskjær,
Institut for Kemi og Biovidenskab,
Aalborg Universitet

En dag for omkring 70 år siden opdagede forskeren Donald Stookey fra firmaet Corning et nyt materiale, i hvad der ellers var et mislykket eksperiment [1]. Han var ved at varmebehandle en glasplade, men temperaturstyringen sad fast i ”tænd”-positionen. I stedet for at forblive ved 600°C steg ovntemperaturen til 900°C. Stookey forventede at finde en smeltet pøl af glas, men til sin overraskelse fandt han i stedet en ikke-deformeret, uigennemsigtig fast plade. Han greb en tang, trak pladen ud af den varme ovn, men den gled ud af tangen og faldt ned på betongulvet, klang som stål og forblev ubrudt. Det skulle vise sig, at han havde omdannet glasmaterialet til et delvist krystalliseret glas, en såkaldt glaskeramik, med overlegne mekaniske egenskaber i forhold til den oprindelige glas.

Kombinerer egenskaber af glas og krystal

Glasmaterialer er kendetegnet ved, at atomerne ikke sidder i et velordnet gitter modsat tilfældet i krystaller. Glaskeramiske materialer fremstilles ved en kontrolleret delvis krystallisering af glas under opvarmning. Materialet indeholder mindst én krystallinsk fase og en resterende glasfase [2]. Et eksempel på mikrostrukturen af en glaskeramik er vist i figur 1.

En velkendt anvendelse fra dagligdagen er glaskeramiske kogeplader. I denne anvendelse er en lav termisk udvidelseskoefficient (såkaldt CTE) afgørende for at undgå brud, når materialet udsættes for store temperaturforskelle over få centimeter og for termisk



Figur 1. Scanningselektronmikroskopi-billede af en typisk mikrostruktur af glaskeramik. Den primære krystallinske fase er en β -spodumen fast opløsning. Mindre faser er også synlige. Mikrostrukturen er tydeliggjort ved at opløse glasfasen med en syrebehandling. Genoptrykt figur fra ref. [2] under Open Access licens.

chok, der kan opstå ved for eksempel at spille koldt vand på en varm kogeplade [3]. Alle almindelige glasmaterialer har en positiv CTE, dvs. at de udvider sig med stigende temperatur, men visse krystaller kan trække sig sammen, når temperaturen stiger. Ved at designe og styre sammensætningen af glaskeramikken, kan den positive CTE af glasfasen kompenseres af den negative CTE af krystalfasen, således en samlet CTE meget tæt på nul kan opnås.

Gennemsigtighed

Mange anvendelser af traditionelle glasmaterialer bunder i deres transparens for det synlige lys. I de fleste tilfælde mistes denne egenskab i glaskeramiker. Når krystalstørrelsen øges, falder gennemsigtigheden på grund af lysspredning, og til sidst bliver materialet helt ugen-

nemsigtigt ved en større krystalstørrelse (i mikrometer til millimeter området). Glaskeramiske materialer kan dog være transparente for synligt lys, hvis en af de følgende betingelser er opfyldt:

(1) krystallerne er meget mindre end bølgelængden af synligt lys, typisk mindre end 50-100 nanometer; eller (2) både den optiske anisotropi (dobbeltbrydning) inden for krystallerne og forskellen i brydningsindeks mellem krystaller og glas er meget små [4]. Dermed er der potentiale for at lave glaskeramiske materialer, der bevarer gennemsigtigheden fra glas, men som alligevel har fordelagtige egenskaber fra krystallerne.

Jagten på høj styrke og brudsejhed

Jagten på mere ridsefaste og brudsikre materialer driver i høj grad udviklingen

af glaskeramiske materialer. Høj styrke og brudsejhed er afgørende mekaniske egenskaber for en række anvendelser, blandt andet medicinske, konstruktionsmæssige og forbrugerelektroniske [5]. De mekaniske egenskaber af en glaskeramik afhænger i høj grad af både kemisk sammensætning og mikrostruktur, hvoraf sidstnævnte blandt andet kontrolleres gennem optimering af protokollen for varmebehandling. Tilbage i år 2020 annoncerede Apple, at den nye iPhone 12 ikke ville have et glasmateriale som det yderste beskyttelseslag ligesom tidligere modeller, men derimod en gennemsigtig glaskeramik (såkaldt Ceramic Shield, produceret af Corning). Men hvorfor har glaskeramiske materialer bedre mekaniske egenskaber end de oprindelige glasmaterialer?

For det første er en optimeret mikrostruktur nødvendig for at opnå gode mekaniske egenskaber. Glaskeramik med en finkornet struktur har generelt lavere styrke og brudsejhed end dem med store, aflange og indbyrdes forbundne krystalkorn. En høj fraktion af den krystallinske fase med tværforbundne krystalaggregater muliggør hærtningsmekanismer såsom revne-afledning, revne-brodannelse og faseomdannelse. Aktivering af en eller flere af disse hærtningsmekanismer er afgørende for at muliggøre en markant forbedring af styrke og brudsejhed [6]. For eksempel har forskere for nylig fremstillet en stærk, gennemsigtig lithiumdisilikat/apatit glaskeramik med en brudsejhed på $2,0 \text{ MPa m}^{1/2}$, hvilket er over dobbelt så meget som værdien for konventionelt vinduesglas ($0,75 \text{ MPa m}^{1/2}$). Kombinationen af høj brudsejhed og høj gennemsigtighed kunne tilskrives en mikrostruktur primært bestående af den anisotrope lithiumdisilikat krystalfase, der gav anledning til revne-afledning [7].

I vores forskningsgruppe på Aalborg Universitet arbejder vi også på at udvikle gennemsigtige glaskeramiske materialer

med gode mekaniske egenskaber. Vi har for eksempel vist, at dannelse af fresnoit-krystaller ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) i en barium-titano-silikat-glas øger stivheden og brudsejheden markant, når størrelsen af krystallerne stiger [8]. Dette reducerer dog samtidig gennemsigtigheden og øger risikoen for at danne nye revner. Interessant er det altså, at selvom brudsejheden stiger, dvs. modstanden mod udbredelsen af en eksisterende revne, så falder modstanden mod at danne nye revner. Dette skyldes, at krystallerne i sammenligning med glasset er hårdere og mere tilbøjelige til at generere restspændinger under en trykpåvirkning, hvilket kan føre til ny revnedannelse.

I et andet studie har vi adresseret dette og opnået en forbedring af både modstand mod revneudbredelse (brudsejhed) og revnedannelse, samtidig med en delvis bevaring af gennemsigtigheden. Specifikt er det lykkedes i et niobium-dopet barium-alumino-borat glaskeramisk materiale [9]. Vi kunne i dette studie vise, at egenskaberne af glasfasen er afgørende for det samlede materiales egenskaber. Vi designede glasset på en sådan måde, at koordinationstallene af bor og aluminium falder under krystalliseringen (varmebehandlingen), fordi vi ved fra tidligere forskning, at dette kan føre til energispredning under mekanisk påvirkning og dermed øge revnemodstanden [10]. Desuden hjælper den dannende piezoelektriske krystalfase BaNb_2O_6 med at forbedre både revnemodstand ved at konvertere mekanisk energi til elektrisk energi og brudsejhed ved at skabe revne-afledning (figur 2).

Konklusion

Disse studier viser, at en grundlæggende forståelse af deformationsmekanismer på mikro- og nanoskala er afgørende for at kunne designe stærke, brudseje og gennemsigtige glaskeramiske materialer i fremtiden. Vores forskning viser også, at det kun er muligt at opnå markant

forbedret brudsejhed, hvis krystalfasen er tilstrækkelig stor (>100 nanometer).

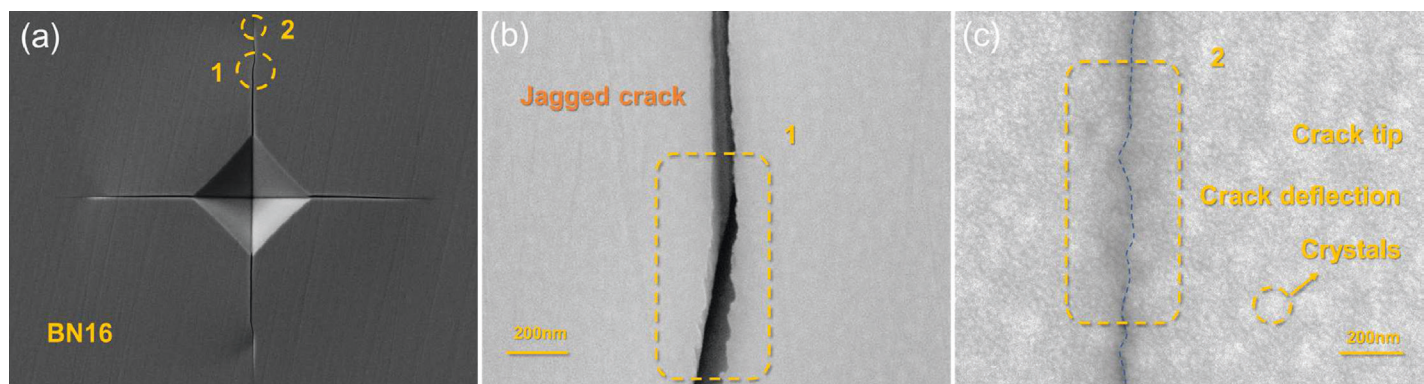
Dette betyder, at det er afgørende at opnå en meget lille forskel i brydningsindeks mellem krystal og glasfase, hvis gennemsigtigheden skal bevares. Udfordringen er her, at krystalfase og glasfase typisk ikke har den samme kemiske sammensætning, så krystalliseringen ændrer også sammensætningen og dermed egenskaberne af den tilbageværende glasfase, efterhånden som krystallerne vokser. På trods af den kommercielle succes disse materialer allerede har haft, er der altså stadig store muligheder for at forbedre og udnytte den unikke kombination af egenskaber, der er mulige for glaskeramiske materialer.

E-mail:

Morten M. Smedskjær: mos@bio.aau.dk

Referencer

1. G.H. Beall, "Dr. S. Donald (Don) Stookey (1915-2014): Pioneering Researcher and Adventurer," *Front. Mater.* **3**, 37 (2016).
2. J. Deubener, et al., "Updated definition of glass-ceramics," *J. Non-Cryst. Solids* **501**, 3-10 (2018).
3. W. Pannhorst, "Glass ceramics: State-of-the-art," *J. Non-Cryst. Solids* **219**, 198-204 (1997).
4. G.H. Beall, D.A. Duke, "Transparent Glass-Ceramics," *J. Mater. Sci.* **4**, 340-352 (1969).
5. M.J. Davis, E.D. Zanotto, "Glass-ceramics and realization of the unobtainable: Property combinations that push the envelope," *MRS Bull.* **42**, 195-199 (2017).
6. Q. Fu, G.H. Beall, C.M. Smith, "Nature-inspired design of strong, tough glass-ceramics," *MRS Bull.* **42**, 220-225 (2017).
7. Q. Fu, et al., "Tough, Bioinspired Transparent Glass-Ceramics," *Adv. Eng. Mater.* **24**, 2200350 (2022).
8. D. Sun, Q. Zhang, P. Liu, L.R. Jensen, D. Wang, M.M. Smedskjær, "Balancing fracture toughness and transparency in barium titanosilicate glass-ceramics," *Ceram. Int.* **49**, 17479-17487 (2023).
9. Q. Zhang, et al., "High damage-resistance and fracture toughness of transparent Nb-doped barium aluminoborate glass ceramics," *Appl. Mater. Today* **34**, 101888 (2023).
10. K. Januchta, et al., "Discovery of Ultra-Crack-Resistant Oxide Glasses with Adaptive Networks," *Chem. Mater.* **29**, 5865-5876 (2017).



Figur 2. Scanningselektronmikroskopi-billeder af et aftryk (indent) og revner lavet i en niobium-dopet barium-alumino-borat glaskeramik. Genoptrykt figur fra ref. [9] under Open Access licens.