

Forfatterne:



Tobias K. Bechgaard er ph.d. studerende og forsker i, hvordan glas-strukturer relaxerer ved forhøjet temperatur. tkb@bio.aau.dk



Morten M. Smedskjær er professor MSO og leder af forsknings-gruppen Oxide Glass Chemistry, der forsker i sammenhænge mellem atomar struktur og egenskaber af oxidglas-materialer. Han modtog sin ph.d.-grad i materialekemi i 2011 og arbejdede som forsker ved Corning Inc. fra 2011 til 2012. mos@bio.aau.dk

Begge ved Oxide Glass Chemistry Group, Institut for Kemi og Biovidenskab, Aalborg Universitet <https://sites.google.com/view/smedskjaer>

JAGTEN PÅ SKRUMPEFRIT GLAS

De fleste glastyper flyder ved stuetemperatur så langsomt, at glasset i praksis er uforanderligt. Men når man opvarmer glas – fx i forbindelse med produktion af skærme til mobiltelefoner – er bittesmå volumenændringer i glasskærmene et reelt problem. Med det rette kemiske design af glasset, kan det problem formentligt løses.

I middelalderens Europa blev der bygget store katedraler og kirker. Mange af disse er smukt udsmykket med glasmalerier, hvori små stykker af farvet glas er samlet i en større mosaik.

Disse glasmalerier er årsag til en udbredt, men forkert, opfattelse af, hvordan glas opfører sig. Glasset

i glasmalerierne er typisk tykkere i bunden end i toppen, hvilket har ledt til den misforståelse, at tyngdekraften over flere hundrede år har fået glasset til langsomt at flyde fra top mod bund. Glas kan sagtens flyde ved stuetemperatur, men det sker for de fleste glastyper så langsomt, at glasset i katedralerne skulle være mange milliarder år gammelt for at forklare den

tykkere bund. Det flyder nemlig kun med cirka 1 nanometer per milliard år.

Skrumpende glas påvirker vores skærme

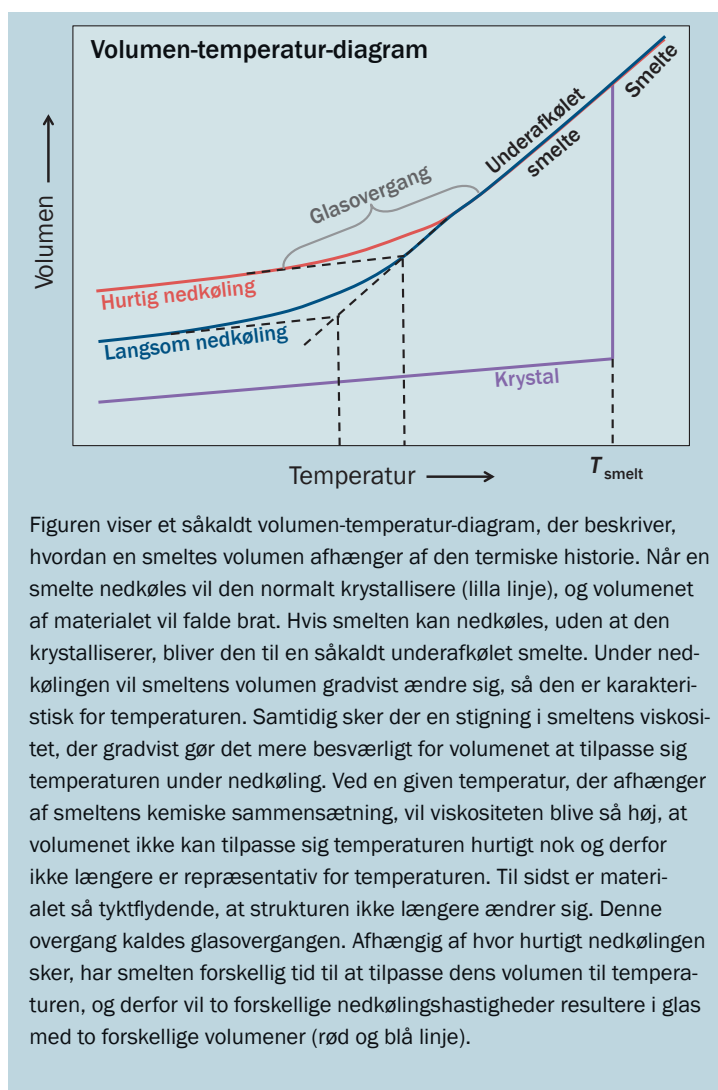
Selvom glasset ikke flyder tilstrækkeligt ved stuetemperatur til, at vi kan observere det, kan lignende processer give problemer for producenter af højteknologisk glas. Glas

← Glasmaleri fra Notre Dame i Paris, Frankrig. Katedralen stod færdigbygget i år 1345 e.Kr. Foto: Colourbox

er som materiale og tilstandsform defineret ved ikke at være i termodynamisk ligevægt. Derfor sker der kontinuert en reduktion i glassets volumen for at reducere dets energiniveau. Det sker ved, at atomerne i glasset konstant flytter sig i forhold til hinanden for at opnå en mere energimæssig favorabel struktur, hvilket leder til bittesmå reduktioner i glassets volumen. Denne såkaldte *volumenrelaksation* har så stor en energibarriere ved stuetemperatur for de fleste glasmaterialer, at det ikke er muligt at observere i løbet af et menneskes levetid. Hvis temperaturen øges, vil den øgede tilgængelige energi gøre det nemmere at krydse energibarrieren. Det fører til en forøgelse af hastigheden, hvormed volumenrelaksation sker. Denne volumenrelaksation ved forhøjet temperatur giver store udfordringer for producenter af for eksempel skærme til fjernsyn, tablets og mobiltelefoner.

Når man under produktionen sætter elektronik på glasset, er det nødvendigt at opvarme det, og det kan lede til små ændringer i glassets volumen. Denne volumenrelaksation under produktionen kan forvrænge billedet og forringe billedkvaliteten.

I takt med, at opløsningen af dagligdagens skærme forøges, og størrelsen af hver enkelt pixel formindskes, bliver tolerancen for volumenrelaksation under påsætningen af elektronik mindre og mindre. Glaskemikere forsøger at løse dette problem ved at forstå



Figuren viser et såkaldt volumen-temperatur-diagram, der beskriver, hvordan en smeltes volumen afhænger af den termiske historie. Når en smelte nedkøles vil den normalt krystallisere (lilla linje), og volumenet af materialet vil falde brat. Hvis smelten kan nedkøles, uden at den krystalliserer, bliver den til en såkaldt underafkølet smelte. Under nedkølingen vil smeltens volumen gradvist ændre sig, så den er karakteristisk for temperaturen. Samtidig sker der en stigning i smeltens viskositet, der gradvist gør det mere besværligt for volumenet at tilpasse sig temperaturen under nedkøling. Ved en given temperatur, der afhænger af smeltens kemiske sammensætning, vil viskositeten blive så høj, at volumenet ikke kan tilpasse sig temperaturen hurtigt nok og derfor ikke længere er repræsentativ for temperaturen. Til sidst er materialet så tyktflydende, at strukturen ikke længere ændrer sig. Denne overgang kaldes glasovergangen. Afhængig af hvor hurtigt nedkølingen sker, har smelten forskellig tid til at tilpasse dens volumen til temperaturen, og derfor vil to forskellige nedkølingshastigheder resultere i glas med to forskellige volumener (rød og blå linje).

Viskositet

Viskositet er et mål for den indre gnidningsmodstand i en væske. Eller sagt med andre ord: hvor tyktflydende en væske er. En tyndtflydende væske som vand er et eksempel på en væske med lav viskositet, imens honning er et eksempel på en væske med højere viskositet. Formelt er viskositet (η , i enheden Pa s) defineret som forholdet mellem en påført forskydningspænding (σ , i enheden Pa) og den observerede forskydningsrate (γ , i enheden s^{-1}), det vil sige $\eta = \sigma / \gamma$.

sammenhængen imellem glassets volumenrelaksation, den kemiske sammensætning og de målbare fysiske egenskaber.

Fra smelte til glas

For at forstå drivkraften bag volumenrelaksation under opvarmning må man forstå, hvordan glassets volumen afhænger af produktionsmetoden. Hertil kan man med

fordel tage udgangspunkt i et volumen-temperatur-diagram, der beskriver materialets volumen som funktion af temperatur (se boks). Produktion af glas starter oftest med en smelte, det vil sige en væske. I væsketilstanden er energien meget højere end energibarrieren mod volumenrelaksation, og energien er derfor tilstrækkelig høj til, at den atomare struktur kan ændres

En smeltes fragilitet kan bestemmes ved hjælp af et såkaldt differentielt scanningkalorimeter, som ph.d.-studerende Tobias Bechgaard her er i færd med at benytte. Foto: Camilla Kristensen.



Hvad består glas af?

Glas kan som en tilstandsform produceres af forskellige materialer, herunder både organiske og uorganiske stoffer. Det, man typisk forbinder med glas, og som vi kender fra vores dagligdag, er såkaldte uorganiske oxidglas. De består som regel hovedsageligt af siliciumdioxid (sand, SiO_2), hvori der er blandet for eksempel natriumoxid (Na_2O) og calciumoxid (CaO) for at modificere glassets egenskaber. Siliciumdioxids rolle i glasset er at være en såkaldt netværksdanner, det vil sige der dannes et tredimensionelt netværk af silicium-tetraeder. Natrium- og calciumoxid er såkaldte modificerende elementer, hvis formål er at bryde Si-O-Si bindinger, hvilket for eksempel sænker viskositeten.

Den kemiske sammensætning af skærmglas, som vi kender fra vores mobiltelefoner, er mere kompliceret og kan bestå af mere end 10 forskellige oxider. I skærmglas er blandt andet aluminiumoxid (Al_2O_3) en vigtigt komponent for at opnå de ønskede egenskaber.

øjeblikkeligt. Når temperaturen ændres en smule, kan smeltens atomare struktur derfor tilpasse sig den nye energitilstand meget hurtigt. Når smelten nedkøles fra

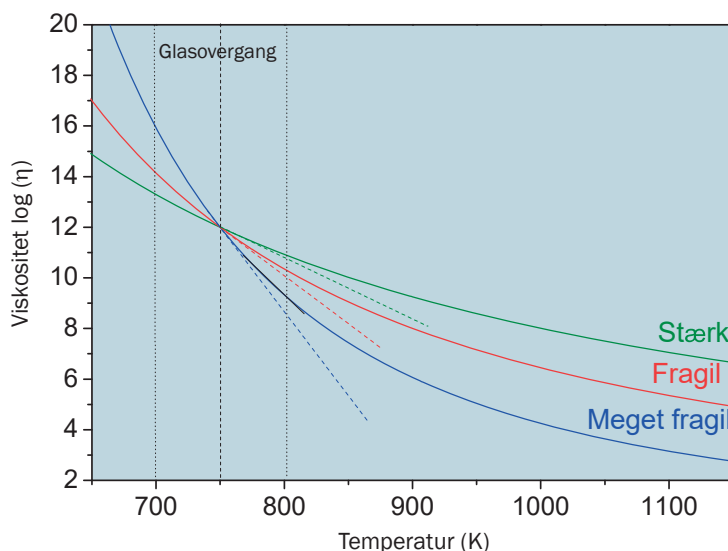
høj temperatur, formindskes volumenet derfor i takt med nedkølingen. En smelte, der køles til under smeltepunktet, vil ofte krystallisere og blive til et fast krystallinsk

stof. Nogle smelter med en særlig kemisk sammensætning kan dog køles til under smeltepunktet uden at krystallisering finder sted. En smelte i denne tilstand kaldes en underafkølet smelte. Eftersom en underafkølet smelte stadig er flydende, og temperaturen stadig er høj, kan smeltens struktur og volumen stadig tilpasse sig temperaturen hurtigt. Imidlertid vil smelten begynde at blive mere tyktflydende ved nedkøling, man siger at dens viskositet stiger (se boks). Som følge af den højere viskositet ved lavere temperatur formindskes den molekylære mobilitet, og smeltens volumen kan ved en given viskositet og temperatur ikke længere tilpasse sig temperaturen tilstrækkelig hurtigt. Det forårsager, at systemet kommer ud af ligevægt, og i takt med, at temperaturen sænkes yderligere, bliver smelten gradvist mere tyktflydende, indtil den bliver helt fast. En smelte, der er blevet fast uden at krystallisere, er et glas.

Glassets volumen afhænger af dets termiske historie

Det særlige ved glas er, at det har lignende struktur som en væske på atomart plan, men ikke har væskens egenskab til at kunne tilpasse sig formen på den beholder, den opbevares i. I stedet opfører glas sig som et fast stof, der er defineret ved at have en fast form, når det ikke påvirkes af en ekstern kraft. Overgangen imellem en smelte, der har fuld atomar mobilitet, og den helt "frosne", faste glas kaldes glasovergangen og er en signatur for alle glasmaterialer. Afhængigt af hvor hurtigt smelten afkøles, har den forskellig tid til at tilpasse sit volumen til temperaturen. Det betyder, at glassets volumen ved stuetemperatur afhænger af, hvor hurtigt glasset er blevet kølet. Man siger, at volumen er afhængigt af glassets *termiske historie*. Selvom glasset er "frosset" fast, kan strukturen på atomniveau stadig ændre sig, da glasset ikke er i termodynamisk ligevægt. Disse mikroskopiske ændringer i struktur kan ske ved temperaturer, hvor glasset ellers

Diagrammet viser en smeltes ligevægtsviskositet ved forskellige temperaturer. Det ses, at for en *stærk* smelte (grøn linje) påvirkes viskositeten ikke så meget af temperaturen omkring glasovergangen. For den *fragile* smelte (rød linje) er ændringen i viskositet med temperatur stor og for den *meget fragile* smelte (blå linje) er ændringen meget stor. Glasovergangstemperaturen er her defineret som temperaturen, hvor viskositet er lig 10^{12} Pa s. De tre smelter er her sat til at have samme glasovergangstemperatur.



synes fast og kan lede til små reduktioner i glassets volumen. Øges temperaturen, sker ændringerne i volumen hurtigere, hvilket er årsagen til, at volumenrelaksation bliver et problem for skærmproducenter.

Hvordan kan vi kontrollere volumenrelaksationen?

For at der kan ske en observerbar relaksation af glassets volumen, skal to betingelser være opfyldt. For det første skal der være en energimæssig fordel ved relaksationen. Glassets struktur skal altså ændre sig således, at det samlet har et lavere energiniveau efter relaksationen.

For det andet skal relaksationen i volumen ske tilstrækkelig hurtigt.

I udgangspunktet findes der to forskellige tilgange til at kontrollere graden af volumenrelaksation. Man kan enten designe glassets kemiske sammensætning således, at den energimæssige fordel ved relaksationen er meget lav og dermed forhindre den første betingelse for, at relaksationen kan ske. Alternativt kan man sikre, at energibarrieren mod volumenrelaksation er så stor, at relaksationen sker meget langsomt og dermed forhindre den anden betingelse for relaksation.

Empiriske undersøgelser har vist en korrelation imellem, hvordan

glassets volumen relaxerer og smeltens såkaldte *fragilitet*. Fragilitet beskriver hastigheden, hvormed smeltens viskositet ændrer sig med ændringer i temperatur i temperaturområdet omkring glasovergangen.

En smelte betegnes *fragil*, når en lille ændring i temperaturen resulterer i en stor ændring i viskositeten, imens en smelte betegnes *stærk*, hvis en tilsvarende ændring i temperaturen kun giver en lille viskositetsændring. En fragil smelte er kendetegnet ved at have en meget stor energibarriere mod relaksation, hvorimod en stærk smelte er kendetegnet ved at have en energimæssig favorabel struktur, der ikke tillader megen relaksation, fordi strukturens energiniveau i forvejen er meget lavt.

Et spørgsmål om den rette kemi

Det er altså muligt at manipulere volumenrelaksationen ved hjælp af smeltens fragilitet, der er kontrolleret af smeltens kemiske sammensætning (se boks).

Ved at designe kemien i smelten således, at den bliver stærk, kan den energimæssige fordel (drivkraft) ved volumenrelaksation formindskes eller elimineres. Ifølge nogle forskere er det muligt ved hjælp af yderst nøjagtigt design af den kemiske sammensætning at frem-

stille et glas, der slet ikke relaxerer under opvarmning. Det gøres ved at optimere antallet af bindinger i glasstrukturen. Desværre er den kemiske sammensætning af de glaskompositioner med lav energimæssig fordel ved relaksation, som vi i dag kender, ikke anvendelige for industrielle glasproducenter. Derfor arbejder vi ved Aalborg Universitet på at designe industrielt relevante glas, der udviser lav relaksation. Det gør vi ved at kombinere computersimuleringer af glasstrukturer på udvalgte sammensætninger og eksperimentelle målinger af for eksempel fragilitet og volumenrelaksation.

I stedet for at opnå en energimæssig favorabel glasstruktur kan volumenrelaksationen også forhindres ved at lave glas med så høje energibarrierer mod relaksationen, at den ikke kan ske. Ved at designe den kemiske sammensætning således, at fragiliteten er meget høj, vil der givet være en stor energimæssige fordel ved volumenrelaksation. Men fordi aktiveringsenergien for volumenrelaksation samtidig er meget høj, betyder det, at den energi, der skal være til stede, er så høj, at volumenrelaksationen ikke kan foregå ved de bearbejdningstemperaturer, skærmene behandles ved, når elektronikken skal sættes fast. Det bevirker, at der i praksis ikke sker i relaksation i glassets volumen. ■

Yderligere læsning: Shelby, J. E. "Introduction to glass science and technology, Royal Society of Chemistry." Cambridge CB4 OWF, UK (2005).

Bechgaard, Tobias K., et al. "Fragility and configurational heat capacity of calcium aluminosilicate glass-forming liquids." *Journal of Non-Crystalline Solids* 461 (2017): 24-34.

Gulbitten, Özgür, et al. "Viscous Flow of Medieval Cathedral Glass." *Journal of the American Ceramic Society* 101 (2018) 5-11.

Borja, Lauren. "Shattering the myth of fast-flowing medieval glass." *MRS Bulletin* 42.10 (2017): 697-697.

Boochand, P., and B. Goodman. "Glassy materials with enhanced thermal stability." *MRS Bulletin* 42.1 (2017): 23-28.

Yu, Yingtian, et al. "Thermometer Effect: Origin of the Mixed Alkali Effect in Glass Relaxation." *Physical Review Letters* 119 (2017): 095501.