



Westfälische Wilhelms-Universität Münster

**Plastische Deformation und mechanische
Eigenschaften von Palladium-basierten
metallischen Gläsern**

Dissertation in Physik
angefertigt im Institut für Materialphysik

von
Niklas Nollmann
Juli 2018

Dekan:	Prof. Dr. Michael Klasen
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Gerhard Wilde
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Ralf Busch
Tag der Verteidigung:	26.10.2018
Tag der Promotion:	26.10.2018

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	4
1.1 Metallische Gläser	4
1.2 Glasübergang	7
1.3 Glasbildungsfähigkeit	8
1.4 Theorie des freien Volumens	11
1.5 Deformation metallischer Gläser	15
1.5.1 Das Grundmodell von Argon	16
1.5.2 Neuere Untersuchungen	19
1.6 Fiktive Glastemperatur	21
1.7 Relaxation metallischer Gläser	23
1.8 Kritische fiktive Temperatur	25
1.9 Mikro-Legieren	28
1.10 Kryogene Verjüngung	30
2 Genutzte Messverfahren	33
2.1 Dynamisches Differenzkalorimeter	33
2.2 Ultraschallmessung	35
2.3 Röntgendiffraktometrie	35
2.4 3-Punkt-Biegeversuch	37
2.5 Kompressionsversuch	38
2.6 Kaltwalzen	39
3 Probenherstellung	40
3.1 Einwägung	40
3.2 Blockgussverfahren	43
3.3 Probencharakterisierung bzw. Probenübersicht	44
3.3.1 EDX und AAS	44
3.3.2 Dynamisches Differenzkalorimeter	49
3.3.3 Röntgendiffraktometrie	55
3.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie	59
4 Voruntersuchungen und Messparameterdefinition	64
4.1 Proben Relaxation	64
4.2 DSC-Messungen	65
4.3 Dichtemessungen	70
4.4 Ultraschallmessungen	71
4.5 Kompressionsversuche	74
4.6 3-Punkt-Biegeversuche	77

5 Messungen und Auswertung	81
5.1 Kompressionsversuche	81
5.2 3-Punkte-Biegeversuche	84
5.2.1 Schrittweise Biegeanalyse mit dem SEM	91
5.3 Einfluss der Deformation auf die elastischen Konstanten	93
5.4 Kalorimetrische Untersuchungen	97
5.4.1 Glasbildungsfähigkeit	97
5.4.2 Zusammensetzungsbedingte Abweichungen	99
5.4.3 Ein zweiter Glasübergang	101
5.5 Relaxationsverhalten	103
5.6 Kryogene Verjüngung	108
5.7 Kritische fiktive Temperatur	112
6 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	119
Anhang	129
Literaturverzeichnis	158
Zusammenfassung	175
Abstract	177
Konferenzbeiträge und eingeladene Vorträge	179
Publikationen	181
Lebenslauf	182
Danksagung	183

Abkürzungsverzeichnis

(*engl.*)

AAS	AtomAbsorptionsSpektrometrie
a. u.	Willkürliche Einheit (<i>Arbitrary Unit</i>)
BMG	Metallisches Massivglas (<i>Bulk Metallic Glass</i>)
DSC	Dynamisches Differenzkalorimeter (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTA	DifferenzThermoAnalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i>)
FIB	Ionenfeinstrahlanlage (<i>Focused Ion Beam</i>)
MD	MolekularDynamik
SEM	Rasterelektronenmikroskop (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
STZ	Scherumwandlungszone (<i>Shear Transformation Zone</i>)
TEM	TransmissionsElektronenMikroskop

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung der atomaren Struktur eines "normalen" Metalls links und eines metallischen Glases rechts	4
2	ZTU-Diagramm für ein metallisches Glas	5
3	Thermogramm im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g	7
4	ZTU-Diagramm für zwei unterschiedliche metallische Gläser	10
5	Relation zwischen γ und der kritischen Kühlrate R_c	11
6	Schematische Darstellung des Konzepts des freien Volumens	12
7	Freies Volumen gegen die Temperatur eines Glases im Bereich des Glasüberganges während des Abschreckens und des gleichmäßigen Heizens	13
8	Schematische Darstellung der Deformation eines metallischen Glases . .	15
9	Verhalten eines metallischen Massivglases im Vergleich zum herkömmlichen Metall beim Aufprall einer Kugel	16
10	Schematische Darstellung der Scherbandbildung in einem metallischen Glas	16
11	Gewinnung von neuem freien Volumen	18
12	Scherbandmorphologie einer 60% deformierten ZrCuAlTi Probe	20
13	SEM Bild der Bruchfläche einer PdNiP Probe	21
14	Definition von T_f anhand von zwei unterschiedlich schnell abgekühlten Gläsern	21
15	Intergrale zur Berechnung der fiktiven Temperatur T_f	22
16	Schematische Darstellung der Potentiallandschaft für ein metallisches Glas	23
17	Schematische Darstellung einer DSC Kurve zur Erläuterung der α - und β -Relaxation	25
18	Kritische Biegedehnung bei Raumtemperatur aufgetragen gegen die normierte fiktive Temperatur zur Bestimmung der kritischen fiktiven Temperatur	26
19	TTT-Diagramm zur Erklärung der zwei unterschiedlichen Typen von metallischen Gläsern bezüglich der fiktiven kritischen Temperatur . . .	27
20	Schematische Illustration der Enthalpie gegen die Temperatur im Bereich des Glasübergangs zur Veranschaulichung der Verjüngung und Relaxation von Gläsern	30
21	Schematische Darstellung des heterogenen thermischen Spannungskoeffizienten in einem metallischen Glas	31
22	Effekt der kryogenen Verjüngung für ZrCuFeAl	32
23	Schematische Darstellung des dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimeters	33
24	Schematische Darstellung des dynamischen Leistungsdifferenzkalorimeters	34
25	Schematische Darstellung der Röntgenbeugung am Kristallgitter	36
26	Schematische Darstellung von verschiedenen Beugungsbildern	37
27	Schematische Darstellung eines 3-Punkt-Biegeversuchs	38
28	Schematische Darstellung vom Kaltwalzen einer Probe	39
29	Für diese Arbeit genutzte Kupfergussformen	43
30	Geometrischer Einfluss auf die EDX-Messungen	45

31	DSC-Messungen der eckigen PdNiP Proben	49
32	DSC-Messungen der runden PdNiP Proben	50
33	DSC-Messungen der PdNiPFe Proben	50
34	DSC-Messungen der PdNiPCo Proben	51
35	DSC-Messungen der PdNiPCo Proben im Bereich der unterkühlten Schmelze	52
36	DSC-Messungen der PdNiPCo Proben mit alternativem Cobalt-Gehalt	52
37	Aufbau des Röntgendiffraktometers D5000 von Siemens	55
38	Röntgendiffraktogramme der PdNiP-Proben P3 bis P10	56
39	Röntgendiffraktogramme der PdNiP-Proben P11 bis P14 und Pr1 bis Pr3	56
40	Röntgendiffraktogramme der PdNiPFe-Proben P1 bis P5 und Pr1 . . .	57
41	Röntgendiffraktogramme der PdNiPCo-Proben P5 bis P9 und Pr3 . . .	58
42	Röntgendiffraktogramme der PdNiPCo-Proben mit alternativem Cobalt-gehalt	58
43	Vergleich der Röntgendiffraktogramme der unterschiedlichen Zusammen-setzungen bezüglich der Peakposition	59
44	Normierte SED-Aufnahme der unterschiedlichen Proben und die Beu-gungsringe oben rechts als Beugungsbild	60
45	Großwinkel-Dunkelfeld-Übersichtsaufnahme einer FIB präparierten PdNiPFe-Probe	61
46	Großwinkel-Dunkelfeld-Übersichtsaufnahme einer FIB präparierten PdNiPCo-Probe	61
47	Dunkelfeld-Übersichtsaufnahme einer elektropolierten PdNiPCo 4% Probe	62
48	SAD-Pattern an zwei unterschiedlichen Stellen der PdNiPCo 4% Probe	63
49	PE-DSC Nachkalibration im Bereich der unterkühlten Schmelze	66
50	PE-DSC Nachkalibration im Bereich der Kristallisation	66
51	Vergleich zwischen den beiden unterschiedlichen DSC-Messgeräten . . .	67
52	DSC Leermessungen zum Einschwingen des Diamond DSCs	68
53	Zwei DSC-Messreihen a), b) und das Ergebnis der Drift-Korrektur c) .	68
54	Vergleich zwischen unverschobenen DSC-Messungen links (a)) und den gleichen zueinander verschobenen Messkurven rechts (b))	70
55	Stahl-Kalibrierstandard für die Ultraschallmessungen	72
56	Aufbau für die Ultraschallmessungen	72
57	Vergleich der alten und neuen Kompressionsstempel anhand einer Pd-NiPCo Probe	75
58	Vergleich zwischen einer direkten, indirekten und korrigierten Messung	76
59	Vergleich der beiden unterschiedlichen Stempel des Kompressionsver-suchs mit Korrektur	76
60	Der neue Aufbau des 3-Punkt-Biegeversuches	77
61	3-Punkt-Biegeversuche an Stahl zur Bestimmung der Messungenauigkeit	78
62	Angeschliffene PdNiP Probe nach dem Guss	79
63	Unterschiedliche Abschnitte der PdNiPCo P6 Probe im Vergleich beim Biegeversuch	79
64	DSC-Messungen an der 2mm PdNiPCo P9 Probe	80
65	Vergleich der Druckversuche von PdNiP, PdNiPFe und PdNiPCo	81

66	Vergleich der Druckversuche der PdNiP-Proben	82
67	Vergleich der PdNiPCo-Proben im Kompressionsversuch	82
68	Vergleich der alternativen Cobalt-Anteile im Kompressionsversuch . . .	83
69	Vergleich der PdNiPCo 4% Proben im Kompressionsversuch	84
70	Ausgewählte Biegekurven für die PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe Gläser	85
71	Biegeversuche an PdNiP und anderen Massivgläsern im Vergleich . . .	85
72	Biegeversuche an den PdNiP Proben mit einer zusätzlichen Probe I1 .	86
73	Biegeversuche an den PdNiPCo Proben	87
74	Biegeversuche an den PdNiPFe Proben	87
75	Biegeversuche an den PdNiPCo mit alternativem Cobalt-Anteil	88
76	Biegeversuche an den PdNiPCo 0,5% Proben	89
77	Biegeversuche an PdNiPCo 0,25% P1	90
78	SEM Bilder einer in kleinen Schritten gebogenen PdNiPCo Probe . . .	91
79	SEM Bilder einer schrittweise gebogenen PdNiPCo Probe	92
80	SEM Aufnahme einer im Biegeversuch gebrochenen PdNiPFe Probe . .	93
81	Dichte der gewalzten PdNiP Proben und einer ausgelagerten Probe zum Vergleich	94
82	Das Elastische-Modul E in Abhängig von der Verformung durch Kalt- walzen für PdNiP	95
83	Das Scher-Modul G in Abhängig von der Verformung durch Kaltwalzen für PdNiP	95
84	Die Poissonzahl ν in Abhängig von der Verformung durch Kaltwalzen für PdNiP	96
85	DTA Messung an den unterschiedlichen Legierungen	97
86	DSC-Messungen der Proben mit abweichendem Erscheinungsbild	99
87	DSC-Messungen an PdNiP Proben mit unterschiedlichem Phosphor-Anteil	100
88	DSC-Messungen an PdNiPCo und PdNiPFe Proben mit einem zweiten Glasübergang T_{g2}	102
89	EDX-Farbkarte an PdNiPCo P9 aufgenommen mit dem TEM	103
90	DSC-Messungen an bei niedrigeren Temperaturen ausgelagerten PdNiP- Proben	104
91	DSC-Messungen an bei hohen Temperaturen ausgelagerten PdNiP-Proben	105
92	3-Punkt-Biegeversuche an ausgelagerten PdNiP P13 Biegebalken	105
93	DSC-Messungen an bei hohen Temperaturen ausgelagerten PdNiPFe- Proben	106
94	DSC-Messungen an bei hohen Temperaturen ausgelagerten PdNiPCo- Proben	107
95	DSC-Messungen an bei sehr hohen Temperaturen ausgelagerten PdNiP- Co P7 Proben	108
96	Metallkäfing für die kryogene Verjüngung der Proben	109
97	Kryogen zyklerte PdNiP Proben, die zuvor bei 200°C relaxiert wurden	109
98	DSC-Messungen zum Vergleich von PdNiP Massivgläsern und Bändern	110
99	Kryogen zyklerte PdNiP Proben, die zuvor bei 250°C relaxiert wurden	111
100	3-Punkt-Biegeversuche an den kryogen zyklerten PdNiP Proben, die zuvor bei 250°C relaxiert wurden	111

101	Normierte fiktive Temperatur aufgetragen gegen die Auslagerungstemperatur der verschiedenen Proben	112
102	Biegekurven, der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten PdNiP Proben	114
103	Biegekurven, der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten Proben PdNiPCo P6	114
104	Biegekurven, der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten Proben PdNiPCo P7	115
105	Biegekurven, der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten PdNiP-Fe Proben	115
106	Biegekurven, der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten Proben für PdNiP, PdNiPCo und PdNiPCoFe	116
107	Normierte fiktive Temperatur gegen die Bruchdehnung für verschiedene PdNiP basierte Proben	117
108	Schematische Darstellung der Kompression eines metallischen Massivglases	122
109	Zusammenhang zwischen den Atomradienunterschieden, den Mischungswärmen der Elemente und den Hauptelementen der Legierungen	129
110	Typische DSC-Kurven, die die Definitionen der Parameter zur Abschätzung von R_c zeigen	130
111	Potentiallandschaft zur Verdeutlichung der α - und β -Relaxation	130
112	Schematischer Plot, der den Einfluss von Mikro-Legieren auf eine DSC-Messung verdeutlicht	131
113	Gusstiegel aus Quarzglas	144
114	Beispiel für ein aufgenommenes EDX-Spektrum	145
115	DSC-Messungen der PdNiPCo Proben mit alternativem Cobalt Anteil im Bereich der unterkühlten Schmelze	146
116	Röntgendiffraktogramme der runden PdNiPCo-Proben Pr1 bis Pr3 . .	146
117	Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Proben mit unterschiedlichem Cobalt-Anteil bezüglich der Peakposition	147
118	Dunkelfeld-Übersichtsaufnahme einer elektropolierten PdNiPCo 4% Probe	147
119	Beugungsbild in einem Bereich ohne Ausscheidungen der PdNiPCo 4% Probe	148
120	Probenposition beim Aufbau für die Ultraschallmessungen	148
121	Schleifhalter für die Präparation der Kompressionsproben	149
122	Kompressionsmessungen einer abgescherten 6 mm langen PdNiPCo Probe	149
123	Fit zur Korrektur des Stempels für die Kompressionsversuche	150
124	Vergleich der direkten mit der indirekten korrigierten Messkurve einer PdNiP Pr3 Messung	150
125	Vergleich der unterschiedlichen PdNiPFe Messungen mit direkter und indirekter korrigierter Messkurve	151
126	Schleifhalter für die Präparation der Biegeproben	151
127	Fehler beim 3-Punkt-Biegeversuch bezüglich des Fehlers bei der Proben-dimension	152
128	Biegekurve einer PdNiPFe Messung	152

129	PdNiPCo 0,5% Probe im Kompressionsversuch mit zusätzlich einer 6mm hohen Probe zum Vergleich	153
130	Vergleich der PdNiPCo 0,2% Proben im Kompressionsversuch	153
131	Biegeversuche an den PdNiPCo 4% Proben	154
132	Angenommene Potentiallandschaft für $\text{Pd}_{41,25}\text{Ni}_{41,25}\text{P}_{17,5}$ im Bereich der unterkühlten Schmelze	154
133	Linienspektrum zur EDX-Farbkarte an PdNiPCo P9	155
134	Weitere DSC-Messungen an bei niedrigeren Temperaturen ausgelagerten PdNiP-Proben	155
135	DSC-Messungen an bei hohen Temperaturen ausgelagerten PdNiPCo-Proben (zweite Messreihe)	156
136	Abhängigkeit der fiktiven Temperatur T_f von der Kühlrate aus der unterkühlten Schmelze	156
137	Darstellung der gescherten Matrix bei der Simulation an $\text{Ni}_{80}\text{Pd}_{20}$. . .	157

Tabellenverzeichnis

1	Messwerte der kritischen fiktiven Temperatur für drei metallische Massivgläser	27
2	Einfluss von Mikro-Legieren auf die Eigenschaften verschiedener metallischer Gläser	29
3	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 4	41
4	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 13	41
5	Eingewogenes Material für die PdNiPCo Probe Nr. 8	41
6	Eingewogenes Material für die PdNiPCo Probe Nr. 9	42
7	Eingewogenes Material für die runde PdNiPCo Probe Nr. 2	42
8	EDX der Proben zur Bestimmung der Zusammensetzungen	47
9	Durch AAS korrigierte Zusammensetzungen der Proben	48
10	Mittelwerte der DSC-Messungen für die PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe Proben	53
11	Gemessene DSC-Werte für die PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe Proben	54
12	Gleichgewichtviskosität $\eta(T)$ für verschiedene Temperaturen T bei gegebenen Anlasszeiten t_a	64
13	Dichte ρ der unterschiedlichen Zusammensetzungen	71
14	Mit Ultraschall gemessene Wellengeschwindigkeiten und elastische Konstanten	73
15	Poissonzahl ν für die unterschiedlichen Zusammensetzungen	74
16	Charakteristische Parameter bezüglich der Glasbildungsfähigkeit für die PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe Legierungen	98
17	Normierte kritische fiktive Temperaturen T_{fc}/T_g für die unterschiedlichen Legierungen	117
18	Einfluss der Deformation (50%) auf die elastischen Konstanten im Experiment und in der Simulation	124
19	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 1	131
20	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 2	131
21	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 3	132
22	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 5	132
23	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 6	132
24	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 7	132
25	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 8	133
26	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 9	133
27	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 10	133
28	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 11	134
29	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 12	134
30	Eingewogenes Material für die PdNiP Probe Nr. 14	134
31	Eingewogenes Material für die runde PdNiP Probe Nr. 1	134
32	Eingewogenes Material für die runde PdNiP Probe Nr. 2	135
33	Eingewogenes Material für die runde PdNiP Probe Nr. 3	135
34	Eingewogenes Material für die PdNiPCo Probe Nr. 1	135
35	Eingewogenes Material für die PdNiPCo Probe Nr. 2	136

TABELLENVERZEICHNIS

36	Eingewogenes Material für die PdNiPCo Probe Nr. 3	136
37	Eingewogenes Material für die PdNiPCo Probe Nr. 4	136
38	Eingewogenes Material für die PdNiPCo Probe Nr. 5	137
39	Eingewogenes Material für die PdNiPCo Probe Nr. 6	137
40	Eingewogenes Material für die PdNiPCo Probe Nr. 7	138
41	Eingewogenes Material für die runde PdNiPCo Probe Nr. 1	138
42	Eingewogenes Material für die runde PdNiPCo Probe Nr. 3	138
43	Eingewogenes Material für die PdNiPCo 4% Probe Nr. 1	139
44	Eingewogenes Material für die PdNiPCo 4% Probe Nr. 2	139
45	Eingewogenes Material für die runde PdNiPCo 4% Probe Nr. 1	139
46	Eingewogenes Material für die PdNiPCo 0,5% Probe Nr. 1	140
47	Eingewogenes Material für die PdNiPCo 0,5% Probe Nr. 2	140
48	Eingewogenes Material für die runde PdNiPCo 0,5% Probe Nr. 1	140
49	Eingewogenes Material für die PdNiPCo 0,25% Probe Nr. 1	141
50	Eingewogenes Material für die runde PdNiPCo 0,2% Probe Nr. 1	141
51	Eingewogenes Material für die PdNiPFe Probe Nr. 2	141
52	Eingewogenes Material für die PdNiPFe Probe Nr. 3	142
53	Eingewogenes Material für die PdNiPFe Probe Nr. 4	142
54	Eingewogenes Material für die PdNiPFe Probe Nr. 5	143
55	Eingewogenes Material für die runde PdNiPFe rund Probe Nr. 1	143

Einleitung

Gläser werden schon seit mehreren tausend Jahren von den Menschen genutzt und stellen eine wichtige Materialklasse dar, die heutzutage aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken ist. Die ersten Gläser, die von Menschen genutzt wurden, waren Obsidiane, die natürlich vorkommen und aus denen einfache Werkzeuge hergestellt wurden [184]. Diese Werkzeuge wiesen eine sehr hohe Härte auf und nutzten sich daher auch kaum ab. Jedoch waren sie wegen der Härte schwer zu bearbeiten und brachen wie "jedes" Glas spröde. Erst viel später gelang es, Gläser selbst herzustellen; die Ägypter waren wohl die ersten, denen es vor rund 3500 Jahren gelang [15]. Sie stellten aufwendige bunte Glasgefäße her, die dann schon kurz darauf in Mesopotamien kopiert wurden.

Heutzutage gibt es viele verschiedene Klassen von Gläsern, wie z.B. die Quarzgläser. Eine relativ neue ist die der metallischen Gläser. Die erste amorphe metallische Legierung wurde 1960 von Paul Duwez und Mitarbeitern hergestellt, es war eine Gold-Silizium-Legierung [92]. Um ein metallisches Glas zu produzieren, muss die amorphe Schmelze so schnell abgekühlt werden, dass sich keine Kristallordnung ausbilden kann. Gelingt dies, so kann der amorphe Zustand eingefroren werden und das metallische Glas besitzt eine ungeordnete Struktur, wie ein "herkömmliches" Glas. Um dies zu erreichen, werden jedoch hohe Kühlraten im Bereich von 10^6 K/s benötigt, sodass die ersten Gläser nur einige μm dick waren [201].

Erst durch die Entwicklung neuer Legierungen mit tiefen Eutektika sowie durch verbesserte Herstellungstechniken wurde es möglich, auch metallische Massivgläser mit einer Dicke von mehr als 1 mm herzustellen [197]. Die ersten Massivgläser wurden 1969 von Chen gegossen, dieser entwickelte auch etwas später die Legierung PdNiP [23,26]. Diese Legierung ist die Grundlage, der meisten in dieser Arbeit verwendeten metallischen Massivgläser. Aufgrund ihres tiefen Eutektikums reichen schon 10 Kelvin pro Minute aus, um ein amorphes Metall herzustellen [204]. Metallische Gläser zeichnen sich vor allem durch eine hohe Härte, ihre Korrosionsbeständigkeit, ein hohes elastisches Limit sowie gute weichmagnetische Eigenschaften aus [60,62]. Metallische Gläser haben jedoch den großen Nachteil, dass sie fast keinen plastischen Bereich zeigen. Überwindet man den elastischen Bereich bei der Deformation, kommt es kurz danach durch Scherbandbildung zum Bruch der Probe [3]. Die Untersuchung dieses Defizits von amorphen Metallen ist der Hauptbestandteil dieser Arbeit. Bis heute ist nicht abschließend geklärt, wie genau sich diese Scherbänder im Material ausbreiten und wieso sich z.B. spezielle amorphe Legierungen besser deformieren lassen als andere [59,198,224].

Um die Plastizität der Gläser zu verbessern und sie somit in einem größeren Bereich anwendbar zu machen, wurden schon viele unterschiedliche Methoden angewandt. Eine Herangehensweise ist es, die Mikrostruktur des Materials zu verändern, um so z.B. teilkristalline Gläser herzustellen [64, 95, 136, 158]. Hierbei werden Nanokristallite in eine amorphe Matrix eingebettet, es handelt sich somit aber nicht mehr um ein komplett amorphes System und wird daher nicht in dieser Arbeit angewendet. Eine weitere Methode ist es, die Probe mechanisch vorzubehandeln, das Glas wird hierbei z.B. durch Kugelstrahlen oder Kaltwalzen beeinflusst, um eine höhere Plastizität zu erhalten [213, 222]. Diese Verfahren greifen jedoch stark in die lokale Atomstruktur der Probe ein, z.B. das freie Volumen ändert sich. Es liegt kein "as-cast" Zustand mehr vor, was einen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit und die Anwendbarkeit hat. Des Weiteren ist es möglich, die Oberfläche der einzelnen Proben zu bearbeiten, um so die Plastizität zu erhöhen. Hierzu kann die Oberfläche beschichtet oder anoxidiert werden [28, 76]. Diese Verfahren sind jedoch aufwendig, da jede Probe einzeln behandelt werden muss. Eine andere Möglichkeit, die Verformbarkeit eines metallischen Glases zu verbessern, ist das Mikrolegieren. Hierfür wird einer bekannten amorphen Legierung ein kleiner Anteil eines neuen Elements im Bereich weniger Atomprozent hinzulegiert [27]. So kann die Plastizität der gesamten Probe verbessert werden, jedoch geht man hierbei nach dem "Try-and-Error-Prinzip" vor, da bis heute nicht einmal abschließend geklärt ist, welche Elemente genau ein metallisches Glas bilden und wieso [198].

Für diese Arbeit wurde sowohl Cobalt als auch Eisen zur bekannten $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Legierung hinzugefügt und deren Einfluss analysiert. Die mechanischen Eigenschaften wurden diesbezüglich in Biege- und Kompressionsversuchen untersucht. Neben dieser Methode zur Verbesserung der Plastizität metallischer Gläser gibt es noch ein recht neues und simples Verfahren; die kryogene Verjüngung, die erstmals 2015 publiziert wurde [90]. Hierbei wird die Probe in flüssigem Stickstoff mehrfach abgeschreckt, dabei soll die Unordnung der Struktur der Gläser durch thermische Spannungen noch erhöht werden [77]. Diese an Zirkon basierten Gläsern getestete Methode wurde in dieser Arbeit auch für PdNiP angewandt.

Neben der Weiterentwicklung der PdNiP Legierung wurde auch die Grundlegierung auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Hierfür wurden verschiedenste Kalorimetrie- und Ultraschallmessungen durchgeführt. Mit Hilfe des Kaltwalzens wurden unterschiedliche Deformationszustände von PdNiP analysiert, verglichen und Parameter wie die Poisson-Zahl bestimmt. Außerdem wurde das Konzept der fiktiven Glastemperatur genutzt, um das freie Volumen der einzelnen Gläser abzuschätzen; dieses steht im direkten Bezug zur Plastizität der metallischen Gläser [99]. Anhand von Kalorimetriemessungen wurde das Relaxationsverhalten des PdNiP Glases analysiert, um so Rückschlüsse zwischen der thermischen Stabilität und den mechanischen Eigenschaften ziehen zu können [105]. Das Relaxationsverhalten bei metallischen Gläsern ist noch nicht abschließend physikalisch verstanden und ist Untersuchungsgrundlage vieler Arbeiten, da es noch viele offene Fragen gibt [215].

Im ersten Kapitel dieser Arbeit werden zunächst die theoretischen Grundlagen nähergebracht und im darauffolgenden Kapitel werden die Probenherstellung und Vorcharakterisierung der Proben beleuchtet. Danach werden die einzelnen Messmethoden bzw. Messgeräte, die für die Arbeit genutzt wurden, vorgestellt und die idealen Messparameter für die einzelnen Apparaturen ermittelt. Im Hauptteil der Arbeit folgt die Auswertung der Ergebnisse. Abschließend werden diese noch ausführlich bezüglich der neuesten Erkenntnisse diskutiert und es wird ein Ausblick gegeben.

1 Grundlagen

In diesem Kapitel wird der theoretische Hintergrund, der für diese Arbeit notwendig ist, aufgezeigt. Hierbei wird zunächst allgemein auf die metallischen Gläser eingegangen.

1.1 Metallische Gläser

Wie schon in der Einleitung beschrieben, ist die Materialklasse der metallischen Gläser relativ neu [92]. Metallische Gläser zeichnen sich im Gegensatz zu herkömmlichen metallischen Legierungen dadurch aus, dass sie eine amorphe Struktur haben und daher nur eine Nahordnung, aber keine Fernordnung besitzen [9]. Nahordnung bezieht sich in diesem Zusammenhang auf ein Cluster von wenigen Atomen, wo hingegen die Fernordnungen einen großen Bereich also die gesamte Struktur umfasst. Diese amorphe Struktur ist in Abbildung 1 dargestellt, links ist schematisch die Struktur eines herkömmlichen Metalls skizziert, das eine geordnete Struktur, Körner und Korngrenzen besitzt [56]. Rechts ist die atomare Struktur eines vier komponentigen metallischen Glases abgebildet, die Atome sind hierbei wahllos angeordnet.

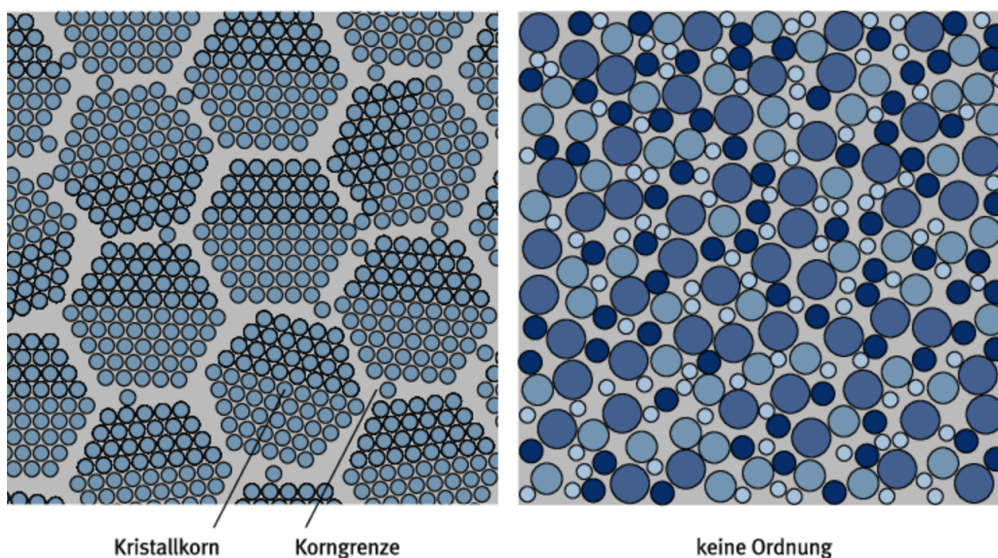


Abbildung 1: Schematische Darstellung der atomaren Struktur eines "normalen" Metalls links und eines metallischen Glases rechts [49]

Diese ungeordnete Struktur entspricht der Struktur einer metallischen Legierung in der Schmelze. Um ein metallisches Glas herzustellen, muss also die Schmelze so schnell abgeschreckt werden, dass sich keine ferngeordnete Struktur ausbilden kann [9].

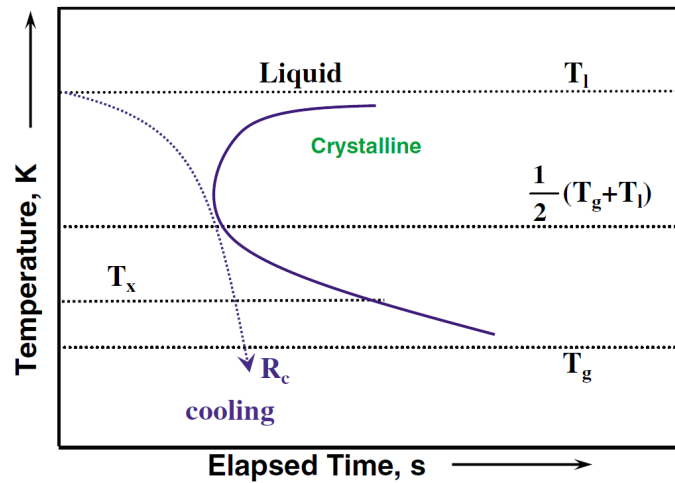


Abbildung 2: ZTU-Diagramm für ein metallisches Glas [121]

Dies lässt sich sehr gut an einem Zeit-Temperatur-Umwandlung-Diagramm (kurz ZTU-Diagramm) erklären (siehe Abbildung 2). In diesem Diagramm stellt alles rechts der "Nase" (lila Kurve) die kristalline Phase dar. Schreckt man also die Legierung aus der Schmelze T_l ab, so muss die Kühlrate hoch genug sein, damit die "Nase", sprich die kristalline Phase, umgangen werden kann. Daraus ergibt sich für jede Legierung eine kritische Kühlrate R_c , mit der sie mindestens abgekühlt werden muss, um ein metallisches Glas zu erhalten. Ist die Kühlrate nicht hoch genug und schneidet die Kühlkurve den kristallinen Bereich, so ergibt sich wenigstens eine teilkristalline Probe. Wird beim Kühlen die Glasübergangstemperatur T_g erreicht, gibt es in diesem Bereich eine sprunghafte Abnahme der Viskosität und die Mobilität der Atome wird stark eingeschränkt. Das Glas kann ab da als stabil angesehen werden, wobei es immer ein metastabiler Zustand ist. Dieser Glasübergang wird im späteren Kapitel 1.2 noch genauer beleuchtet. Die Form der "Nase" im ZTU-Diagramm in Abbildung 2 ergibt sich aus den zwei zu Grunde liegenden Prozessen. Bei hohen Temperaturen unterhalb von T_l haben die Atome aufgrund ihrer höheren Energie eine sehr hohe Mobilität, die Keimbildungsrate zur Ausbildung einer Struktur ist jedoch sehr gering, da die Unterkühlung hier klein ist. Mit stärkerer Unterkühlung nimmt die Keimbildungsrate zu, jedoch auch zeitgleich die Beweglichkeit der Atome ab. An der Spitze der "Nase" ist aufgrund dieses Verhältnis die Nukleationsrate am schnellsten [133]. Die Form der "Nase" ist auch aus der Formel der Nukleationsrate I ersichtlich [117]:

$$I = I_0 e^{\left(\frac{-Q_N}{RT}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta G_c}{RT}\right)} \quad (1)$$

Bei dieser Gleichung ist $Q_N \sim 1/\Delta G^2$, mit der Gibbs-Energie G , die Aktivierungsenergie der Diffusion, die die Atome zum Keim transportiert. ΔG_c ist die Energie die benötigt wird einen Keim einer kritischen Größe zu bilden, R ist die universelle Gaskonstante und I_0 ist eine Konstante.

Die ersten metallischen Gläser hatten eine sehr hohe kritische Kühlrate R_c , es wurden Abkühlraten im Bereich von 10^6 K/s benötigt [201]. Diese ersten Gläser wurden meist mit dem Schmelzspinnverfahren hergestellt und waren nur einige μm dick [22]. Erst etwas später gelang es 1969, aufgrund neuer Legierungen mit kleineren kritischen Kühlraten, massive metallische Gläser herzustellen [26]. Diese amorphen Metalle mit einer Dicke von mehr als 1 mm werden der Klasse der metallischen Massivgläser zugeordnet [197]. Sie benötigen nur Kühlraten, die unter 500 K/s liegen [83]. Die $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Legierung wurde erstmalig 1974 von Chen et al. als Massivglas hergestellt [23].

Aufgrund immer neuerer Legierungen, die sich amorph herstellen ließen, stellte 1999 Inoue, nach der Idee von Turnbull, anhand der bis dahin bekannten Legierungen drei Regeln auf, die bei der Findung neuer Kompositionen helfen sollten [82]. Dabei ist zu erwähnen, dass bis heute nicht theoretisch vorausgesagt werden kann, ob eine neue Legierung sich als metallisches Glas herstellen lässt. Es wird geschätzt, dass es mehrere Millionen Massivgläser geben könnte, dabei wurden schon mehr als 30 Elemente für metallische Gläser genutzt [35]. Bis heute wurden jedoch nur weniger als tausend verschiedene Massivgläser gefunden [112]. Inoue formulierte die folgenden Regeln zur Findung eines stabilen metallischen Glases:

- Die Legierung sollte aus mindestens drei Komponenten bestehen.
- Der Unterschied der Atomradien der drei Hauptkomponenten sollte mindestens 12 Prozent betragen.
- Die drei Hauptkomponenten sollten eine negative Mischungswärme aufweisen.

Die bis heute gefundenen metallischen Massivgläser, die einem sehr stabilen Glas entsprechen, bestehen tatsächlich meist aus vier bis sechs Elementen [139]. Jedoch gibt es auch Ausnahmen, wie z.B. CuZr , das bis zu einer Dicke von 2 mm hergestellt werden kann [192, 209]. Auch in Bezug auf den Atomradius gibt es vereinzelte Ausnahmen, beim Massivglasbildner NiNbTa haben Nb und Ta fast den gleichen Atomradius [66]. Auf Grundlage der Mischungswärme und der Atomradiusdifferenz lassen sich Gläser nach neueren Erkenntnissen in 7 Gruppen einteilen, was die Findung neuer Legierungen noch vereinfachen soll (siehe Abbildung 109) [182]. Jedoch sind dies, wie schon vorher erwähnt, alles nur Hilfsmittel, neue Gläser zu entwickeln. Es gibt immer wieder Ausnahmen, eine exakte Vorhersage ist bis heute nicht möglich.

Neben diesen Kriterien kann auch das Phasendiagramm bei der Suche neuer Gläser helfen. Die meisten amorphen Metalle befinden sich im Eutektikum oder nahe dieses bezüglich ihrer Elementkomposition [121]. Ein tiefes Eutektikum ist bei der amorphen Erstarrung der Schmelze von Vorteil, alleine schon wegen der niedrigeren Schmelztemperatur, von der die Legierung abgeschreckt werden muss [23]. Das Problem liegt jedoch darin, dass die meisten Gläser mehrkomponentige Legierungen sind, für die keine Phasendiagramme vorliegen. Zur Berechnung von mehrkomponentigen Phasendiagrammen werden die binären Phasendiagramme der einzelnen Komponenten herangezogen, was die Berechnung immer komplexer macht, je mehr Elemente beteiligt sind. Außerdem werden noch experimentelle Daten benötigt, da eine vollständige Simulation aufgrund

der komplexen Thermodynamik bis heute nicht möglich ist [101]. Der Grund dafür ist, dass die Simulationsgrundlage meist binären Legierungen sind, jedoch die Mehrzahl der tertiären und höheren Phasendiagramm nicht bekannt ist, was zu vielen unbekanntem möglichen Phasen etc. bei mehrkomponentigen Legierungen führt.

Metallische Gläser zeichnen sich unter anderem durch ihre hohe Härte, die hohe Korrosionsbeständigkeit, ein hohes elastisches Limit und ihre weichmechanischen Eigenschaften aus [60]. Die hohe Korrosionsbeständigkeit ist den nicht vorhandenen Defekten wie Korngrenzen oder Versetzungen und der homogenen chemischen Zusammensetzung geschuldet [54]. Die mechanischen Eigenschaften, wie das hohe elastische Limit, sind Hauptbestandteil dieser Arbeit. Das elastische Limit ist nicht damit zu verwechseln, dass die amorphen Metalle einen großen plastischen Deformationsbereich besitzen, sondern dass viel Energie benötigt wird, den elastischen Bereich zu überwinden. Metallische Gläser besitzen, wie herkömmliches Glas, ein sehr schlechtes Verformungsverhalten, kurz nach Erreichen des plastischen Bereichs brechen sie. Dies stellt einen ihrer großen Nachteile dar [3]. Das Deformationsverhalten metallischer Gläser wird in Kapitel 1.5 noch genauer behandelt.

1.2 Glasübergang

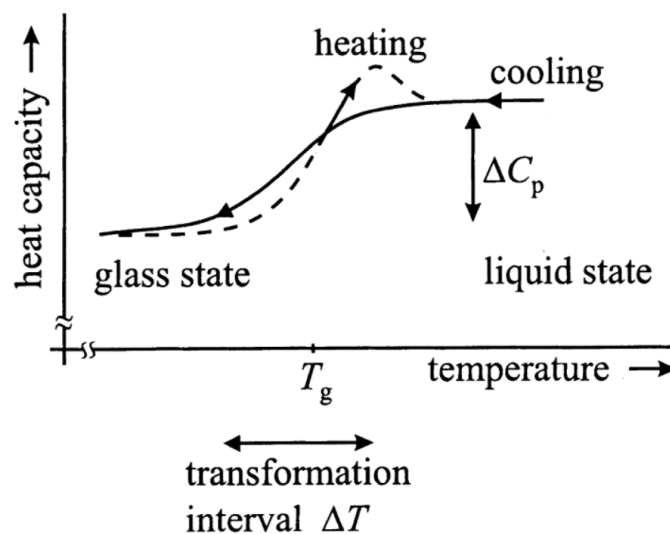


Abbildung 3: Thermogramm im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g [38]

Der Glasübergang stellt den Bereich dar, an dem die Schmelze beim Abkühlen zum Glas erstarrt. Dies zeigt sich durch einen Sprung in Ableitung der Viskosität, diese nimmt einen Wert von $\eta=10^{12,3}$ Pa s an [38]. Betrachtet man die Volumenänderung im Bereich des Glasübergangs, so ist diese stetig. Im Gegensatz dazu gibt es bei der kristallinen Erstarrung eine sprunghafte Volumenänderung, einen Phasenübergang 1er Ordnung [218]. Um diesen Glasübergang zu bestimmen, kann ein Dynamisches Differenzkalorimeter (engl. *differential scanning calorimeter* kurz DSC) genutzt werden, das

die Wärmekapazität messen kann (siehe auch Kapitel 2.1). Im Bereich des Übergangs gibt es eine kontinuierliche Stufe in der Wärmekapazität, dies wird in Abbildung 3 verdeutlicht. Dieser kalorimetrische Glasübergang hat eine definierte Glasübergangstemperatur T_g und eine Schritthöhe ΔC_p , wobei der gesamte Übergang nur eine Breite von circa 10°C hat [38]. Die exakte Definition des Glasüberganges ist jedoch in der Literatur leider nicht einheitlich und oft wird nicht einmal angegeben, welche Definition zur Berechnung verwendet wurde [87, 96]. Die Glasübergangstemperatur T_g wird in der Literatur auf vier verschiedene Arten berechnet. T_g^{onset} wird über den Beginn des Übergangs berechnet [119], $T_g^{half\Delta cp}$ über die halbe Schritthöhe [134], T_g^{ip} wird mittels des Wendepunkts des Übergangs berechnet [202] und selten wird auch T_g^{end} das Ende des Glasübergangs verwendet [89]. Für diese Arbeit wird, falls nicht anders angegeben, die Definition $T_g^{half\Delta cp}$ verwendet. Neben der genauen Definition von T_g ist auch die Heizrate von großer Bedeutung, da T_g von der Heizrate abhängig ist. Aus Abbildung 2 ist sofort ersichtlich, dass bei Änderungen der Heizrate auch T_g verschoben wird. Durch eine Änderung der Heizrate von $1^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $10^\circ\text{C}/\text{min}$ verschiebt sich T_g um $3\text{-}20^\circ\text{C}$ je nach Glas [38]. Da jedoch zumeist, wie auch in dieser Arbeit, eine Heizrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ genutzt wird oder diese explizit angegeben ist, gibt es diesbezüglich weniger Probleme [134].

Nach Durchlaufen des Glasübergangs befindet sich das metallische Glas in einem metastabilen Zustand, da die kristalline Ordnung stets energetisch günstiger ist [71]. Jedoch ist die Umwandlungsgeschwindigkeit, z.B. bei Raumtemperatur so niedrig, dass der Zustand des amorphen Metalls als stabil angesehen werden kann.

1.3 Glasbildungsfähigkeit

Die Glasbildungsfähigkeit eines metallischen Glases gibt an, wie stabil dieses bezüglich seines amorphen Zustandes ist und ob sich die Legierung, z.B. als Massivglas, herstellen lässt. Eine Methode, einen Glasbildner zu charakterisieren, ist es, die maximale Gussdicke zu bestimmen. Hierfür werden immer dickere Proben der Legierung hergestellt, bis diese nicht mehr vollständig amorph erstarren, um die kritische Gussdicke D_k einer Legierung zu ermitteln [35]. Nur wenige Massivgläser sind so stabil, dass sie sich mit einer Dicke von mehreren cm herstellen lassen [146].

Ein weiterer Faktor ist die schon angesprochene kritische Kühlrate R_c einer Schmelze. Am einfachsten lässt sich diese über eine direkte Messung mit Hilfe eines Hochgeschwindigkeits-DSC (Flash-DSC) machen, da dieses die hohen benötigten Kühlraten fahren kann (bis zu $10^5\text{K}/\text{min}$). Hierfür werden Kleinstproben im Bereich von Nanogramm auf zwei parallelen Chips vermessen [52]. Jedoch befinden sich Flash-DSCs noch in der Entwicklung und es lassen sich bis jetzt nur Gläser untersuchen, die einen Schmelzpunkt um die 500°C besitzen. Die meisten Massivgläser, wie auch PdNiP mit rund 700°C , liegen jedoch weit darüber [42]. Außerdem muss diesbezüglich beachtet werden, dass die Nukleation nicht nur Ratenabhängig ist, sondern auch von Keimen beeinflusst wird.

Mit Hilfe der Avrami-Gleichung wurde das Kristallisationsverhalten für unterschiedliche Gläser simuliert und daraus stellten Barandiaran und Colmenero eine Relation auf, mit der sich die kritische Kühlrate wie folgt abschätzen lässt [8, 199]:

$$\ln R = \ln R_c - \frac{C}{(T_l - T_x)^2} \quad (2)$$

Dabei ist R die jeweilige gewählte Kühlrate aus der Schmelze, C eine Konstante, T_l die Liquidustemperatur und T_x die Kristallisationstemperatur.

Die übrigen Faktoren lassen sich schon durch eine einfache DSC-Messung bestimmen und sind daher wesentlich anwendbarer. Eines dieser viel genutzten Kriterien ist die reduzierte Glastemperatur $T_{rg} = T_g/T_l$ [121, 123]. Turnbull stellte diese Theorie mit der Annahme, dass die Nukleationsfrequenz der Schmelze mit $1/\eta$ skaliert auf [187]. Wobei η die Viskosität der Flüssigkeit darstellt, die durch folgende Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung gegeben ist [53]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{a}{T - T_0}\right) \quad (3)$$

Dabei sind A und T_0 Materialkonstanten. Dabei ist anzumerken, dass die Resistenz einer Flüssigkeit gegen Keimbildung, gemessen an der Unterkühlung, viel größer ist als ihre Beständigkeit gegenüber Keimwachstum [187]. Da die Viskosität am Punkt T_g konstant ist, ist die Viskosität an der "Nase" des ZTU-Diagramms größer, je größer die reduzierte Glastemperatur $T_{rg} = T_g/T_l$ ist und je kleiner ist die kritische Kühlrate R_c [123]. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dieses Kriterium nicht immer die Glasbildungsfähigkeit von Massivgläsern geeignet beschreibt [120].

Auch der Bereich der unterkühlten Schmelze $\Delta T = T_x - T_g$ gibt Aufschluss über die Stabilität eines Glases [79, 80, 164]. Dies wird mit Abbildung 4 ersichtlich. Das Glas b mit einer geringeren kritischen Kühlrate, und einer vergleichbaren Glasübergangstemperatur T_g , hat auch einen größeren Bereich der unterkühlten Schmelze als a , T_x verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Aber auch dieses Charakteristikum gilt nicht für alle Gläser, bei verschiedenen ZrTiCuNiBe-Gläsern haben Legierungen mit vergleichsweise kleinen Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT die besten kritischen Abkühlraten [200]. In dieser Untersuchung für ZrTiCuNiBe zeigte sich auch, dass T_{rg} einen genau gegenläufigen Trend hat.

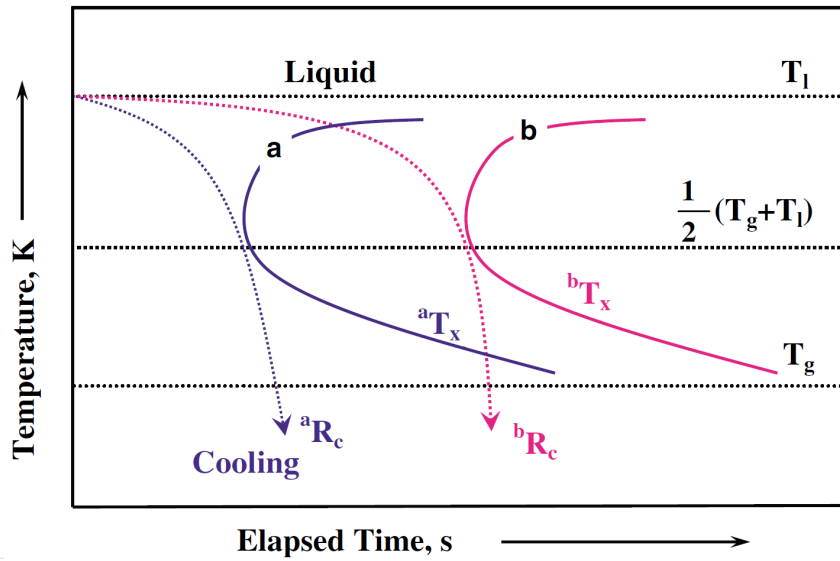


Abbildung 4: ZTU-Diagramm für zwei unterschiedliche metallische Gläser a und b [121]

Da die beiden Kriterien ΔT und T_{rg} nicht ausreichend und teils sogar gegenläufig sind, entwickelten Lu und Liu ein Kriterium, das beide in Betracht zieht [120]. Für dieses neue Glasbildungskriterium γ gilt:

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (4)$$

Alle Parameter, die benötigt werden können mittels einer DSC-Messung ermittelt werden. γ steht für metallische Massivgläser in guter Relation mit der kritischen Kühlrate (Vgl. Abbildung 5).

Aus den in Abbildung 5 dargestellten 49 metallischen Gläsern lässt sich ein linearer Zusammenhang der Form $R_c = C_1 \exp[(-\ln C_1 / \gamma_0) \gamma]$ herleiten mit den Fitparametern C_1 und γ_0 . Dabei wurden die meisten Gläser mit einer Heizrate von 20 K/min gemessen [121]. Daraus ergibt sich folgende Formel zur Abschätzung der kritischen Kühlrate R_c :

$$R_c = 2,1 \cdot 10^{21} \exp(-114,8\gamma) \quad (5)$$

Für diesen Fit lässt sich das Bestimmtheitsmaß mit $R^2 = 0,9$ ermitteln, was die gute Korrelation der beiden Parameter verdeutlicht [124]. Mit den ermittelten Parametern (siehe Abbildung 110) einer DSC-Messung lässt sich also die kritische Kühlrate R_c eines metallischen Massivglases abwägen. So können verschiedene Gläser und deren Glasbildungsfähigkeit untereinander verglichen werden.

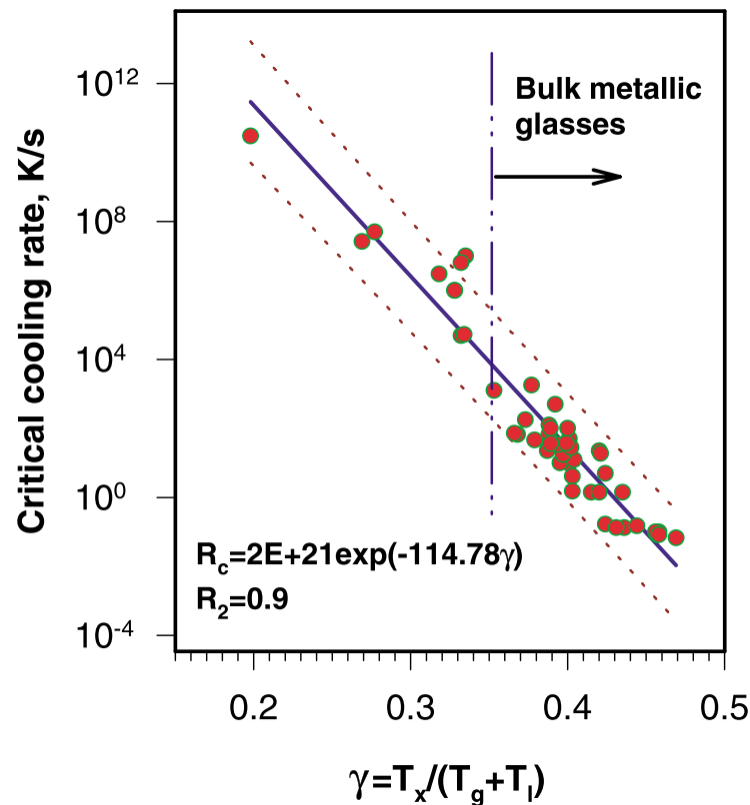


Abbildung 5: Relation zwischen γ und der kritischen Kühlrate R_c für 49 metallische Gläser (aus [121] nach [120, 145])

1.4 Theorie des freien Volumens

Das Modell des freien Volumens wurde 1959 von Cohen und Turnbull entwickelt [31]. Die grundlegende Idee dahinter ist schon älter und stammt von Batschinski und bezog sich auf Flüssigkeiten [10]. Mit Hilfe dieses Modells kann der Molekül- bzw. äquivalent der Atomtransport innerhalb eines Glases beschrieben werden. Dass dieses Modell auch für metallische Gläser anwendbar ist, wurde erst später gezeigt [160]. Das freie Volumen v_f jedes einzelnen Atoms ist durch folgende Gleichung definiert [31]:

$$v_f = v - v_0 \quad (6)$$

v ist das gesamte Volumen, das einem Atom zur Verfügung steht, und v_0 ist das Grundvolumen das ein Atom besetzt. Im Fall von Cohen z.B. war v_0 für Moleküle, das van der Waals Volumen [189].

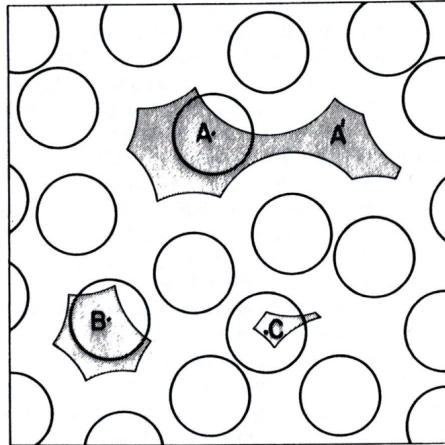


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Konzepts des freien Volumens [218]

In Abbildung 6 ist dieses Konzept mit dem Modell harter Kugeln schematisch dargestellt. Die Atome A, B und C können sich bezüglich ihres Mittelpunktes innerhalb der grau schraffierten Flächen bewegen. Die grau schraffierten Flächen spiegeln also das freie Volumen v_f wider, das den einzelnen Atomen zur Verfügung steht. Hierbei haben das Atom B und C nur einen kleinen Bereich, in dem sie sich bewegen können. Das freie Volumen von Atom C ist also durch die angenommene Ruhelage der angrenzenden fünf Atome definiert. Das Atom A hingegen kann auch auf die Position A' springen bzw. diffundieren. Dies ist jedoch nur möglich, wenn das freie Volumen einen kritischen Wert v_f^* überschreitet [218]. Mit diesem kritischen Volumen v_* lässt sich der durchschnittliche Diffusionskoeffizient D wie folgt berechnen:

$$D = \int_{v_*}^{\infty} D(v)p(v)dv \quad (7)$$

In diesem Term ist $p(v)$ die Wahrscheinlichkeit, ein freies Volumen zwischen v und $v + dv$ zu finden [31]. Für $p(v)$ gilt:

$$p(v) = \frac{\gamma}{v_f} \exp\left(\frac{-\gamma v}{v_f}\right) \quad (8)$$

mit γ einem numerischen Faktor zwischen 0,5 und 1 zur Überlappkorrektur des freien Volumens. Mit der Annahme, dass $D(v)$ nur leicht variiert, kann es mit $D(v_*)$ gleichgesetzt werden und es folgt:

$$D = D(v_*)P(v_*) = D(v_*) \exp\left(\frac{-\gamma v_*}{v_f}\right) \quad (9)$$

Hierbei ist noch zu erwähnen, dass v_* ungefähr 10 mal so groß ist wie das durchschnittliche freie Volumen v_f [31]. Durch $p(v)$ erfolgt auch der direkte Zusammenhang zwischen dem freien Volumen v_f und der Fluidität und somit der Viskosität η :

$$\eta_{-1} = A \int_{v_*}^{\infty} p(v_f)dv_f = A \exp\left(\frac{-\gamma v_*}{v_f}\right) \Rightarrow \eta = A \exp\left(\frac{\gamma v_*}{v_f}\right) \quad (10)$$

A ist dabei ein konstanter Faktor [218]. Dieser Ausdruck wird auch Doolittle-Gleichung genannt [39, 40].

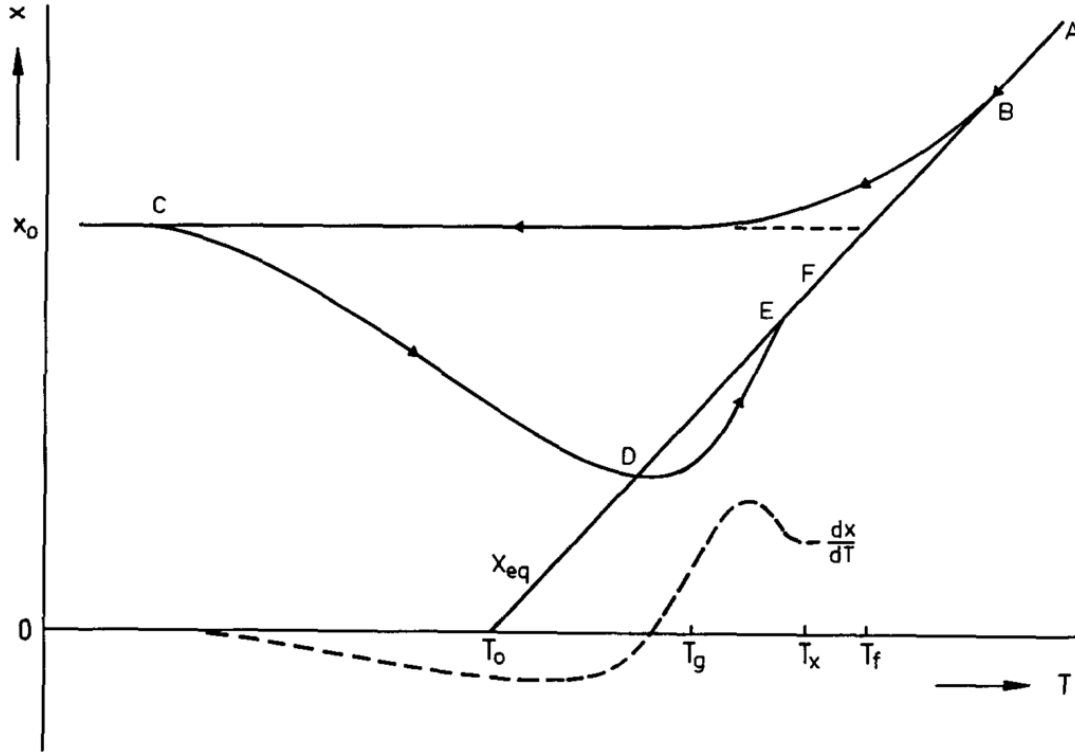


Abbildung 7: Freies Volumen gegen die Temperatur eines Glases im Bereich des Glasüberganges während des Abschreckens und des gleichmäßigen Heizens [188]

Im Diagramm 7 ist das reduzierte freie Volumen x gegen die Temperatur im Bereich des Glasüberganges dargestellt. Das reduzierte freie Volumen ist gegeben durch $x = \frac{v_f}{\gamma v_*}$, γv_* ist in diesem Fall eine Konstante von der Größenordnung 0,1 [188]. Im Bereich des Glasüberganges T_g kann mit Hilfe der Gleichung 10 die Equilibriums-Viskosität beschrieben werden [186, 190]:

$$\eta_{eq} = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) = \eta_0 \exp(x_{eq}^{-1}) \quad (11)$$

Somit ergibt sich für x_{eq} :

$$x_{eq} = \frac{T - T_0}{B} \quad (12)$$

Diese Gleichung ist bekannt als die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung Gleichung und beschreibt die Gerade, die durch die Punkte A und B in Abbildung 7 verläuft. Jedoch ist hier anzumerken, dass diese Approximation nur in einem kleinen Temperaturbereich möglich ist [30]. Im Verlauf des rapiden Abschreckens aus der Schmelze kann der Prozess der Annihilation des freien Volumens zunächst schnell genug ablaufen und dem

Gleichgewicht folgen. Ungefähr ab Punkt B ist dies jedoch nicht mehr der Fall und ein bestimmtes Überschussvolumen x_0 wird eingefroren. Dieses freie Volumen ist mit der fiktiven Temperatur T_f verknüpft, die später noch genauer in Kapitel 1.6 behandelt wird. Im Verlauf der Heizkurve ($C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow B \rightarrow A$) wird zunächst durch kontinuierliches Erwärmen das freie Volumen ausgelagert und die Kurve nähert sich der Equilibriumslinie (C nach D) an. Dies führt zur Freisetzung von Energie und wird als Umstrukturierung der Nahordnung angesehen (engl. "Topological Short Range Ordering" kurz TSRO), welche Teil der strukturellen Relaxation des Glases ist [45]. Im Punkt D wird dann die Equilibriumslinie geschnitten, da die Kinetik zu langsam, ist der Zunahme von x_{eq} während des weiteren kontinuierlichen Aufheizens zu folgen. Ab jetzt ist das freie Volumen x kleiner als das im Equilibrium, was zur Folge hat, dass neues freies Volumen erzeugt werden muss. Durch diesen endothermen Prozess wird das Gleichgewicht wieder erreicht. Dies geschieht am Punkt E in Abbildung 7. Zwischen E und F kann wieder ausreichend freies Volumen produziert werden, um der Equilibriumslinie wieder zu folgen. Am Punkt F kommt es dann schließlich zur Kristallisation des metallischen Glases mit der Kristallisationstemperatur T_x . Der Überschwinger am Punkt D ist ein Charakteristikum des Messverfahrens des DSCs, welches der Kinetik nicht schnell genug folgen kann. In einem isothermen Experiment kann daher kein Glasübergang T_g gemessen werden [188].

Da die Vernichtung von freiem Volumen Energie freisetzt und die Erzeugung Energie benötigt, kann für die Energieänderung ΔU im Bezug zum freien Volumen folgender Ansatz angenommen werden:

$$(\Delta U)_{fv} = \beta \Delta x \quad (13)$$

Hierbei ist β eine Konstante. Daraus folgt für den Beitrag zur spezifischen Wärme C_p :

$$(\Delta C_p)_{fv} = \left(\frac{d\Delta U}{dT} \right) = \beta \frac{dx}{dT} \quad (14)$$

Der Verlauf von dx/dT ist in Abbildung 7 als gestrichelte Linie dargestellt. Diese Kurve entspricht der einer DSC-Messung (siehe auch Kapitel 2.1) [188].

1.5 Deformation metallischer Gläser

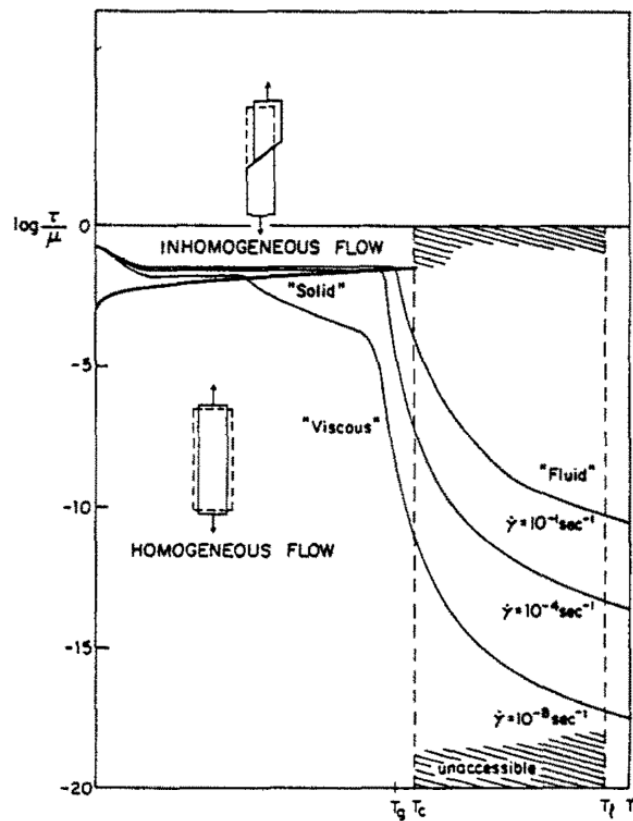


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Deformation eines metallischen Glases [177]

Bei der Deformation von metallischen Gläsern müssen zunächst zwei grundlegende Mechanismen unterschieden werden. Bei hohen Temperaturen im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g und kleinen Kräften kommt es zu einer homogenen Verformung (viskoses Fließen) des amorphen Metalls. Bei niedrigen Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) und hohen Belastungen kommt es jedoch zu einer inhomogenen Deformation des Materials (siehe Abbildung 8) [177]. Auf diese inhomogene Deformation wird nun im Weiteren eingegangen, da für diese Arbeit nur Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. In Abbildung 9 ist das Verhalten eines metallischen Massivglases durch das Auftreffen einer Kugel auf das Material veranschaulicht. Bei einem herkömmlichen kristallinen Metall kommt es aufgrund der Ordnung der Atome durch die Krafteinwirkung der Kugel zum Abgleiten eines Kristallbereichs entlang einer kristallographischen Ebene um ein ganzzahliges Vielfaches des Atomabstandes, es entsteht eine Gleitstufe [56]. Im Gegensatz dazu ist ein Abgleiten aufgrund der fehlenden Struktur im metallischen Glas nicht möglich, die Kugel wird "vollkommen" elastisch zurückgeworfen. Diese Eigenschaft wird z.B. bei Golfschlägern ausgenutzt [82].

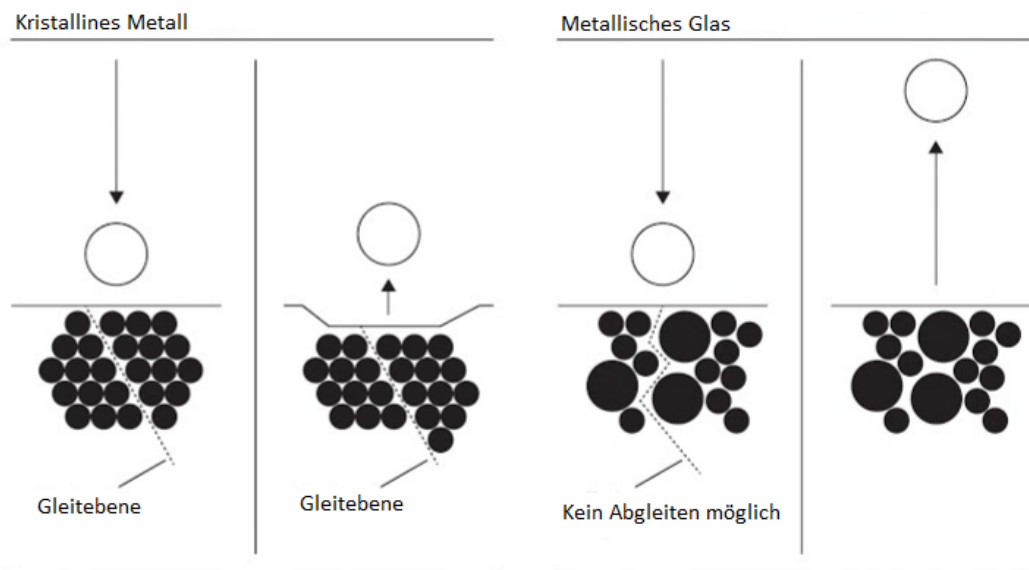


Abbildung 9: Verhalten eines metallischen Massivglases im Vergleich zum herkömmlichen Metall beim Aufprall einer Kugel [157]

Wird jedoch der elastische Bereich des metallischen Glases überwunden, so kommt es bei den meisten Massivgläsern kurz darauf zu einem katastrophalen Bruch der Probe. Der elastische Bereich liegt bei Massivgläsern bei rund 2% [133]. Die schlechte Plastizität ist ein großer Nachteil von metallischen Gläsern und es wurden schon unterschiedlichste Methoden wie das Mikrolegieren oder die kryogene Verjüngung angewandt, um amorphe Metalle stabiler zu machen (siehe auch Kapitel 1.9 und 1.10) [27, 77].

1.5.1 Das Grundmodell von Argon

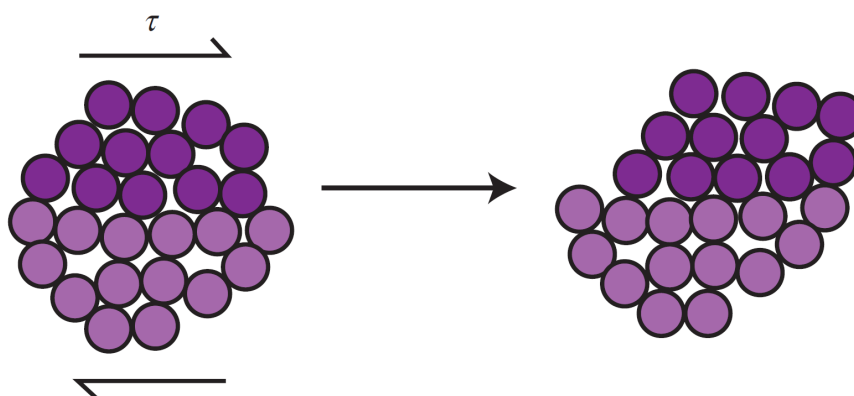


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Scherbandbildung in einem metallischen Glas ([170] nach [3])

Ein Modell zur Beschreibung der plastischen Verformung in metallischen Gläsern entwickelte Argon [3]. In Abbildung 10 ist dieses schematisch dargestellt. Das hier

zweidimensional dargestellte dichtest gepackte Cluster von zufällig verteilten Atomen wird Schertransformationszone (engl. "shear transformation zone" kurz STZ) genannt. Diese Bereiche haben eine Größe von ungefähr 1 nm und bestehen je nach Glas aus zehn bis einigen hundert Atomen, wobei die Aktivierungsenergie bei einigen Zehntel eV liegt [59]. In diesem Modell ordnen sich die Atome nach dem Anlegen einer Scherspannung τ , die einen kritischen Wert übersteigt, spontan und kooperativ neu an. So kann die Spannung in diesem sehr lokalen Bereich ausgeglichen werden. Die plastische Scherrate $\dot{\gamma}$ kann dabei mit der folgenden Arrhenius-Gleichung beschrieben werden [3, 4]:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_G \exp\left(-\frac{\Delta G^*(\sigma)}{k_b T}\right) \quad (15)$$

Dabei ist $\dot{\gamma}_G$ ein Vorfaktor in der Größenordnung von 10^{12}sec^{-1} , der vor allem in erster Linie die Debye-Frequenz, den anfänglichen Volumenanteil der aktiven Zentren ($\sim 0,4$) und die Größenordnung der erzwungenen Scherspannungen berücksichtigt. Der Exponent $\Delta G^*(\sigma)$ ist die Aktivierungsenergie für die Umwandlung in der Sattelpunktconfiguration [4]. Die weitere Ausbreitung dieser Scherverformung erfolgt durch Selbstorganisation. Die konzentrierte kleine Verzerrung der lokalen Atomstruktur durch diese eine STZ, löst die autokatalytische Anregung weiterer STZ aus, diese formieren sich zu einem einzigen großen sogenannten Scherband [72, 152, 170]. Hierbei spielt auch das freie Volumen eine wichtige Rolle, damit sich die erste STZ umordnen kann, wird ein gewisses freies Volumen benötigt. Diese erste STZ erzeugt dann wieder neues freies Volumen, das die nächste STZ nutzen kann und so weiter [153]. Durch die Verzerrung aufgrund der hohen lokalen Spannungen kann so auch komplett neues freies Volumen erzeugt werden [177].

Dieser Prozess ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt. Ein Atom mit dem Volumen v^* kann sich aufgrund hoher anliegender Spannung in das angrenzende eigentlich zu kleine Volumen v quetschen. So entsteht durch die Positionsänderung der angrenzenden Atome neues freies Volumen [177]. Zur Berechnung der Energie ΔG , die dafür notwendig ist, kann die für Kugeln entwickelte Gleichung von Eshelby genutzt werden [46]:

$$\Delta G^e = S \frac{(v^* - v)^2}{v} \quad \text{mit} \quad S = \frac{2}{3} \mu \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \quad (16)$$

S ist dabei die Steifigkeit mit dem Schermodul μ und der Poissonzahl ν [70]. Falls ein Atom die Barriere der Aktivierungsenergie in Scherrichtung überwindet, verringert sich seine Energie durch den Term $\tau\Omega$ (τ = Scherspannung; Ω = atomare Volumen), erhöht sich jedoch durch die Verformungsenergie ΔG^E . Für die treibende Energie zur Gewinnung neuen freien Volumens gilt daher:

$$\Delta G = \tau\Omega - S \frac{(v^* - v)^2}{v} \quad (17)$$

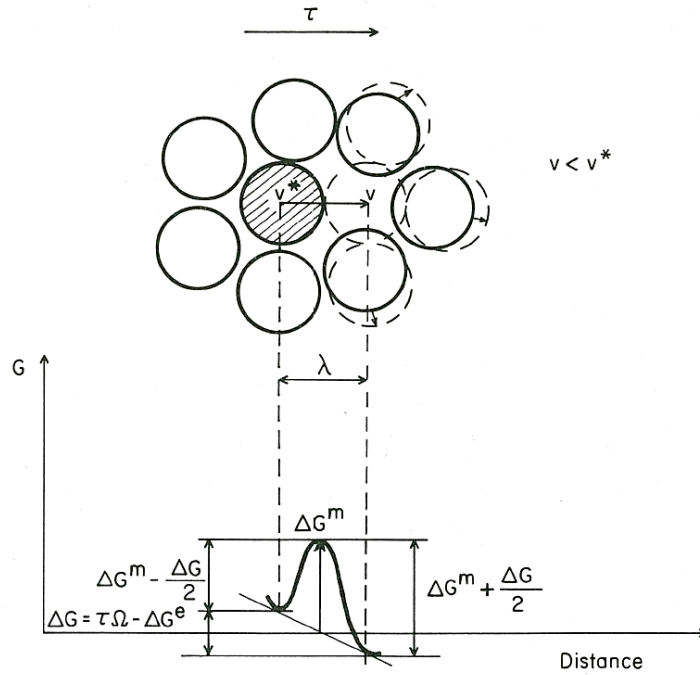


Abbildung 11: Gewinnung von neuem freiem Volumen [177]

Das kleinste Volumen v_m , in das ein Atom gequetscht werden kann, ergibt sich durch $\Delta G = 0$:

$$\tau\Omega = S \frac{(v^* - v_m)^2}{v_m} \quad (18)$$

Mit der Annahme $\tau \ll S$ folgt daraus:

$$v_m \approx v^* (1 - \sqrt{\tau/S}) \quad (19)$$

Das freie Volumen, das pro Sekunde erzeugt wird Δ^+v_f , kann nun berechnet werden. Dabei wird das freie Volumen pro Sekunde berücksichtigt, das durch Löcher einer Größe von v bis $v + dv$ durch Quetschen entsteht. Dabei gilt: $d(\Delta^+v_f) = (\text{Anzahl der möglichen Plätze } (AP)) \times (\text{Nettoanzahl von Vorwärtssprüngen auf jeden dieser Plätze pro Sekunde } (NV)) \times (\text{Gewonnenes Volumen pro Sprung } (GV))$.

Die Anzahl der möglichen Plätze kann mit der Gesamtzahl der Atome N , multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, dass diese ein Nachbarloch mit einem Volumen zwischen v und $v + dv$ haben, gleichgesetzt werden (siehe Gleichung 8):

$$AP = N \frac{\gamma}{v_f} \exp\left(\frac{-\gamma v}{v_f}\right) dv \quad (20)$$

Die Nettoanzahl von Vorwärtssprüngen pro Sekunde lässt sich aus der Differenz der Vorwärtsbewegung mit der Aktivierungsenergie $\Delta G^m - \Delta G/2$ und Rückwärtsbewegung mit der Aktivierungsenergie $\Delta G^m + \Delta G/2$ berechnen. Mit der Annahme, dass die Atome über die beiden Gleichgewichtslagen gleich verteilt, sind folgt:

$$NV = \nu \left[\exp \left(-\frac{\Delta G^m - \tau\Omega/2 + \Delta G^e/2}{k_B T} \right) - \exp \left(-\frac{\Delta G^m + \tau\Omega/2 - \Delta G^e/2}{k_B T} \right) \right] \quad (21)$$

Für das gewonnene freie Volumen kann einfach angenommen werden, dass sich dieses aus der Differenz des Volumens des Atoms v^* und des Lochs v berechnet:

$$GV = v^* - v \quad (22)$$

Schließlich ergibt sich aus diesen Gleichungen, für das pro Sekunde erzeugte freie Volumen $\Delta^+ v_f$, mit den Annahmen $\tau \ll S$ und $v \sim v^*$ [177]:

$$\Delta^+ v_f = \frac{\gamma v^*}{v_f} \frac{2k_B T}{S} \left[\cosh \left(\frac{\tau\Omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] N\nu \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{\gamma v^*}{v_f} \right) \quad (23)$$

1.5.2 Neuere Untersuchungen

Der Verlauf des Scherbandes durch die Matrix ist dabei in Bezug auf kleine Skalen nicht komplett geradlinig, sondern das Scherband propagiert in einer Zickzackbewegung. Der Inklinationwinkel liegt dabei von Schritt zu Schritt bei nur wenigen Grad und die Länge der einzelnen Segmente beträgt um die 100 Nanometer. In diesem Verlauf kommt es außerdem von Segment zu Segment zu Dichteunterschieden. Abwechselnd liegt die Dichte über und unter der Matrix, im Mittel beträgt diese Dichteänderung jedoch nur wenige Prozent. Die Massendichte des Scherbandes ist damit etwas kleiner als die der Matrix [72, 163, 166]. Die Dicke der Scherbänder in metallischen Gläsern beträgt nur rund 10 nm [221], für PdNiP sind es ~ 16 nm [72]. Durchbrechen die Scherbänder die Oberfläche des Materials, entsteht eine markante Scherbandstufe, die durch das Abgleiten entstanden ist. Diesen Offset kann man z.B. mit dem Rasterelektronenmikroskop (engl. scanning electron microscope kurz SEM) analysieren [59]. Ferner ist es möglich, mit einer Ionenfeinstrahlanlage (engl. focused ion beam kurz FIB) eine Lamelle an der Scherbandkante auszuschneiden, um so das Scherband von der Stufe aus im Transmissionselektronenmikroskop zu verfolgen [29, 72].

Bei metallischen Massivgläsern ist es wichtig, zwischen Zug- und Kompressionsversuchen zu unterscheiden. Es wurde noch kein metallisches Glas entwickelt, das überhaupt eine signifikante Plastizität unter Zugspannung zeigt [5]. Während eines Zugversuches führt das erste einzelne Scherband meist schon zu einem katastrophalen Bruch der Probe [141, 159]. Die Bruchebenen, die so entstehen, stimmen dabei aber nicht immer mit der Ebene der maximalen Spannung überein. Der Bruchwinkel, den das Scherband mit der Zugachse bildet, liegt immer etwas über 45° , wobei der Winkel bei einem Kompressionsexperiment immer etwas unter 45° liegt [159]. Für $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ liegt der Winkel, den das Scherband bildet, im Zugversuch bei 56° [141]. In einem Kompressionsversuch liegt der Winkel bei nur 42° , was gut mit anderen metallischen Gläsern übereinstimmt [37, 114, 159, 223]. Da während eines Kompressionsversuches

die Proben nicht sofort nach dem ersten Auftreten eines Scherbandes brechen, können komplexere Scherbandstrukturen entstehen. Die Scherbandausbildung, die maßgebend für die Stabilität eines amorphen Metalls ist, lässt sich am besten anhand von Abbildung 12 veranschaulichen.

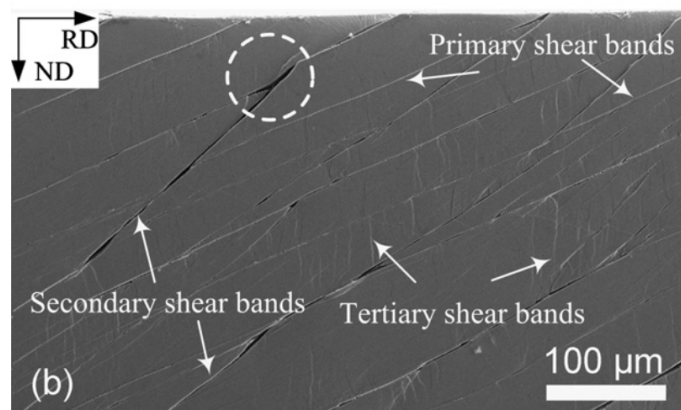


Abbildung 12: Scherbandmorphologie einer 60% deformierten ZrCuAlTi Probe [115]

Diese Abbildung zeigt eine SEM-Aufnahme einer 60% deformierten ZrCuAlTi Probe, an deren Oberfläche die Offsets der einzelnen Scherbänder zu erkennen sind. Bei einer Verformung durch Kaltwalzen bis ungefähr 20% entstehen nur primäre Scherbänder, die in einem gewissen Abstand parallel zueinander verlaufen [214]. Erst danach werden Sekundärscherbänder ausgebildet. Diese bilden sich, weil sich die erste Scherbandfamilie in Bezug zur Deformationsachse soweit gedreht hat, dass der Spannungszustand diesen nicht mehr zuträglich ist und die sekundären Scherbänder die Spannungen aufnehmen müssen [50]. Somit ist die benötigte kritische Spannung zur Reaktivierung vorhandener primärer Scherbänder nicht länger kleiner als die zur Initialisierung neuer sekundärer bezüglich der Spannungsrichtung. Im weiteren Verlauf der Deformation entstehen dann auch tertiäre Scherbänder zwischen den vorhandenen. Ab einer Verformung von ungefähr 40% entstehen dann auch Risse nahe bzw. aus den vorhandenen Scherbändern (siehe Kreis Abbildung 12) [115]. Diese Risse führen im weiteren Verlauf zum Bruch der Probe.

In Abbildung 13 ist die Bruchfläche einer komprimierten PdNiP abgebildet. Die venenartige Struktur lässt eindeutig darauf schließen, dass es während des Bruchs zum Schmelzen des Materials im Bereich der Bruchfläche gekommen ist und der Bruch duktil war [206]. Auch bei Bildung von Scherbändern, die nicht zum Bruch führen, können hohe Temperaturen im Bereich der unterkühlten Schmelze auftreten, die jedoch meist nicht zum Schmelzen des Probenmaterials führen [91, 110]. Im Bereich der maximalen Spannung kurz vor dem Bruch der Probe lässt sich für PdNiP eine Temperatur im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g für ein einzelnes Scherband abschätzen [210].

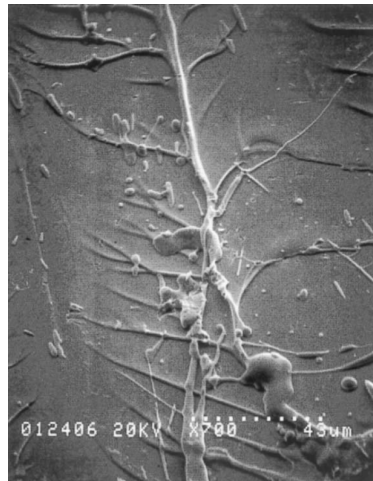
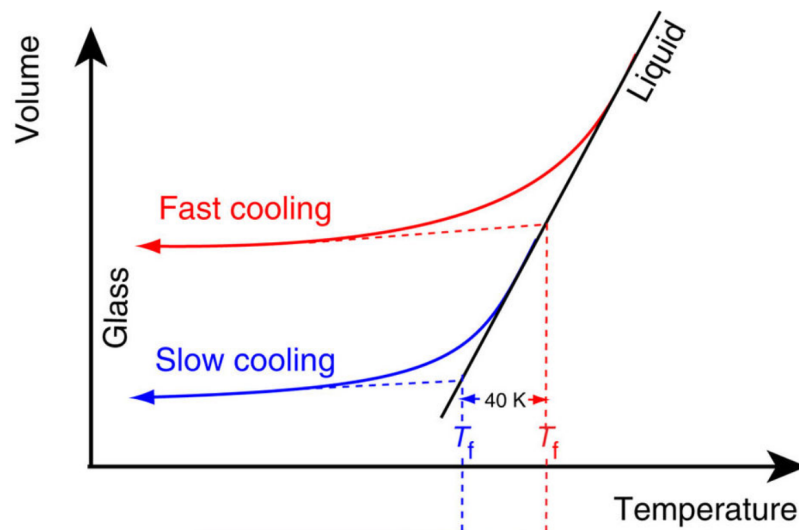


Abbildung 13: SEM Bild der Bruchfläche einer PdNiP Probe [206]

1.6 Fiktive Glastemperatur

Die fiktive Glastemperatur T_f wurde schon in Kapitel 1.4 erwähnt, sie gibt die Temperatur an, bei der die amorphe Struktur der Schmelze thermisch eingefroren wird [165].

Abbildung 14: Definition von T_f anhand von zwei unterschiedlich schnell abgekühlten Gläsern [99]

In Abbildung 14 sind die Kühlkurven von zwei unterschiedlich schnell abgeschreckten Gläsern dargestellt. Je schneller ein Glas abgekühlt wird, desto mehr freies Volumen konnte eingefroren werden und desto höher ist die fiktive Temperatur T_f . Bei Variation der Kühlrate um vier Größenordnungen ändert sich die fiktive Temperatur T_f eines Massivglases um bis zu 40°C [99]. Bei einer Auslagerung des metallischen Glases kann mit Hilfe der fiktiven Temperatur T_f das restliche vorhandene freie Volumen abgeschätzt werden, das noch übrig geblieben ist (siehe auch Kapitel 1.7) [12]. Die

Glasübergangstemperatur T_g ändert sich dabei nämlich nicht entscheidend.

Zur Bestimmung der fiktiven Temperatur T_f eines metallischen Glases eignet sich am besten eine Kalorimeter-Messung, mit der die Wärmekapazität C_p bestimmt werden kann (siehe auch Kapitel 2.1). Hierfür reicht eine einfache DSC-Messung mit einer Heizrate von z.B. 20 K/min. Die Bestimmung erfolgt nicht wie bei anderen Methoden über die Kühlrate. Das vereinfacht die Messung, da es schwieriger ist, eine konstante Kühlrate über einen längeren Zeitraum zu halten [51]. Zur Berechnung der fiktiven Temperatur T_f , damals fiktive Grenztemperatur genannt, führte Moynihan folgende Integralgleichung ein [140]:

$$\int_{T_2}^{T_f} (C_{pe} - C_{pg})dT_f = \int_{T_2}^{T_1} (C_p - C_{pg})dT \quad (24)$$

Dabei ist T_2 eine Temperatur deutlich über der Glasübergangstemperatur T_g an einem Punkt, wo die Wärmekapazität die der des flüssigen Equilibriums C_{pe} entspricht. T_1 liegt weit unter dem Glasübergang im Bereich der Wärmekapazität des Glases C_{pg} . Der Grund für das Gleichsetzen der beiden Integrale ist auch in Abbildung 14 ersichtlich, die Tangenten der beiden Zustände schneiden sich im Punkt T_f (siehe auch Abbildung 7).

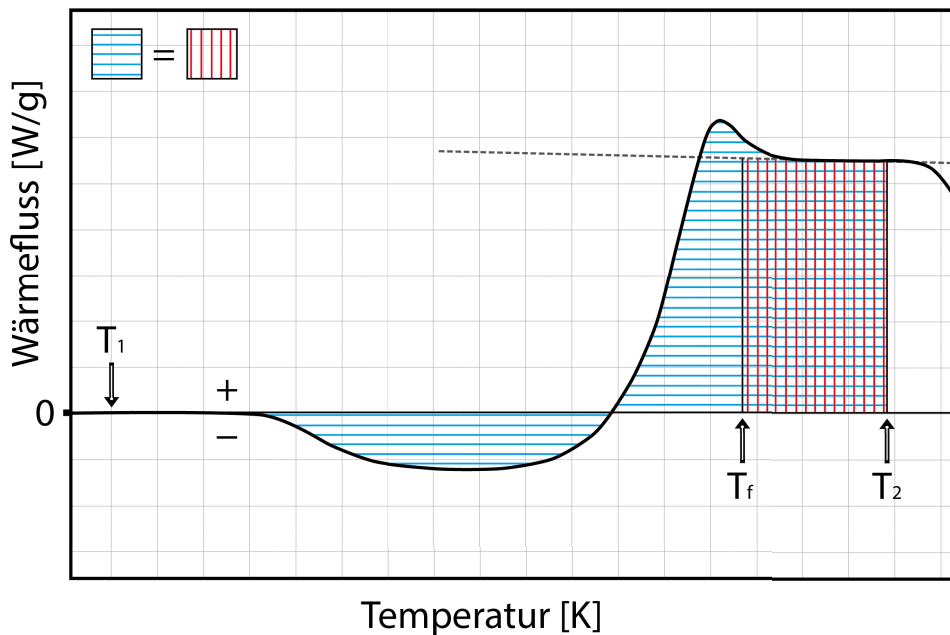


Abbildung 15: Integrale zur Berechnung der fiktiven Temperatur T_f

In Abbildung 15 werden diese beiden Integrale zur Brechnung von T_f anhand einer schematischen DSC-Messkurve eines metallischen Glases veranschaulicht. Aufgrund des Vergleiches zweier Integrale kann auch anstelle der Wärmekapazität C_p der normierte Wärmefluss H_f genutzt werden (siehe auch Formel 28 in Kapitel 2.1). Das erste Integral (blaue Fläche) beginnt vor der Relaxation des Glases und reicht bis zu einem Punkt in der unterkühlten Schmelze kurz vor Beginn der Kristallisation. Hierbei ist es wichtig,

dass die mathematische Fläche und nicht die absolute Fläche berechnet wird, und somit die Fläche unterhalb von null negativ gewertet wird. Das zweite Integral (rote Fläche) geht von dem Endwert des ersten Integrals zurück bis zu dem Punkt, an dem beide Flächen gleich groß sind. Diese Integralgrenze bestimmt die fiktive Temperatur T_f [140]. Je höher also die so berechnete fiktive Temperatur T_f ist, desto mehr freies Volumen hat der gemessene Zustand des amorphen Metalls.

1.7 Relaxation metallischer Gläser

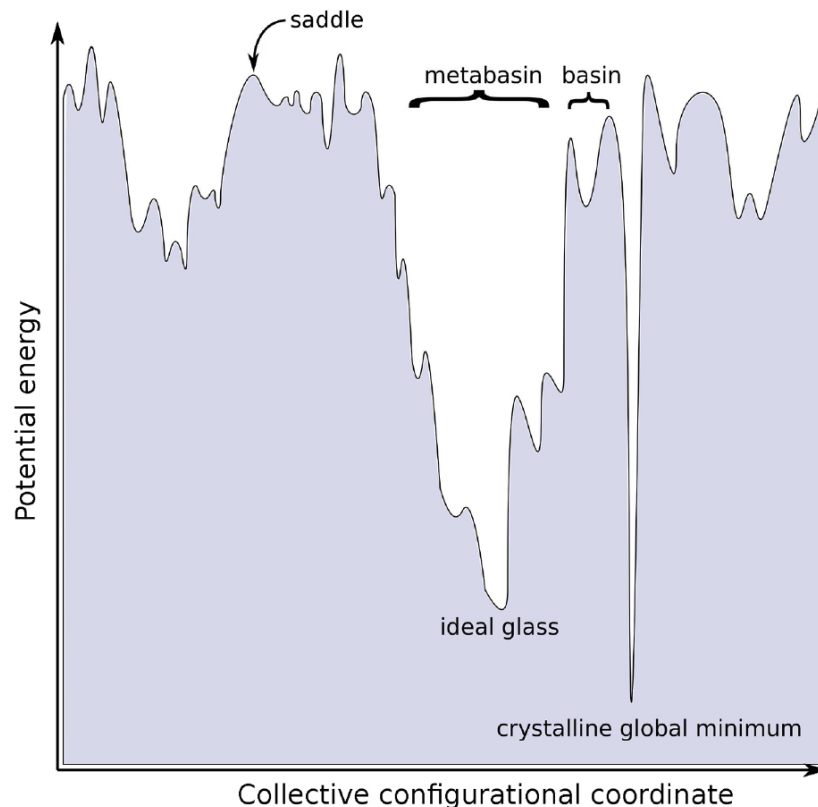


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Potentiallandschaft für ein metallisches Glas [162]

Der Prozess der Relaxation eines metallischen Glases lässt sich anhand einer Potentiallandschaft, wie in Abbildung 16 dargestellt, erläutern. Als Grundzustand eines amorphen Metalls wird eines der vielen lokalen Minima angenommen, das eine vergleichsweise hohe potentielle Energie aufweist. Das globale Minimum ist jedoch immer der kristalline Zustand, da ein metallisches Glas stets metastabil ist [162]. Durch Relaxation des amorphen Metalls verringert sich die potentielle Energie und das Glas wandert bildlich gesprochen nach unten in ein angrenzendes anderes lokales Minimum, welches nicht das absolute Minimum, bezogen auf den amorphen Zustand darstellen muss. Die Barriere, die überwunden werden muss, um in den kristallinen Zustand überzugehen, wird somit erhöht [134]. Das "ideale Glas" weist die niedrigste potentielle

Energie auf und ist somit äquivalent zu dem "vollständig" relaxierten metallischen Glas, was jedoch immer noch ein metastabiler Zustand ist. Hierbei ist es noch wichtig, je höher die Abkühlrate beim Erstarren der Schmelze ist, desto höhere lokale Minima können erreicht werden [154].

Der Prozess der Relaxation eines Glases kann auch als strukturelle Erholung betrachtet werden, da es während der Relaxation hauptsächlich zu einer atomaren Umstrukturierung der amorphen Struktur kommt [94]. Als erstes erkannten Johari et al., dass es für Gläser zwei Hauptrelaxationsprozesse gibt, die primäre α -Relaxation und die sekundäre β -Relaxation [88]. Diese beiden Mechanismen können auch genutzt werden, um den Vorgang der Erholung in metallischen Gläsern zu beschreiben [217]. Sie lassen sich anhand der Potentiallandschaft in Abbildung 16 erklären, bei der es große lokale Minima, die aus mehreren kleineren lokalen Minima bestehen, gibt. Ein Sprung von einem großen lokalen Minima in ein anderes wird der α -Relaxation zugeordnet, wohingegen ein kleiner Schritt von einem in das nächste lokale Minima der β -Relaxation zugeschrieben wird (siehe auch Abbildung 111) [179]. Im Zuge der α -Relaxation muss also eine größere Energiebarriere überwunden werden, was einer globalen kooperativen Umordnung der Atome entspricht. Es kommt zu einer Bewegung eines ganzen Atomclusters oder zu einem Atomaustausch zwischen einzelnen Clustern [17]. Bei der β -Relaxation kommt es hingegen nur zu einer sehr lokalen Verschiebung, diese kann als eine Atombewegung in einem festen Käfig (angrenzende Atome des Clusters) angesehen werden [167]. Dieser Prozess ist im Gegensatz zur α -Relaxation schnell und reversibel [215]. Die Bewegung der Atome läuft bei der β -Relaxation in Bereichen ab, die kleiner als ein Atomabstand sind [81]. Des Weiteren soll sie zu einer Verringerung der Unordnung beitragen, es stellt sich also ein leicht veränderter amorpher Zustand mit kleinerer potentieller Energie im Vergleich zum Ausgangszustand ein [105].

Durch das Relaxieren bzw. Auslagern von metallischen Gläsern kommt es zu einer Vernichtung des freien Volumens und somit zu einer Erhöhung der Dichte der Legierung, was sich leicht makroskopisch messen lässt [212]. Die Änderung des freien Volumens kann über die fiktive Temperatur bestimmt werden (siehe Kapitel 1.6). Diese Veränderung hat auch einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der amorphen Legierungen. Aufgrund der Auslagerung nimmt sowohl die Bruchzähigkeit als auch die Plastizität stark ab [109, 167]. Durch das Auslagern eines Zirkon-basierten metallischen Glases reduzierten Murali et al. die Bruchdehnung in einem 4-Punkt-Biegeversuch um mehr als die Hälfte, das Material wurde spröde, war aber immer noch vollkommen amorph [144]. Diese Veränderung des plastischen Verhaltens der metallischen Gläser wird der zuvor eingeführten β -Relaxation zugeschrieben [105]. Wegen der ähnlichen Größe der Aktivierungsenergie der β -Relaxation und der Potentialenergiebarriere der STZ (siehe Kapitel 1.5) wird eine direkte Verbindung zwischen ihnen angenommen [215]. Die STZ wiederum sind eine treibende Kraft der Deformation in metallischen Gläsern [3].

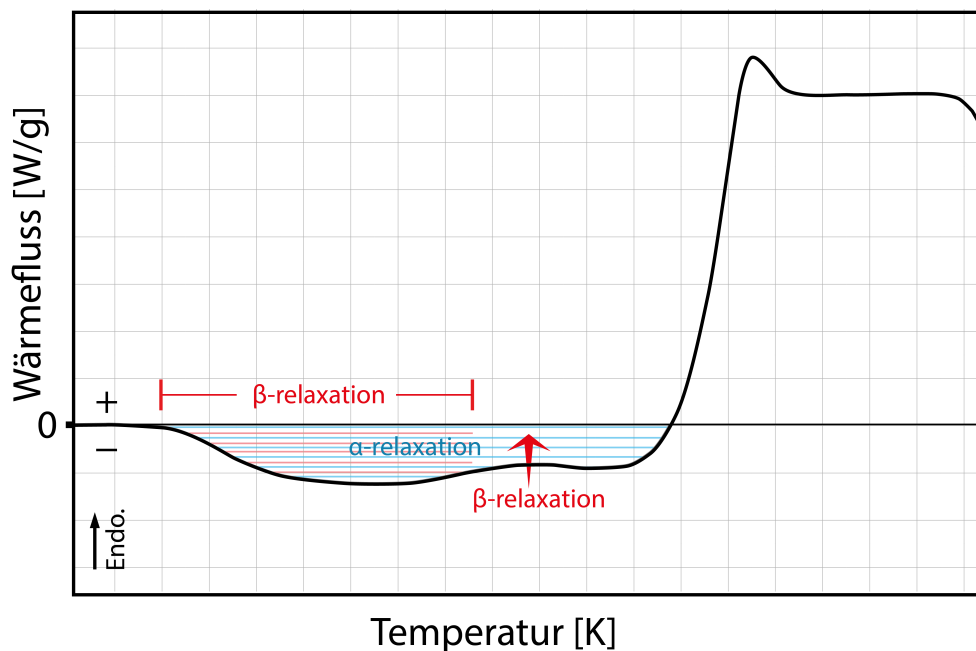


Abbildung 17: Schematische Darstellung einer DSC Kurve zur Erläuterung der α - und β -Relaxation

Experimentell können die beiden Relaxationsprozesse z.B. mit einem Differenzkalorimeter (siehe Kapitel 2.1) untersucht werden. In Abbildung 17 ist eine Differenzkalorimeter-Messkurve im Bereich des Glasübergangs skizziert. Dabei lässt sich der Bereich vor dem Glasübergang der α - und β -Relaxation zuordnen [105]. Der gesamte große exotherme Peak ist dabei die α -Relaxation, wobei diese von der β -Relaxation überlagert wird. Chen ordnete den endothermen Anteil zwischen den beiden exothermen Peaks erstmals 1981 der β -Relaxation zu. Er führe dazu Auslagerungsexperimente unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g an $Pd_{48}Ni_{32}P_{20}$ durch [21]. Dieser endotherme Prozess ist jedoch nicht direkt mit der β -Relaxation gleichzusetzen, sondern ist die Umkehrung dieser. Die β -Relaxation und somit eine Enthalpieänderung findet schon bei kleineren Temperaturen vor dem endothermen Anteil statt. Die β -Relaxation überlagert dort das Signal der α -Relaxation und kann nicht direkt von ihr getrennt werden. Im Verlaufe der Differenzkalorimetermessung kommt es dann bei höheren Temperaturen zur Umkehr der β -Relaxation und dem endothermen Peak. Die β -Relaxation beginnt schon bei Temperaturen deutlich unterhalb der α -Relaxation und kann somit für den zweiten exothermen Peak nicht verantwortlich sein [216]. Bis heute sind α - und β -Relaxation Untersuchungsgrundlage vieler Arbeiten, da beide Prozesse noch nicht vollständig physikalisch erklärt werden können und es noch viele offene Fragen gibt [215].

1.8 Kritische fiktive Temperatur

Die kritische fiktive Temperatur ist ein sehr neues Konzept, das erst 2013 von Kumar et al. eingeführt wurde [99]. Sie wurde entwickelt, um das mechanische Verhalten von metallischen Gläsern besser zu verstehen, um so neue spezifische Herstellungskriterien

zu entwickeln, die die Sprödigkeit verringern sollen. Der Einfluss der Zusammensetzung, der Abschreckrate und der Auslagerung auf die Plastizität von amorphen Metallen bei Raumtemperatur soll mit dem Konzept abgeschätzt werden.

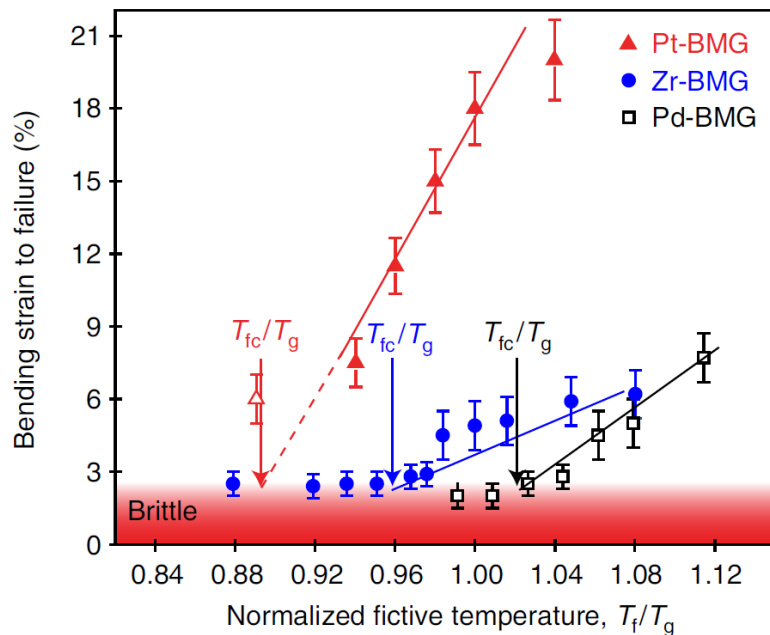


Abbildung 18: Kritische Biegedehnung bei Raumtemperatur aufgetragen gegen die normierte fiktive Temperatur zur Bestimmung der kritischen fiktiven Temperatur [99]

In Abbildung 18 ist die grafische Berechnung der kritischen fiktiven Temperatur T_{fc} für drei unterschiedliche Legierungen dargestellt. Zunächst wird die maximale Biegedehnung bis zum Bruch für die "as-cast" (unbehandelt nach dem Guss) Proben gemessen, danach werden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert, um so die fiktive Temperatur T_f und somit das freie Volumen zu reduzieren. Die ausgelagerten Proben werden dann wiederum in einem 3-Punkt-Biegeversuch (siehe auch Kapitel 2.4) gebrochen. Alle drei Gläser zeigen das schon angesprochene zu erwartende Verhalten. Durch eine Verringerung des freien Volumens werden sie spröder. Diese einzelnen Messpunkte können jetzt angefüttet werden und der Schnittpunkt der Geraden mit dem Beginn des plastischen Bereichs bei rund 2,5% ergibt die kritische fiktive Temperatur T_{fc} . Zur Berechnung wird die normierte fiktive Temperatur genutzt, da sich auch die Glasübergangstemperatur T_g durch die Auslagerung leicht verschieben kann und somit von Messung zu Messung schwankt. So ergeben sich für die drei von Kumar gemessenen Legierungen folgende Werte:

	T_{fc}	T_g (K)	T_{fc} (K)	$T_g - T_{fc}$ (K)
$Pt_{57,5}Cu_{14,7}Ni_{5,3}P_{22,5}$	$0,89 T_g$	503	446	57
$Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$	$1,02 T_g$	568	580	-12
$Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$	$0,96 T_g$	623	598	25

Tabelle 1: Messwerte der kritischen fiktiven Temperatur für drei metallische Massivgläser [99]

Die fiktive kritische Temperatur kann dabei auch in Abhängigkeit von T_g angegeben werden. Die gemessenen metallischen Massivgläser lassen sich nach ihrem Verhalten gegenüber Auslagerungsversprödung in zwei Klassen einordnen. Das so entstandene Modell ist in Abbildung 19 dargestellt [6]. Die erste Klasse bildet das Pd-basierte Massivglas, hier ist $T_g - T_{fc} < 0$. Mit der Annahme, dass T_f minimal kleiner ist als T_g , T_f ist hierbei die fiktive Temperatur des metallischen Glases, welches bei der kritischen Kühlrate R_c hergestellt wurde. Für die Gläser dieses Typs I ist die kritische Kühlrate für die Versprödung des Materials R_e größer als die kritische Kühlrate R_c . Diese Massivgläser sind sehr sensitiv gegenüber der Kühlrate bei der Herstellung und ändern diesbezüglich ihr Verhalten zwischen plastisch und spröde. Ist $T_g - T_{fc}$ stark negativ, so ist es nicht möglich, von diesen Legierungen ein Massivglas herzustellen, das sich plastisch verformen lässt.

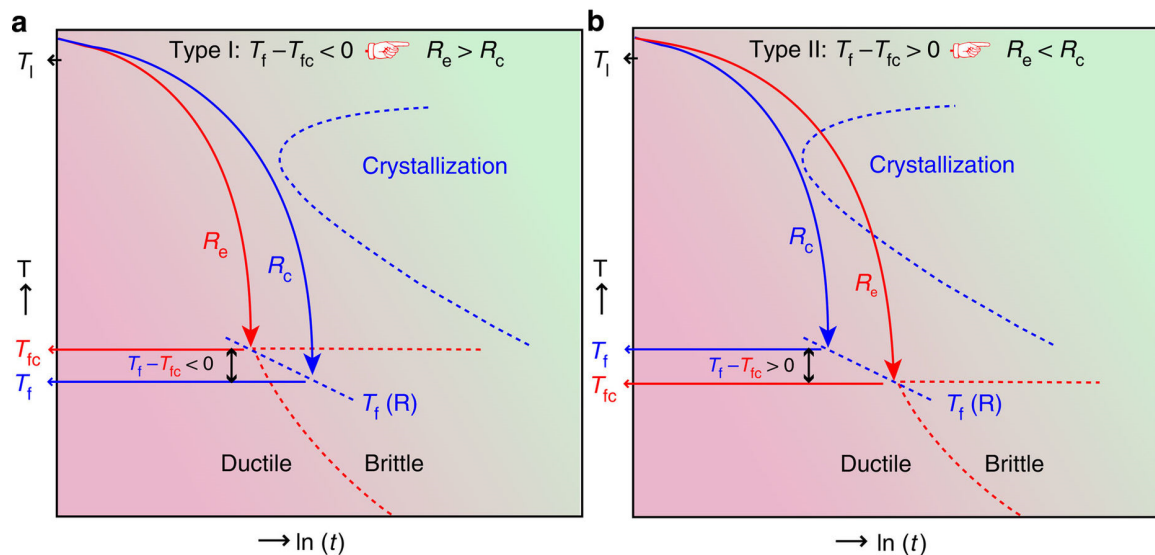


Abbildung 19: TTT-Diagramm zur Erklärung der zwei unterschiedlichen Typen von metallischen Gläsern bezüglich der fiktiven kritischen Temperatur: a) Typ I $T_f - T_{fc} < 0$ b) Typ II $T_f - T_{fc} > 0$ [99]

Bei den Gläsern des Typs II, welche bei Kumar Zr und Pt-basiert sind, ist $T_g - T_{fc} > 0$. Außerdem ist bei ihnen R_e kleiner als die kritische Kühlrate, sie sind als Massivgläser im "as-cast" Zustand also immer plastisch verformbar. Ist der Wert nur gering positiv, wie beim $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ Glas, so kann dieses eine Auslagerungsversprödung erleiden. Bei sehr stabilen Gläsern bei denen $T_g - T_{fc}$ sehr groß ist, wie für $Pt_{57,5}Cu_{14,7}Ni_{5,3}P_{22,5}$, führt die Auslagerung bei praktikablen Relaxationszeiten nicht zu einer Versprödung [99]. Fasst man diese Erkenntnisse zusammen, so lässt sich mit Hilfe der kritischen fiktiven Temperatur eine Aussage über die Stabilität des Glases bezüglich thermischer Einflüsse machen.

1.9 Mikro-Legieren

Um die Eigenschaften von metallischen Gläsern zu verbessern, werden einer bekannten Legierung kleine Anteile von wenigen Atomprozenten eines neuen Elements hinzulegiert [27, 122]. Dieses Verfahren wird Mikro-Legieren genannt und wurde schon im alten China vor mehr als 4000 Jahren angewandt, aber nicht bei Gläsern. Cu-Sn (Bronze) wurde mit kleinen Anteilen von Blei versetzt [116, 193]. Diesbezüglich wird vor allem bei metallischen Gläsern das "Try-and-Error-Prinzip" angewandt, da nicht im Vorhinein klar ist, welches Element eine Verbesserung der Eigenschaften zur Folge hat. Somit kann das Zulegieren auch zum Nachteil von einzelnen Charakteristika werden [181]. Andererseits können schon Änderungen von nur 0,25 Atomprozent einen deutlich positiven Einfluss auf spezielle Eigenschaften haben [86]. Durch Mikro-Legieren können z.B. die Stabilität und somit die Glasbildungsfähigkeit, die Plastizität oder die thermischen Eigenschaften einer amorphen Legierung verbessert werden [193]. In der Tabelle 2 sind beispielhaft verschiedene metallische Gläser und deren Eigenschaften aufgelistet, die durch Mikro-Legieren verbessert werden konnten.

Beim Zulegieren können zunächst zwei allgemeine Vorgehensweisen unterschieden werden. Zum einen wird zur vorhandenen Legierung ein gewisser Prozentsatz eines neuen Stoffes hinzulegiert, dabei bleibt das Verhältnis der Grundstoffe zueinander erhalten [34]. Zum anderen kann auch nur ein Bestandteil des metallischen Glases in Teilen oder ganz durch ein neues Element ersetzt werden, wodurch sich die Gewichtung der Grundbestandteile ändert [174].

Wang konnte durch Zulegieren von Kohlenstoff die thermische Stabilität eines Zirkon basierten metallischen Glases verbessern [195]. Durch den Kohlenstoff wurde die Kristallisationstemperatur T_x um fast 20 Kelvin zu höheren Temperaturen verschoben. Außerdem konnte so die Kristallisationsenthalpie von 1,20 KJ/mol auf 0,96 KJ/mol reduziert werden, was die treibende Kraft zur Kristallisation verringert und das metallische Glas so thermisch stabiler machte.

	T_g (K)	T_x (K)	ΔT (K)	ε_f (%)	D_k (mm)	Lit.
$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$	623	683	60	-	-	[195]
$Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_9Be_{22,5}C_1$	623	712	89	-	-	[195]
$Cu_{50}Zr_{50}$	670	-	-	7,9	-	[34]
$Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al_5$	698	-	-	18	-	[34]
$Ce_{70}Al_{10}Cu_{20}$	337	410	73	-	2	[220]
$Ce_{69,5}Al_{10}Cu_{20}Co_{0,5}$	337	419	82	-	10	[220]
$Fe_{77}Ga_3P_{12}C_4B_4$	-	-	28	-	0,025	[174]
$Fe_{77}Ga_3P_{9,5}C_4B_4Si_{2,5}$	-	-	48	-	2,5	[174]
$Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$	-	-	-	4	-	[208]
$Zr_{59}Ta_5Cu_{18}Ni_8Al_{10}$	673	770	97	9,5	-	[208]

Tabelle 2: Einfluss von Mikro-Legieren auf Eigenschaften wie die plastische Bruchdehnung ε_f oder die maximale Gussdicke D_k beispielhaft für verschiedene metallische Gläser (- keine Werte)

Neben der Glasbildungsfähigkeit konnte auch die Plastizität durch Zulegieren deutlich erhöht werden. Das et al. fügten zum bekannten CuZr Glass 5% Al hinzu und konnten so die Plastizität im Kompressionsversuch mehr als verdoppeln [34]. Durch die Verbesserung der Glasbildungsfähigkeit ist es oft auch möglich, eine größere Probe herzustellen und so den kritischen Durchmesser D_k zu erhöhen. Durch die Hinzufügung von nur 0,5 % Kobalt konnte Zhang die maximale Gussdicke eines Cerium basierten Massivglases von 2 auf 10 mm verfünffachen [220]. Shen konnte sogar eine noch wesentlich größere Verbesserung erzielen, das metallische Glas FeGaPC konnte er durch das Zulegieren von Silizium als Massivglas mit einer Dicke von 2,5mm abschrecken. Zuvor war es nur möglich FeGaPC als Band mit einer Dicke von 0,025 mm herzustellen. Somit konnte durch Mikro-Legieren ein neues Massivglas entwickelt werden [174]. Außerdem ist es auch möglich, ein Element mit einem kleinen Atomprozentanteil komplett gegen ein anderes auszutauschen. Xing et al. konnten so die Plastizität eines Zirkon basierten Glases durch Austausch von Titan gegen Tantal mehr als verdoppeln [208]. Zudem wurde in diesem Fall auch zusätzlich der Anteil von Zirkon und Kupfer leicht variiert.

Es zeigt sich, dass sich viele unterschiedliche Klassen von metallischen Gläsern bezüglich ihrer Hauptkomponenten durch Mikro-Legieren von unterschiedlichsten Elementen deutlich verbessern lassen. So entstehen viele neue Gläser und die Klasse der Massivgläser kann aufgrund der verbesserten Stabilität vergrößert werden [193].

Welchen genauen Einfluss das Mikro-Legieren im Allgemeinen auf die verschiedenen metallischen Gläser hat und wieso es zu einer so starken Änderung der Eigenschaften kommt, ist aber nicht eindeutig geklärt [133]. Die Verbesserung der thermischen

Stabilität eines metallischen Glases kann z.B. bei einer Kristallisation, die in einem Schritt abläuft (siehe Abbildung 112), für bestimmte Gläser dadurch erklärt werden, dass durch Zulegieren wesentlich komplexere kristalline Strukturen gebildet werden. Durch das neue Element kann es zur Bildung neuer Phasen kommen oder es werden bestimmte Phasen bevorzugt, jedoch ändert sich dabei der gesamte Kristallisationsprozess nicht. In diesem Fall wird das Umordnen der Atome erschwert und es kommt zu mehr Interdiffusion, was die Kristallisation zu höheren Temperaturen verschiebt. Der Bereich der unterkühlten Schmelze ist nun größer und die Stabilität der amorphen Legierung wurde erhöht [122]. Die Erklärung gilt aber sicher nicht für alle betreffende Gläser, zumal es schwierig ist, alle vorhandenen Phasen einer komplexen Legierung zu identifizieren, was auch für die Vorhersage zur Bildung neuer Phasen gilt. Es lässt sich somit im Vorhinein nicht abschließend beurteilen, welches Element zu einem bekannten metallischen Glas zwecks einer Verbesserung hinzugefügt werden sollte [133].

1.10 Kryogene Verjüngung

In Abbildung 20 wird schematisch erläutert, was genau unter Verjüngung bei metallischen Gläsern zu verstehen ist.

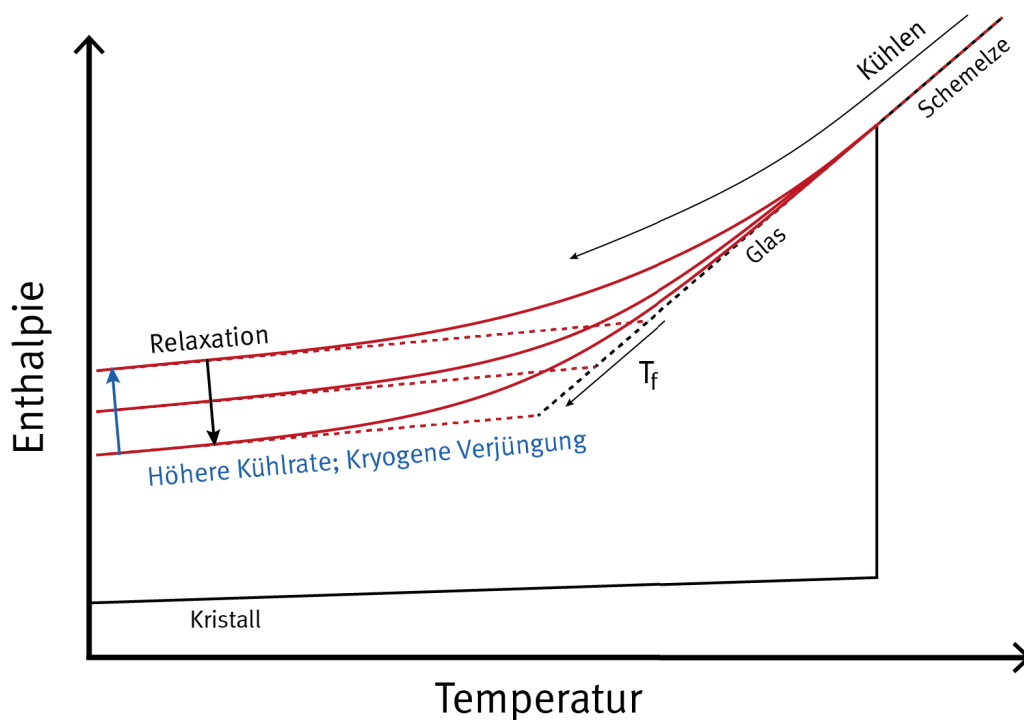


Abbildung 20: Schematische Illustration der Enthalpie gegen die Temperatur im Bereich des Glasübergangs zur Veranschaulichung der Verjüngung und Relaxation von Gläsern (nach [125, 131, 191])

Wie schon in Kapitel 1.6 beschrieben, lassen sich je nach Kühlrate unterschiedliche metallische Gläser einstellen, die sich anhand der fiktiven Temperatur T_f charakterisieren lassen [165]. Durch die Verjüngung eines amorphen Metalls kann ein Zustand

mit einer höheren Enthalpie erreicht werden, der dem einer höheren Kühlrate des "as-cast" Zustandes entspricht. Der Prozess der Verjüngung ist also die Umkehrung der Relaxation [191].

Die ersten Experimente und Simulationen zur thermischen Verjüngung von Gläsern wurden zunächst mit Auslagern und Zyklieren von Gläsern oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g unternommen [191]. Darüber hinaus konnte eine Verjüngung eines amorphen Metalls durch Kugelstrahlen, vor allem bei niedrigen Temperaturen, erreicht werden [32]. Das Verfahren der kryogenen Verjüngung zur Verbesserung der Plastizität eines metallischen Glases wurde dann von Ketov et al. entwickelt [90]. Diese Methode ist wesentlich schonender, sie übt z.B. keine mechanischen Einflüsse auf das Material, wie das Kugelstrahlen, aus und findet nur bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur statt.

Um ein metallisches Massivglas kryogen zu verjüngen, wird es mehrmals thermisch zyklert, hierfür wird es mehrfach von Raumtemperatur auf 77K abgeschreckt und wieder erhitzt [90]. So kommt es zu thermischen Spannungen im Material, wie in der folgenden Abbildung gezeigt:

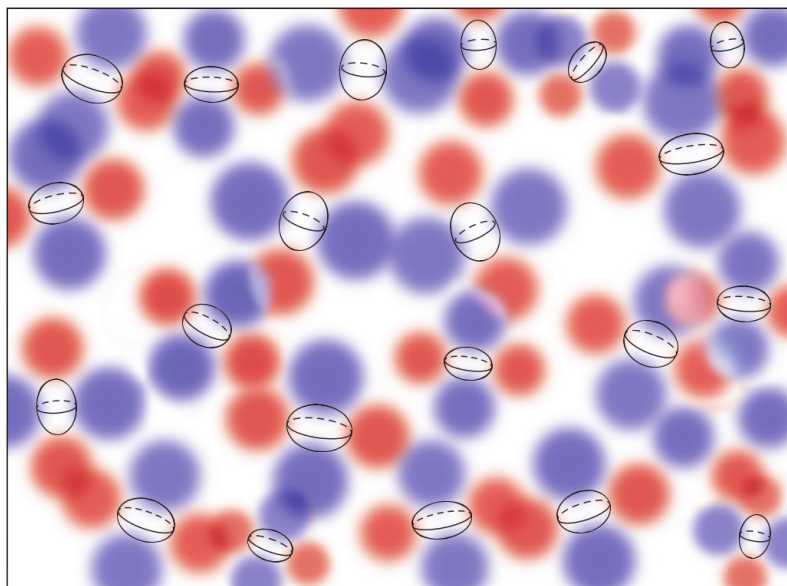


Abbildung 21: Schematische Darstellung des heterogenen thermischen Spannungskoeffizienten in einem metallischen Glas [77]

Die aufgrund der amorphen Struktur heterogen verteilten thermischen Spannungskoeffizienten, die hier als Ellipsoide dargestellt sind, sind lokal verschieden. Die roten und blauen Bereiche stellen dabei Regionen mit Zug- respektive Kompressionsspannungen dar. Durch das Anlegen eines hohen thermischen Gradienten induzieren diese interne Spannung, die zu einer irreversiblen Änderung der lokalen Atomstruktur führen können. So wird das metallische Glas "noch" heterogener, es wird z.B. neues freies Volumen erzeugt und das Glas wird schließlich verjüngt. Würde dies nicht bei tiefen Temperaturen passieren, so würden die hohen Temperaturen wieder zum Gegenprozess der Relaxation führen und die Verjüngung unterdrücken [77]. Für die kryogene Verjüngung des

metallischen Glases wird also die vorhandene heterogene Struktur ausgenutzt und noch zusätzlich verstärkt. Durch den Zugewinn an freiem Volumen ist es theoretisch auch möglich, die Plastizität eines metallischen Massivglases zu verbessern. Messergebnisse diesbezüglich von Ketov, für ein ZrCuFeAl Glas, sind in den folgenden Abbildungen dargestellt [90]:

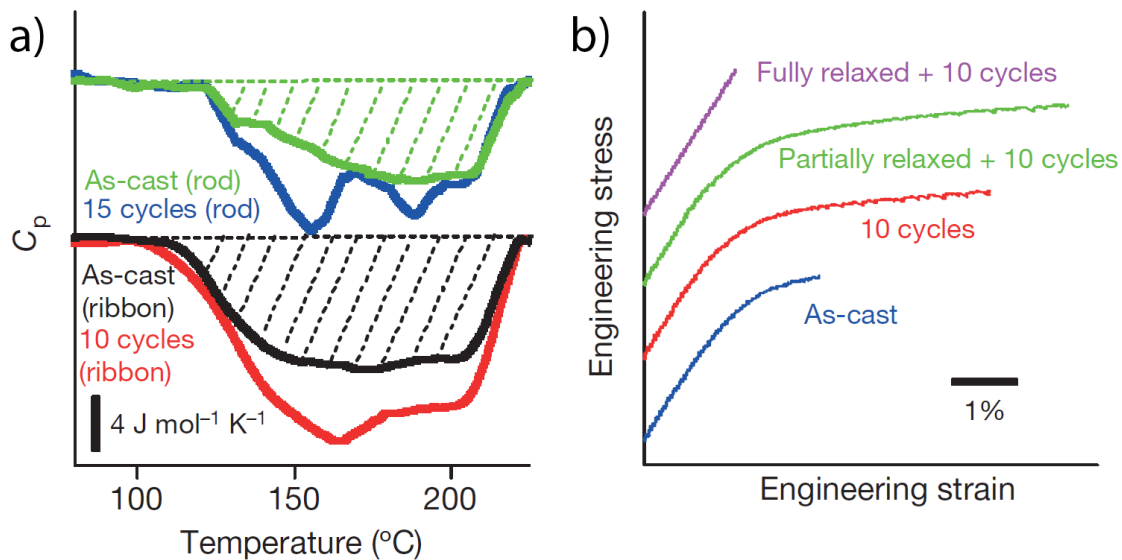


Abbildung 22: Effekt der kryogenen Verjüngung für ZrCuFeAl: a) Erhöhung des freien Volumens b) Verbesserung der Plastizität [90]

Zur Untersuchung des Effekts der kryogenen Verjüngung wurden DSC-Messungen (Abbildung 22 a)) und Kompressionsversuche (Abbildung 22 b)) an den zyklerten Proben durchgeführt. Die DSC-Kurven unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g zeigen, dass sich das freie Volumen durch die Verjüngung sowohl für Bänder als auch für Massivgläser vergrößert. Jedoch ist dieser Effekt von der Zyklenzahl abhängig und verschwindet nach 25 Zyklen wieder. Auch die Plastizität konnte durch kryogenes Zyklieren verbessert werden. Hier verbessert sich im Gegensatz zu den DSC-Messungen die Plastizität von Zyklus zu Zyklus bis zu den maximal durchgeführten 60 Durchläufen. Durch zuvor ausgelagerte Proben konnte die Verbesserung der Plastizität sogar noch verstärkt werden, dies zeigte sich aber nur für teilrelaxierte Kompressionsproben [90]. Für ZrCuFeAl konnte also ein eindeutiger Effekt durch Verjüngung nachgewiesen werden. Auch für $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ und $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5$ (Vitrelloy 105) konnte eine Verbesserung der Plastizität beobachtet werden [61, 63].

2 Genutzte Messverfahren

Im folgenden Kapitel werden alle Messverfahren, die Hauptbestandteil dieser Arbeit sind, genauer theoretisch erörtert. Auf unwichtigere Messmethoden wird nicht explizit eingegangen. Als erstes wird das dynamische Differenzkalorimeter beschrieben, da die Messungen an diesem den größten Bestandteil dieser Arbeit ausmachen.

2.1 Dynamisches Differenzkalorimeter

Mit dem dynamischen Differenzkalorimeter (engl. *differential scanning calorimeter* kurz DSC) lassen sich Wärmetönungen in Abhängigkeit einer Temperatur messen. So können z.B. Phasenumwandlungen von metallischen Legierungen analysiert werden. Hierfür wird die Probe und parallel eine Referenz mit einer spezifischen Heizrate oder Kühlrate über den zu untersuchenden Temperaturbereich gefahren, auch eine isotherme Analyse von Prozessen ist möglich. Je nach Aufbau werden zwei verschiedene Typen von DSCs unterschieden. Zum einen gibt es das dynamische Wärmestromdifferenzkalorimeter und zum anderen das dynamische Leistungsdifferenzkalorimeter [74]. In der folgenden Abbildung ist der Aufbau des Wärmestromdifferenzkalorimeters schematisch dargestellt:

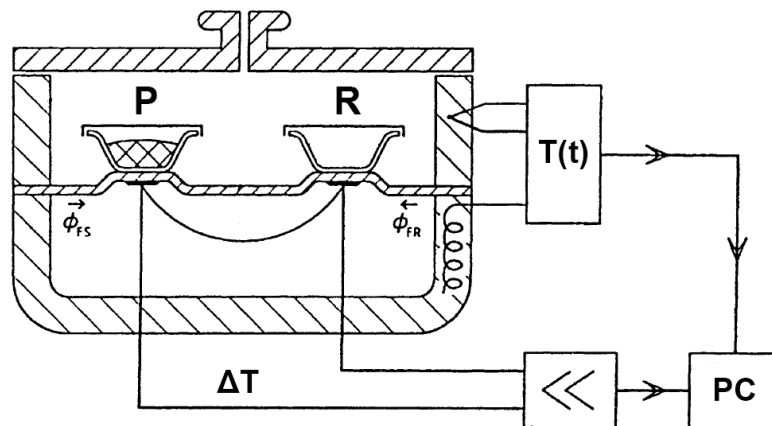


Abbildung 23: Schematische Darstellung des dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimeters (nach [130])

Beim Wärmestromdifferenzkalorimeter befinden sich sowohl die Probe als auch die Referenz in derselben Heizkammer. Die Probe wird für die Messung in einen Tiegel, z.B. aus Aluminium, gepackt, die Referenz ist meist ein leerer Tiegel. Diese werden in der Kammer auf zwei unterschiedlichen Plattformen positioniert, die beide über eine Platte mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit verbunden sind, um einen optimalen Wärmefluss zu gewährleisten. Zwei Thermoelemente messen separat die Temperatur der Probe und der Referenz. Die Probenkammer wird nun im Versuch mit der gewünschten Rate geregelt geheizt bzw. gekühlt und die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Referenz gemessen. Der Wärmefluss Φ der Probe ergibt sich somit aus folgender Gleichung [18]:

$$\Phi = \frac{\Delta T}{R} \quad (25)$$

Dabei ist R der Widerstand der Wärme leitenden Verbindungsplatte, der somit einer Kalibrationskonstante des Geräts entspricht.

Neben dem Wärmestromdifferenzkalorimeter gibt es auch ein Leistungsdifferenzkalorimeter, bei welchem sich Probe und Referenz in zwei unterschiedlichen Öfen befinden.

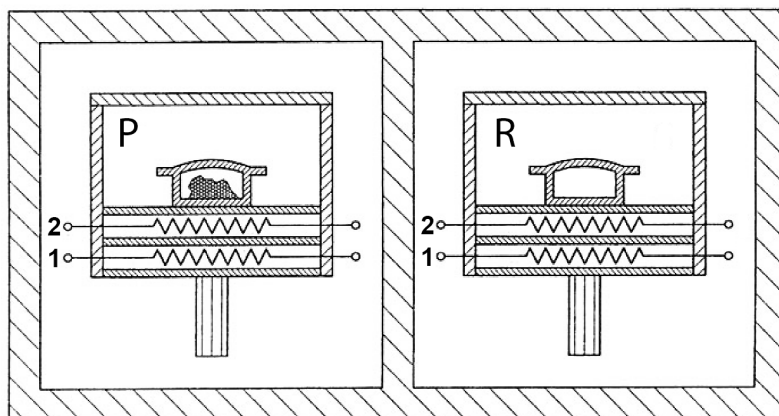


Abbildung 24: Schematische Darstellung des dynamischen Leistungsdifferenzkalorimeters (nach [130])

Abbildung 24 zeigt den schematischen Aufbau dieses DSC Typs. Im Verlauf der Messung wird beiden Öfen dieselbe Leistung zugeführt, um die gewünschte Messrate zu erhalten. Wenn diese Öfen ideal thermisch symmetrisch sind, haben die zwei Kammern somit immer die gleiche Temperatur. Wenn nun eine Asymmetrie durch eine Reaktion wie einen Phasenübergang in der Probe auftritt, kommt es zu einem Temperaturunterschied. Dieser Temperaturunterschied wird durch eine Heizleistungsänderung des Probenofens kompensiert. Die daraus resultierende Leistungsdifferenz ΔP wird gemessen. ΔP steht somit im folgenden Zusammenhang zu ΔT [74]:

$$\Delta P = -k_1 \cdot \Delta T \text{ und es gilt } \Phi = -k_2 \cdot \Delta T \quad (26)$$

k_1 und k_2 sind Kalibrationsfaktoren des DSCs. Daraus ergibt sich für die Wärmekapazität Φ :

$$\Delta P = k_{dscL} \cdot \Delta P \quad (27)$$

Die Wärmekapazität C_p lässt sich für beide Typen über die folgende Formel abschätzen [138]:

$$C_p = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{\Delta T} = \frac{1}{m} \frac{(\delta Q/d\tau)}{(dT/d\tau)} = \frac{1}{m} \frac{\Phi}{\beta} \quad (28)$$

mit der Masse der Probe m und der Heizrate β . Für genaue Wärmekapazitätsmessungen muss parallel eine genau bekannte Referenz (z.B. Saphir) vermessen werden [74].

2.2 Ultraschallmessung

Mit Hilfe von Ultraschallmessungen lassen sich verschiedene Materialkenngrößen für metallische Gläser bestimmen, die helfen, die unterschiedlichen Gläser zu charakterisieren. Zu diesen Konstanten zählen die Poissonzahl ν , das Elastizitätsmodul E und das Schermodul G . Durch einen Messkopf werden entweder longitudinal oder transversal Wellen in das Material mit einer bekannten Dicke d eingekoppelt. Anhand der Laufzeiten der Wellen im metallischen Massivglas kann dann deren longitudinale Wellengeschwindigkeit v_l bzw. transversale Wellengeschwindigkeit v_t gemessen werden [73]. Für die Geschwindigkeit bei einem Messkopf, der sowohl Empfänger als auch Sender ist, gilt:

$$v = \frac{2d}{t_l} \quad (29)$$

mit der realen Laufzeit t_l der Welle. Das Elastizitätsmodul E und das Schermodul G lassen sich wie folgt mit der Wellengeschwindigkeit bestimmen [93, 205]:

$$E = \frac{\rho v_t^2 (3v_l^2 - 4v_t^2)}{v_l^2 - v_t^2} \quad (30)$$

und

$$G = \frac{v_t^2}{\rho} \quad (31)$$

mit der Dichte ρ . Die Poissonzahl ν kann durch folgendes Verhältnis berechnet werden:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (32)$$

Setzt man in diese Gleichung das Elastizitätsmodul E und das Schermodul G ein, so ist die Poissonzahl ν nur von den gemessenen Wellengeschwindigkeiten abhängig [97]:

$$\nu = \frac{v_l^2 - 2v_t^2}{2(v_l^2 - v_t^2)} \quad (33)$$

Allein durch Ultraschallmessungen lässt sich also die Poissonzahl ν bestimmen.

2.3 Röntgendiffraktometrie

Um die Amorphizität eines metallischen Glases zu bestimmen, ist es am einfachsten, die Struktur mittels Röntgenbeugung zu bestimmen. Die Beugung der monochromatischen Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge λ kann dabei durch das Bragg'sche Gesetz beschrieben werden [16]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta \quad (34)$$

Dabei ist Θ der Einfallswinkel und Ausfallswinkel, n die Ordnung und d_{hkl} der Netzebenenabstand. Der Netzebenenabstand d_{hkl} ist abhängig von dem jeweiligen Kristallsystem,

also dessen Gitter und den Millerschen Indizes (hkl), die die Lage der Netzebenen im Kristall beschreiben [178]. In der folgenden Abbildung ist die Röntgenbeugung an einem Kristall schematisch dargestellt.

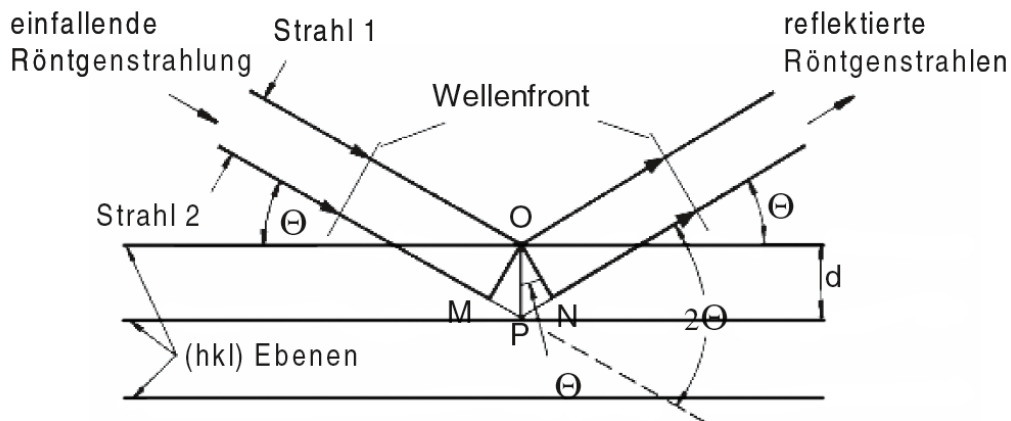


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung am Kristallgitter [56]

Treffen Röntgenstrahlen einer festen Wellenlänge λ auf einen kristallinen Festkörper, so werden diese reflektiert, falls sie die Braggbedingung erfüllen. Die gebeugten Röntgenstrahlen der einzelnen Ebenen liegen in diesem Fall in Phase und es kommt zu einer reflektierten Intensität. Gilt die Bragggleichung nicht, dann kommt es aufgrund der vielen gebeugten Röntgenstrahlen mit unterschiedlichen Phasen zu Überlagerungen und somit zur Auslöschung. Zwei Wellen, die an unterschiedlichen Ebenen gebeugt wurden, sind nur dann in Phase, wenn deren Laufwege sich nur um ein ganzzahliges Vielfaches von deren Wellenlänge unterscheiden, was der Braggbedingung entspricht [56]. Das so gewonnene Röntgendiffraktogramm für einen kristallinen Festkörper ist in Abbildung 26 abgebildet. Es ergeben sich, wie erwartet, scharfe Peaks für die Winkel im 2Θ -Aufbau, die die Bragggleichung erfüllen. Jedem Peak lassen sich bei bekannter Kristallstruktur die ihn definierenden Millerschen Indizes zuordnen [178]. Im Fall eines metallischen Glases treten keine scharfen Peaks auf, da es keine Struktur besitzt. Jedoch gibt es aufgrund der vorhandenen Nahordnung einen breiten Peak, der sich über einen großen Winkelbereich erstreckt. Ist die Probe z.B. aufgrund einer zu geringen Abschreckrate nur teilkristallin, so wird der breite Peak von scharfen kleinen Peaks überlagert (siehe Abbildung 26) [65]. Anhand einer Röntgenmessung kann also festgestellt werden, ob die Probe amorph bzw. röntgenamorph ist. Nanokristallite lassen sich jedoch nicht mit einer Röntgenmessung detektieren, dafür ist eine Transmissionselektronenmikroskopmessung notwendig (siehe Kapitel 3.3.4).

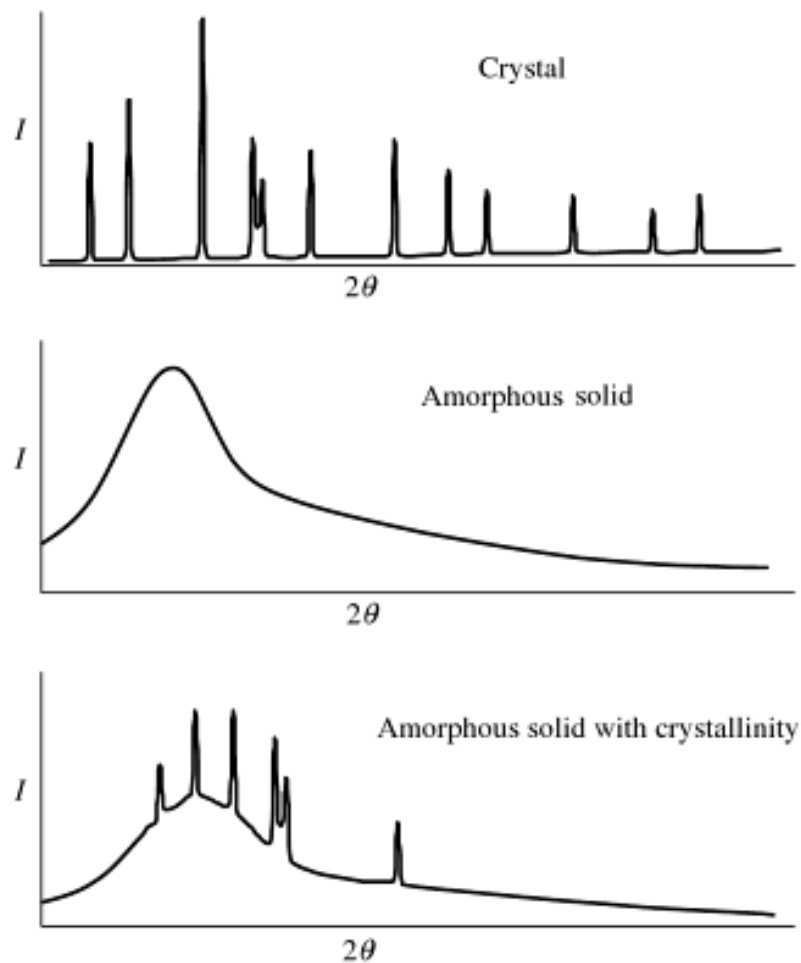


Abbildung 26: Schematische Darstellung von Beugungsbildern eines Kristalls (oben), eines metallischen Glases (Mitte) und eines teilkristallinen Glases (unten) [65]

2.4 3-Punkt-Biegeversuch

Mit Hilfe eines 3-Punkt-Biegeversuchs lassen sich die mechanischen Eigenschaften eines metallischen Massivglases wie z.B. die Plastizität ermitteln. Der Aufbau eines solchen Versuchs ist in Abbildung 27 gezeigt. Die zu vermessenden Massivproben haben dabei eine definierte Höhe h und eine Breite b und liegen auf zwei Stützen auf, die eine definierte Spannweite l zueinander haben.

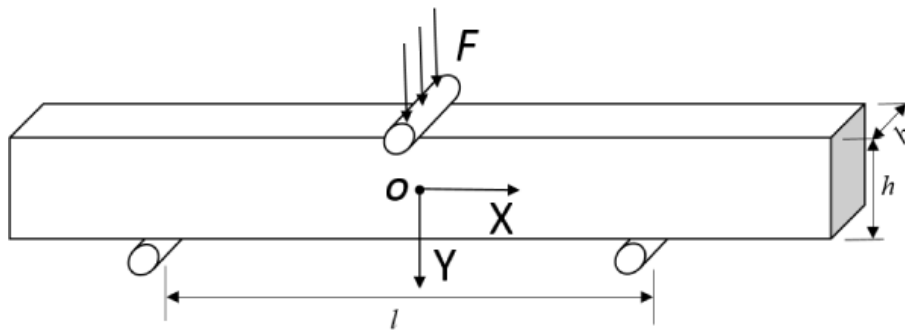


Abbildung 27: Schematische Darstellung eines 3-Punkt-Biegeversuchs [196]

Während des 3-Punkt-Biegeversuchs drückt ein Stempel mittig zwischen den beiden Stützen mit einer eingestellten Verformungsgeschwindigkeit auf die Probe. Diese deformiert sich bis zum Bruch oder einer Abbruchbedingung und die dabei anliegende Kraft F wird kontinuierlich gemessen. Das größte Biegemoment tritt dabei in der Mitte der Probe auf, an der Stelle, wo die Probe auch bricht [14]. Dabei kann der Biegeversuch als eine Kombination aus einem Zugversuch an der Unterseite und einem Kompressionsversuch an der Oberseite angesehen werden [44]. Die Biegespannung σ_b lässt sich für einen 3-Punkt-Biegeversuch wie folgt berechnen:

$$\sigma_b = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (35)$$

Für die Biegedehnung ε_b ergibt sich:

$$\varepsilon_b = \frac{6hD}{l^2} \quad (36)$$

Dabei ist D der gemessene Verfahrensweg des oberen Stempels [161]. Für die weitere Analyse wird schließlich die Spannung gegen die Dehnung aufgetragen. Daraus lassen sich z.B. der elastische und der plastische Bereich einer Probe ablesen.

Es gibt auch einen 4-Punkt-Biegeversuch, bei dem zwei Stempel von oben drücken; dieser Aufbau wird jedoch nicht für diese Arbeit verwendet [11].

2.5 Kompressionsversuch

Neben dem 3-Punkt-Biegeversuch lassen sich die charakteristischen mechanischen Größen eines metallischen Massivglases auch durch einen Kompressionsversuch bestimmen. Hierfür wird eine meist zylinderförmige Probe komprimiert. Bei einer schnellen Übersichtsmessung ist ein Verhältnis von Durchmesser zu Länge von 1 zu 1 ausreichend. Im Falle einer Feinmessung muss ein Verhältnis von mindestens 1 zu 2,5 verwendet werden [14]. Während des Druckversuchs verformen zwei Stempel die dazwischen stehende Probe mit einer definierten Kompressionsgeschwindigkeit, dabei wird wie beim Biegeversuch die dafür benötigte Kraft gemessen. Die Druckspannung σ_k kann mit der Formel:

$$\sigma_k = \frac{F}{S_0} \quad (37)$$

bestimmt werden [14]. S_0 ist in diesem Fall der Ausgangsquerschnitt der Probe. Die Stauchung ε_k berechnet sich über:

$$\varepsilon_k = \frac{L_0 - L}{L_0} = \frac{L_d}{L_0} \quad (38)$$

mit der Ausgangsprobenlänge L_0 , der aktuellen Länge L und L_d der reduzierten Probenlänge bzw. der absoluten Probendeformation [20].

2.6 Kaltwalzen

Um metallische Gläser einheitlich zu deformieren, können diese kaltgewalzt werden. In Abbildung 28 ist dieses Verfahren schematisch dargestellt. Die metallischen Gläser mit einer Ausgangsdicke d_i werden bei Raumtemperatur in mehreren Schritten so lange immer wieder gewalzt, bis die gewünschte Enddicke d_f erreicht wird. Erst nach jedem dritten Walzschritt wird der Abstand zwischen den Walzen verringert. So kann eine sehr homogene Deformation erreicht werden, pro Schritt liegt diese bei unter 1% absoluter Verformung.

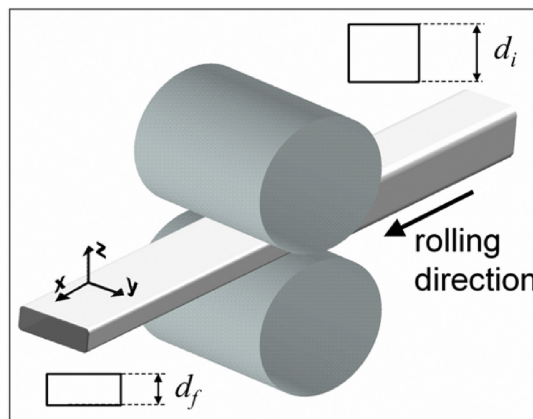


Abbildung 28: Schematische Darstellung vom Kaltwalzen einer Probe mit der Ausgangsdicke d_i und der Enddicke d_f [171]

Eine schnelle Deformation von z.B. $[(d_i - d_f)/d_i] \cdot 100 = 30\%$ in einem Schritt führt zu so großen Kräften, sodass die PdNiP Proben splitternd brechen, und ist deshalb nicht möglich. Aufgrund der nicht perfekten Walzen kommt es außerdem nicht zu einer absolut perfekten Verformung, was für spätere Messungen beachtet werden muss. Durch das Walzen entstehen regelmäßig Scherbänder in der X-Z-Ebene, die einen 45° Winkel bezüglich der Walzrichtung X bilden [171, 214].

3 Probenherstellung

In diesem Kapitel wird das Verfahren der Probenherstellung erläutert und die Proben werden vorcharakterisiert, um z.B. zu überprüfen, ob die einzelnen Proben komplett amorph sind und die Herstellung somit erfolgreich war.

3.1 Einwägung

Für diese Arbeit wurden alle PdNiP Proben im Blockgussverfahren hergestellt, dabei wurden sowohl quaderförmige als auch zylindrische Proben abgegossen. Die quaderförmigen Proben haben eine Länge von 30 bzw. 40 mm, die Dicke beträgt 1 oder 2 mm und die Breite ist für alle Proben einheitlich 10 mm. Somit ergibt sich für die größte Probe, die 40 mm lang und 2 mm dick ist, eine Einwaage von 11 g. Diese ergibt sich aus einer Dichte für Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ von 9,46 g/cm³ [102] und einem Materialüberschuss von um die 40 Prozent, der benötigt wird, da beim Ausblasen viel Material nicht in der Gussform verbleibt. Die zylindrischen Proben haben eine Länge von 30 mm und einen Durchmesser von 3 mm.

Als Ausgangsmaterial für die Probenherstellung wurden Nickelphosphat (Ni₂P) (Reinheit 99,5 %), Palladium (Reinheit 99,95 %), Cobalt (Reinheit 99,5 %) und Eisen (Reinheit 99,995 %) genutzt. Hierbei ist anzumerken, dass zunächst Ni₂P Pulver verwendet wurde, dieses jedoch nicht immer ideal aufgeschmolzen werden konnte und somit aufgrund dieser Erkenntnisse etwas mehr Ni₂P eingewogen wurde, um die ideale Komposition zu erreichen (rund 1,5% siehe z.B. Einwaagen-Tabelle 3). Erst im Laufe dieser Arbeit konnten Nickelphosphat-Kügelchen aus Japan erworben werden und eine genauere Einwaage war möglich. Die PdNiPCo Proben wurden mit verschiedenen Cobalt-Anteilen hergestellt, bei den PdNiPFe Proben beträgt der Eisenanteil immer 0,5%. Das für fast alle Proben genutzte Altmaterial dient als Keim des Schmelzvorgangs, womit das Material besser aufgeschmolzen werden kann.

Einige Proben (PdNiP Probe 1+2; PdNiPCo Probe 1 bis 4; PdNiPCo rund Probe 1+2) wurden schon für meine Masterarbeit [147] hergestellt, sind hier aber zur Vollständigkeit auch aufgeführt, da Messungen für diese Arbeit an ihnen durchgeführt wurden oder deren Altmaterial genutzt wurde. In den folgenden Tabellen 3 bis 7 sind beispielhaft Einwaagen von den fünf unterschiedlichen Geometrien aufgeführt. Alle übrigen befinden sich im Anhang (siehe Tabellen 19-55). Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Proben PdNiP/PdNiPCo/PdNiPFe P1 für Probe 1 usw. benannt, falls eine Unterscheidung notwendig ist. Die runden Proben werden als PdNiP/PdNiPCo/PdNiPFe Pr1 etc. geführt. Bei den PdNiPCo Proben wird zusätzlich der Cobaltanteil angegeben, wenn dieser von der Standardzusammensetzung von 1% abweicht (z.B. PdNiPCo 4% P2). Die Proben PdNiPCo 4% P1 43, Pr1 45, PdNiPCo 0,25% P1 49 und 0,2% Pr1 50 wurden zusammen mit Niklas Olschewski im Zuge seiner Bachelorarbeit hergestellt [151]. Die Einwaage der Probe PdNiPFe P1, die zusammen mit Isabelle Binkowski hergestellt wurde, liegt nicht vor [148].

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 4
<i>Altmaterial</i> [mg]		0
m_{Pd} [mg]	2239,18	2239,24
Δm_{Pd} [mg]		0,060
Δm_{Pd} [%]		0,003
m_{Ni2P} [mg]	1560,82	1585,10
Δm_{Ni2P} [mg]		24,280
Δm_{Ni2P} [%]		1,556
<i>Sollmasse</i> [mg]	3800	

Tabelle 3: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes Altmaterial von Probe PdNiP P1 (1mm dick, 30mm lang)[PdNiP P4]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 13
<i>Altmaterial</i> [mg]		1978,85
m_{Pd} [mg]	2074,86	2074,87
Δm_{Pd} [mg]		-0,010
Δm_{Pd} [%]		0,001
m_{Ni2P} [mg]	1446,29	1446,33
Δm_{Ni2P} [mg]		0,040
Δm_{Ni2P} [%]		0,003
<i>Sollmasse</i> [mg]	5500	

Tabelle 4: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick, 40mm lang)[PdNiP P13]

	Sollwert	PdNiPCo Probe Nr. 8
<i>PdNiPCo – Alt.</i> [mg]		3909,4
m_{Pd} [mg]	1802,93	1802,87
Δm_{Pd} [mg]		0,060
Δm_{Pd} [%]		-0,003
m_{Ni2P} [mg]	1256,73	1256,73
Δm_{Ni2P} [mg]		0,000
Δm_{Ni2P} [%]		0,000
m_{Co} [mg]	30,94	31,12
Δm_{Co} [mg]		0,18
Δm_{Co} [%]		0,58
<i>Sollmasse</i> [mg]	7000	

Tabelle 5: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiPCo Altmaterial (2mm dick, 30mm lang)[PdNiPCo P8]

	Sollwert	PdNiPCo Probe Nr. 9
$PdNiP - Alt.$ [mg]		430,9
m_{Pd} [mg]	6163,10	6163,08
Δm_{Pd} [mg]		0,020
Δm_{Pd} [%]		0,001
m_{Ni2P} [mg]	4296,00	4296,06
Δm_{Ni2P} [mg]		0,060
Δm_{Ni2P} [%]		0,001
m_{Co} [mg]	110,00	110,03
Δm_{Co} [mg]		0,03
Δm_{Co} [%]		0,03
Sollmasse [mg]	11000	

Tabelle 6: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (2mm dick, 40mm lang)[PdNiPCo P9]

	Sollwert	PdNiPCo Probe rund Nr. 2
$PdNiP - Alt$ [mg]		173,96
m_{Pd} [mg]	1355,90	1355,89
Δm_{Pd} [mg]		0,010
Δm_{Pd} [%]		0,001
m_{Ni2P} [mg]	945,14	959,40
Δm_{Ni2P} [mg]		14,260
Δm_{Ni2P} [%]		1,509
m_{Co} [mg]	25,00	25,09
Δm_{Co} [mg]		0,090
Δm_{Co} [%]		0,360
Sollmasse [mg]	2500	

Tabelle 7: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (3mm Durchmesser, 30mm lang)[PdNiPCo Pr2]

3.2 Blockgussverfahren

In der folgenden Abbildung 29 sind die fünf genutzten Gussformen der unterschiedlichen Geometrie abgebildet. Alle Gussformen sind aufgrund der sehr guten Wärmeleitfähigkeit aus Kupfer, somit kann eine optimale Kühlleistung erzielt werden.

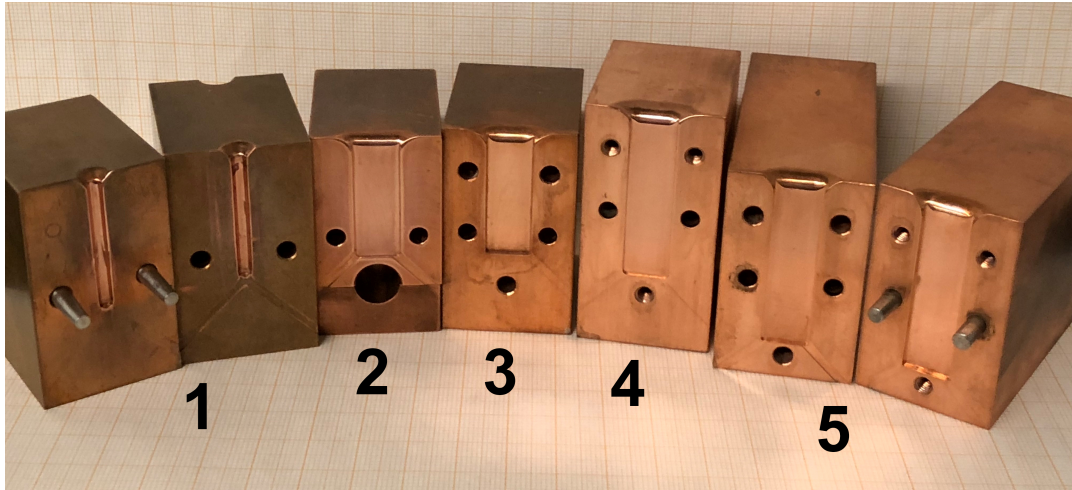


Abbildung 29: Für diese Arbeit genutzte Kupfergussformen (1: 3mm Durchmesser 2: 30mm lang, 1mm dick 3: 30mm lang, 2mm dick 4: 40mm lang, 1mm dick 5: 40mm lang, 2mm dick)

Bevor das Probenmaterial in die Kupferformen ausgeblasen werden kann, muss dieses vorlegiert und aufgereinigt werden. Das Vorlegieren und alle weiteren Schritte finden in der Vakuumkammer des Schmelzspinners statt. Zunächst wird das eingewogene Probenmaterial wahlweise in einem Quarzglas- oder Aluminiumoxidtiegel mehrfach aufgeschmolzen, damit sich die einzelnen Elemente optimal vermengen. Das Material wird dabei über eine induktive Spule bis zu einer Temperatur von rund 1100°C erhitzt. Dieser Schmelzprozess wird wie alle Schmelzprozesse unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, damit eine Oxidation etc. vermieden wird. Um im Rezipienten eine möglichst reine Argon-Atmosphäre zu erzeugen, wird dieser zuvor mehrfach evakuiert und mit Argongas gespült, um den Sauerstoffgehalt zu minimieren.

Für die ersten Proben dieser Arbeit wurde noch eine Öldiffusionspumpe zur Erzeugung des Vakuums genutzt, diese konnte nur ein Vakuum im schlechten 10^{-4} mbar Bereich erreichen. Mit der neu eingebauten Turbopumpe kann ein Vakuum bis 10^{-6} ohne Probleme und relativ schnell erreicht werden. Somit sind kaum noch Argon-Spülvorgänge nötig und die Proben können deutlich besser hergestellt werden.

Nachdem das eingewogene Material vorlegiert wurde, wird es im zweiten Schritt mit Boroxid aufgereinigt. Der Prozess der Aufreinigung kann über zwei verschiedene Vorgehensweisen ablaufen. Bei der ersten aufwendigeren Methode wird die Probe bis 900 °C erhitzt und wieder abgekühlt, dieser Zyklus wird dann um die 20 mal wiederholt. Hierfür wird ein Aluminiumoxidtiegel verwendet, da der Quarzglas-tiegel aufgrund der Spannungen zu schnell bricht. Für die zweite Methode wird die Probe auf ca. 900 °C erhitzt und dort mindestens eine Stunde bei der konstanten Temperatur gehalten. Ist

die Probe aufgereinigt, kann sie abschließend in die Kupferform ausgeblasen werden. Als erstes wird dafür die Kupferform mit 4000er Schleifpapier abgeschliffen und gereinigt, damit Unebenheiten und Kratzer, die als Keime der Kristallisation dienen können, beseitigt werden. Je nach Kokillenform wird ein Quarztiegel mit rundem oder eckigem Auslass zum Ausblasen des Probenmaterials verwendet. Hierbei ist darauf zu achten, dass die handgefertigten Tiegel eine möglichst homogene Öffnung besitzen, damit das flüssige Probenmaterial optimal in die Kokille geblasen werden kann (siehe Abbildung 113). Das PdNiP Material wird bei rund 850°C in die jeweilige Kupferform ausgeblasen. Zum Ausblasen wird eine Druckdifferenz von 300 mbar zwischen dem Rezipienten und einem Drucktank, der mit dem Gusstiegel verbunden ist, ausgenutzt. Durch den guten Kontakt zum Kupferblock kann die Wärme schnell abgeführt werden und die PdNiP basierte Legierung erstarrt amorph. Der Massenüberschuss bei der Einwaage ist, wie schon beschrieben, nötig, da durch das schnelle Ausblasen ein größerer Teil des Materials nicht in die Form gelangt.

3.3 Probencharakterisierung bzw. Probenübersicht

Damit die hergestellten PdNiP Legierungen für Messungen genutzt werden können, wird untersucht, ob die einzelnen Proben völlig amorph und nicht teilkristallisiert sind. Hierfür werden Messungen am DSC, am Röntgendiffraktometer und gegebenenfalls am Transmissionselektronenmikroskop (kurz TEM) gemacht. Zunächst wurde jedoch überprüft, ob die einzelnen Proben die gewünschte Zusammensetzung haben.

3.3.1 EDX und AAS

Da es beim Vorlegieren zu Problemen beim Aufschmelzen aller Bestandteile kommen kann, wurden für alle Proben energiedispersive Röntgenspektroskopie-Messungen (kurz EDX) am Rasterelektronenmikroskop (kurz SEM) gemacht. Vor allem das Ni₂P-, das Cobalt- und Eisen-Pulver sind diesbezüglich kritisch. Außerdem kann es zu Verflüchtigung, z.B. von Phosphor, während der einzelnen Schmelzvorgänge kommen. Bei jeder Probe wurden an mindestens drei verschiedenen Stellen ein EDX-Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 114), um so auch die homogene Verteilung der einzelnen Komponenten zu überprüfen, diese ist für alle Proben gegeben. Die so gemessenen Mittelwerte für alle Proben sind in Tabelle 8 dargestellt. Da die EDX-Spektren sehr sensitiv für geometrische Einflüsse sind, zeigte sich an den Messungen an einer Scherbandkante einer PdNiPCo Probe. Hierfür wurde der Winkel des Scherbandes zum EDX-Detektor sukzessive geändert und jeweils ein neues Spektrum aufgenommen. Das Ergebnis ist in der folgenden Abbildung 30 dargestellt.

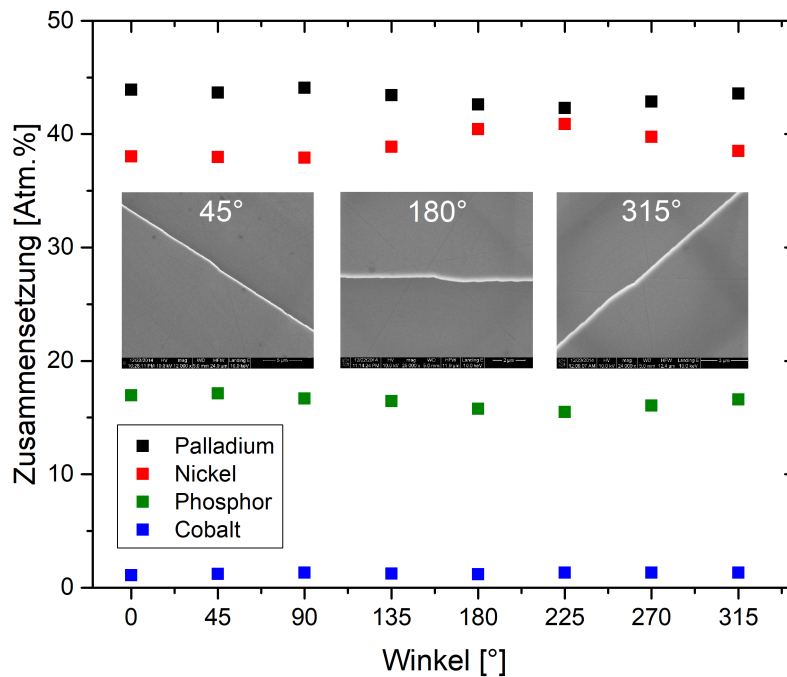


Abbildung 30: Geometrischer Einfluss auf die EDX-Messungen

Es zeigt sich, dass die Abschattungseffekte an einer Scherbandkante bzw. deren Geometrie einen Einfluss auf das gemessene Spektrum haben. Isabelle Binkowski zeigte, dass dieser auch noch drastischer ausfallen kann, im Fall einer wohl noch höheren Scherbandkante [13]. Daher wurden vor der EDX-Analyse zunächst die Oberfläche der Proben poliert, um den Einfluss von Unebenheiten und auch Verunreinigungen auszuschließen.

Die gemessenen Werte zeigen sofort das bekannte Problem auf, dass sich Phosphor nicht hinreichend gut durch EDX messen lässt und immer unterrepräsentiert wird. Dies liegt daran, dass der Wirkungsquerschnitt für Phosphor ohnehin schlecht ist und die K_{α} -Linie zusätzlich bei sehr kleinen Energien liegt [57]. Palladium wird dafür im Gegenzug immer überschätzt. Um dieses Problem zu umgehen, wurden, wie auch schon in meiner Masterarbeit, zusätzlich Atomabsorptionsspektrometrie-Analysen (kurz AAS) einzelner Proben vom Mikroanalyse Labor Pascher in Remagen gemacht. Mit Hilfe von weiteren Proben von Isabelle Binkowski konnte so ein linearer Zusammenhang zwischen den EDX- und den AAS-Messungen hergestellt werden, um so die EDX-Ergebnisse zu korrigieren [13]. Somit kann der Phosphor-Gehalt im Vergleich zum Nickel und Palladium gut korrigiert werden. Anhand des Nickelanteils der EDX-Messungen kann jedoch die tatsächliche Zusammensetzung schon gut abgeschätzt werden, da sich dieser schon mit EDX Analysen relativ genau bestimmen lässt. Da Ni₂P verwendet wurde, kann bei einem Nickelanteil von rund 40% im EDX schon von einer gelungenen Herstellung diesbezüglich ausgegangen werden und zwar unter der Annahme, dass nur hinreichend wenig Phosphor während des Legierens verdampft ist.

Der Eisen- und Cobalt-Anteil wurde nicht korrigiert, sondern von den EDX-Messungen übernommen. Es wurde nur eine PdNiPCo Probe für meine Masterarbeit mit AAS analysiert, diese zeigte jedoch keine bedeutende Abweichung des Cobalt-

Anteils von den EDX-Ergebnissen [147]. Von den PdNiPFe Proben wurde keine mittels AAS gemessen, jedoch liegt der mit dem EDX bestimmte Anteil im Bereich der Einwaage. In der Tabelle 9 sind die mittels AAS korrigierten Werte für Phosphor, Palladium und Nickel der einzelnen Proben aufgeführt.

Betrachtet man die PdNiP Proben fällt sofort auf, dass die Zusammensetzung bei Probe Nr. 3 und 4 von der zu erwartenden Zusammensetzung am stärksten abweicht. PdNiP P3 wurde ausschließlich aus Altmaterial von Joachim Bokeloh hergestellt, somit können andere Verunreinigungen im Bereich von unter 1 Atomprozent hier außerdem nicht vollständig ausgeschlossen werden, da hierfür das EDX nicht genau genug ist und eine genaue Einwaage bzw. Informationen zum Herstellungsprozess nicht vorliegen. Diese Probe wurde somit nicht für wichtige Messungen verwendet. Der allgemeine Fehler der EDX-Messung ist im Bereich von 1 bis 2 Atomprozent anzusehen. PdNiP P4 wurde daher ausschließlich ohne Altmaterial hergestellt, jedoch ist die Abweichung hier sogar noch etwas größer. Vermutlich ist es ohne Altmaterial, das als Keim des Schmelzprozesses dient und die Schmelztemperatur reduziert, zu einer teilweisen Verdampfung des Phosphors gekommen.

Bei den PdNiPCo Proben weicht PdNiPCo 0,2% Pr1 von den zu erwartenden Werten ab. Auffällig ist hierbei, dass der Nickelanteil zu niedrig und der Palladiumanteil zu hoch liegt.

Alle PdNiPFe Proben liegen im zu erwartenden Bereich, der leicht erhöhte Wert für Eisen lässt sich durch den Probenhalter aus einer Eisenlegierung begründen.

Insgesamt gesehen, stimmen alle Messungen sehr gut mit den Einwaagen der einzelnen Proben überein, sodass die gewünschten Zusammensetzungen erreicht wurden.

Probe	Pd [%]	Ni [%]	P [%]	Co oder Fe [%]
PdNiP P1	45,21	38,81	15,99	
PdNiP P2	44,26	39,17	16,57	
PdNiP P3	46,13	37,83	16,04	
PdNiP P4	49,25	36,01	14,75	
PdNiP P5	45,29	38,65	16,08	
PdNiP P6	44,32	39,46	16,21	
PdNiP P7	43,48	40,56	15,96	
PdNiP P8	43,44	41,14	15,42	
PdNiP P9	43,61	40,84	15,55	
PdNiP P10	43,36	40,74	15,90	
PdNiP P11	43,45	40,25	16,30	
PdNiP P12	43,35	40,23	16,42	
PdNiP P13	43,46	40,21	16,33	
PdNiP P14	43,61	39,93	16,45	
PdNiP Pr1	42,45	40,69	17,03	
PdNiP Pr2	43,68	40,14	16,19	
PdNiP Pr3	44,68	39,02	16,20	
PdNiPCo P1	44,07	38,72	15,85	1,37
PdNiPCo P2	44,16	37,98	16,71	1,15
PdNiPCo P3	43,26	39,48	15,84	1,41
PdNiPCo P4	44,22	38,73	15,85	1,20
PdNiPCo P5	42,71	40,26	15,77	1,26
PdNiPCo P6	43,49	39,14	16,16	1,21
PdNiPCo P7	43,12	40,33	15,15	1,40
PdNiPCo P8	42,55	40,44	15,66	1,35
PdNiPCo P9	44,12	38,10	16,58	1,19
PdNiPCo Pr1	42,85	40,19	16,49	1,02
PdNiPCo Pr2	44,04	39,35	15,97	1,01
PdNiPCo Pr3	44,08	39,22	16,01	1,15
PdNiPCo 0,25% P1	44,13	39,34	16,19	0,35
PdNiPCo 0,2% Pr1	46,26	38,65	15,95	0,36
PdNiPCo 0,5% P1	43,73	39,48	16,18	0,62
PdNiPCo 0,5% P2	44,18	38,91	16,38	0,54
PdNiPCo 0,5% Pr1	44,40	38,93	16,19	0,49
PdNiPCo 4% P1	43,26	37,02	15,10	4,63
PdNiPCo 4% P2	43,23	37,26	15,09	4,41
PdNiPCo 4% Pr1	43,13	37,79	15,20	3,89
PdNiPFe P1	44,93	38,58	15,73	0,76
PdNiPFe P2	44,63	38,87	15,75	0,74
PdNiPFe P3	42,63	40,56	15,68	1,13
PdNiPFe P4	43,63	39,05	16,35	0,96
PdNiPFe P5	44,23	39,41	15,28	1,08
PdNiPFe Pr1	44,04	39,15	15,99	0,83

Tabelle 8: EDX der Proben zur Bestimmung der Zusammensetzungen (in Atomprozent)

Probe	Pd [%]	Ni [%]	P [%]	Co oder Fe [%]
PdNiP P1	40,9	39,0	20,2	
PdNiP P2	40,2	39,2	20,6	
PdNiP P3	41,5	38,4	20,2	
PdNiP P4	43,6	37,3	19,3	
PdNiP P5	40,9	38,9	20,3	
PdNiP P6	40,3	39,4	20,4	
PdNiP P7	39,7	40,0	20,2	
PdNiP P8	39,7	40,4	19,8	
PdNiP P9	39,8	40,2	19,9	
PdNiP P10	39,6	40,1	20,1	
PdNiP P11	39,7	39,8	20,4	
PdNiP P12	39,6	39,8	20,5	
PdNiP P13	39,7	39,8	20,4	
PdNiP P14	39,8	39,6	20,5	
PdNiP Pr1	39,0	40,1	20,9	
PdNiP Pr2	39,8	39,8	20,3	
PdNiP Pr3	40,5	39,1	20,3	
PdNiPCo P1	40,1	38,9	20,1	1,4
PdNiPCo P2	40,2	38,5	20,7	1,1
PdNiPCo P3	39,6	39,4	20,1	1,4
PdNiPCo P4	40,2	38,9	20,1	1,2
PdNiPCo P5	39,2	39,8	20,0	1,3
PdNiPCo P6	39,7	39,2	20,3	1,2
PdNiPCo P7	39,5	39,9	19,6	1,4
PdNiPCo P8	39,1	40,0	20,0	1,4
PdNiPCo P9	40,1	38,5	20,6	1,2
PdNiPCo Pr1	39,3	39,8	20,6	1,0
PdNiPCo Pr2	40,1	39,3	20,2	1,0
PdNiPCo Pr3	40,1	39,2	20,2	1,2
PdNiPCo 0,25% P1	40,1	39,3	20,3	0,4
PdNiPCo 0,2% Pr1	41,6	38,9	20,2	0,4
PdNiPCo 0,5% P1	39,9	39,4	20,3	0,6
PdNiPCo 0,5% P2	40,2	39,0	20,5	0,5
PdNiPCo 0,5% Pr1	40,3	39,0	20,3	0,5
PdNiPCo 4% P1	39,6	37,9	19,6	4,6
PdNiPCo 4% P2	39,5	38,0	19,6	4,4
PdNiPCo 4% Pr1	39,5	38,3	19,6	3,9
PdNiPFe P1	40,7	38,8	20,0	0,8
PdNiPFe P2	40,5	39,0	20,0	0,7
PdNiPFe P3	39,1	40,0	20,0	1,1
PdNiPFe P4	39,8	39,1	20,5	1,0
PdNiPFe P5	40,2	39,3	19,7	1,1
PdNiPFe Pr1	40,1	39,2	20,2	0,8

Tabelle 9: Durch AAS korrigierte Zusammensetzungen der Proben (in Atomprozent)

3.3.2 Dynamisches Differenzkalorimeter

Für die Kalorimetriemessungen wurden zwei verschiedene DSCs verwendet. Zum einen das Diamond DSC von Perkin Elmer und zum anderen das Q-100 vom TA-Instruments. In Kapitel 4.2 wird noch genauer auf diese beiden Messgeräte und die Messmethode eingegangen. Für alle Kalorimetriemessungen zur Probencharakterisierung wurde eine Heiz- und Kühlrate von 20 K/min genutzt und im Bereich von 30°C bis 525°C gemessen.

Abbildung 31 zeigt die DSC-Kurven der eckigen PdNiP Proben.

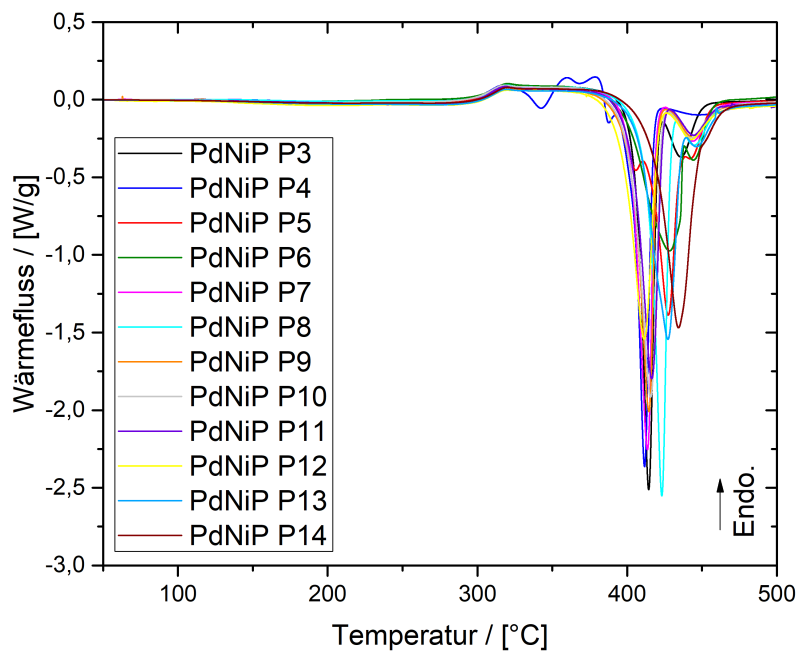


Abbildung 31: DSC-Messungen der eckigen PdNiP Proben

Es fällt sofort auf, dass nur PdNiP P4 deutlich von allen anderen Messungen abweicht. Diese Probe zeigt, den EDX-Messungen zufolge, auch eine starke Abweichung in der Zusammensetzung. Der exotherme Peak und die darauffolgenden endothermen Peaks im Bereich der unterkühlten Schmelze lassen sich daher mit der abweichenden Zusammensetzung erklären [24], eine genaue Untersuchung folgt noch in Kapitel 5.4.2. Alle übrigen Messungen weisen einen deutlichen Glasübergang, einen Bereich der unterkühlten Schmelze und zwei Kristallisationspeaks auf. Der zweite Peak ist von Probe zu Probe unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Form könnte von unterschiedlichen Zusammensetzungen der Probe herrühren, da der Kristallisationsprozess von PdNiP nicht vollständig verstanden ist. Die kristalline Struktur von PdNiP ist sehr komplex und weist mindestens 5 unterschiedliche Phasen auf, darunter ein monoklines und ein orthorhombisches Kristallsystem [87]. Der deutliche Doppelpeak für PdNiP zeigte sich auch in anderen Untersuchungen [2, 134].

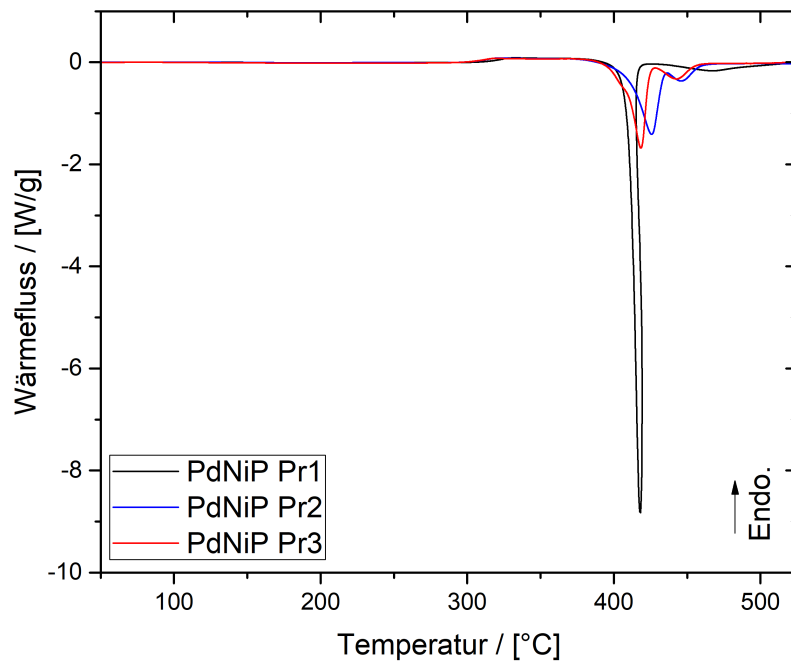


Abbildung 32: DSC-Messungen der runden PdNiP Proben

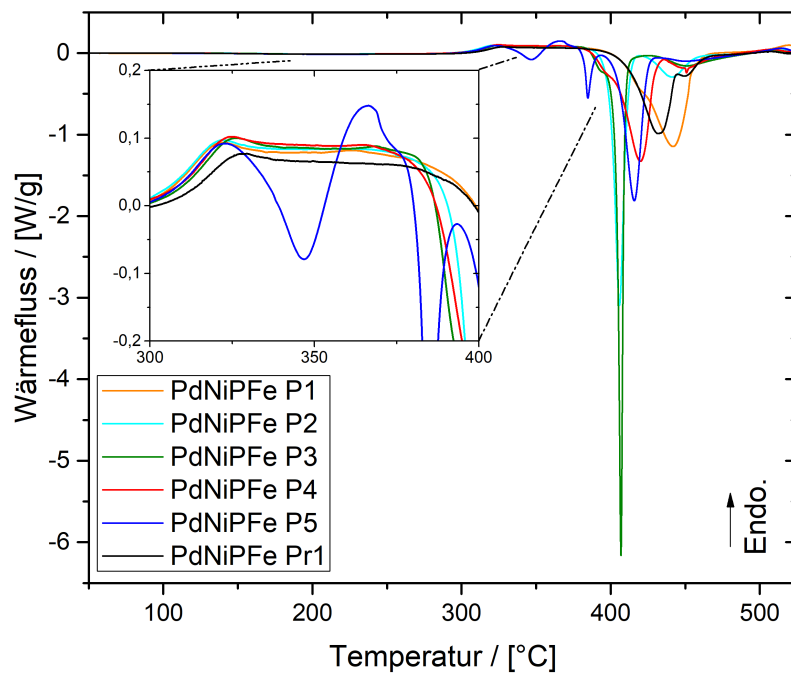


Abbildung 33: DSC-Messungen der PdNiPFe Proben mit vergrößerter Abbildung der unterkühlten Schmelze

Für die runden PdNiP Proben ergibt sich in Abbildung 32 ein vergleichbares Bild. Auffällig ist hier nur die Probe Nr.1, die eine wesentlich schnellere Kristallisation als die übrigen Proben zeigt. Dies könnte an dem niedrigeren Nickel-Anteil im Vergleich zu den anderen PdNiP Proben liegen (siehe Tabelle 9).

Bei den PdNiPFe Proben in Abbildung 33 fällt sofort die 2mm dicke Probe Nr. 5 auf, die ein vergleichbares Messsignal wie PdNiP P4 zeigt. Die Zusammensetzung dieser Proben unterscheidet sich jedoch nur unwesentlich von den anderen Proben (vgl. Tabelle 9). Eine geringe Abweichung kann somit schon einen großen Einfluss haben. Auch bei den Proben Nr. 1 und 3 lässt sich ein kleiner endothermer Peak im Bereich des großen Peaks von Probe Nr. 5 erkennen, bei PdNiPFe P4 lässt sich dieses Maximum noch erahnen. Es deutet auf einen zweiten Glasübergang T_{g2} hin [24]. Des Weiteren unterscheidet sich das Kristallisationsverhalten von Probe zu Probe deutlicher als bei den PdNiP Proben, was auf eine komplexere Struktur hindeutet. PdNiFe ist somit sensitiver gegenüber Zusammensetzungsschwankungen, die nicht zu vermeiden sind.

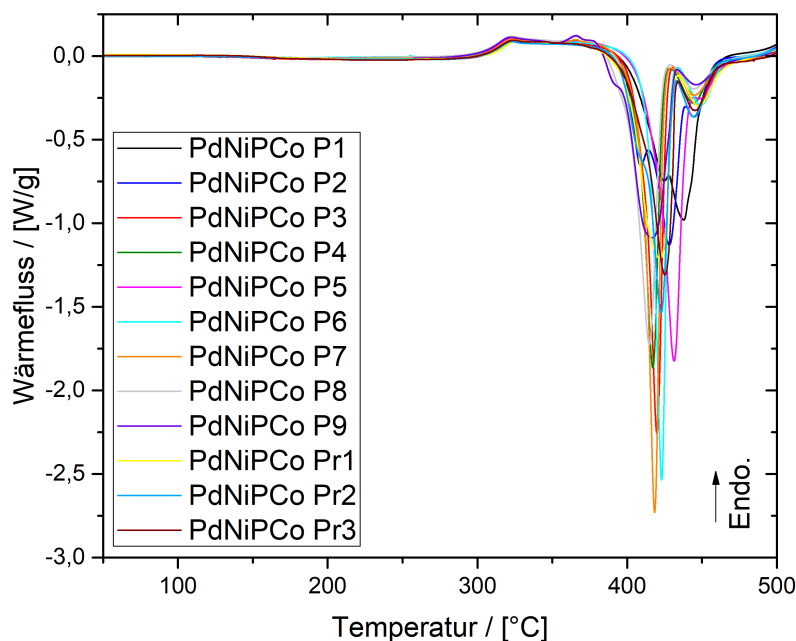


Abbildung 34: DSC-Messungen der PdNiPCo Proben

In der Abbildung 34 sind alle Messkurven der PdNiPCo Proben mit der Standardkomposition von 1% dargestellt. Alle Proben bis auf PdNiPCo P2 zeigen zwei ausgeprägte Kristallisationspeaks.

Außerdem fällt sofort auf, dass einige Proben eine sehr ausgeprägte endotherme Reaktion bei rund 360 °C zeigen. Bei den Proben P7, P8 und P9 ist dieser Einfluss sehr groß, bei der Probe Nr.1 und 5 kann man ihn auch noch ausmachen. In Abbildung 35 verdeutlicht eine Vergrößerung des Bereichs der unterkühlten Schmelze diesen Peak. Die Probe Nr.9 hat nach dem endothermen Peak sogar noch einen weiteren kleinen Bereich einer unterkühlten Schmelze. Wie schon zuvor kann dieses endotherme Maximum einem zweiten Glasübergang zugeordnet werden, genauere Untersuchungen finden sich in Kapitel 5.4.3.

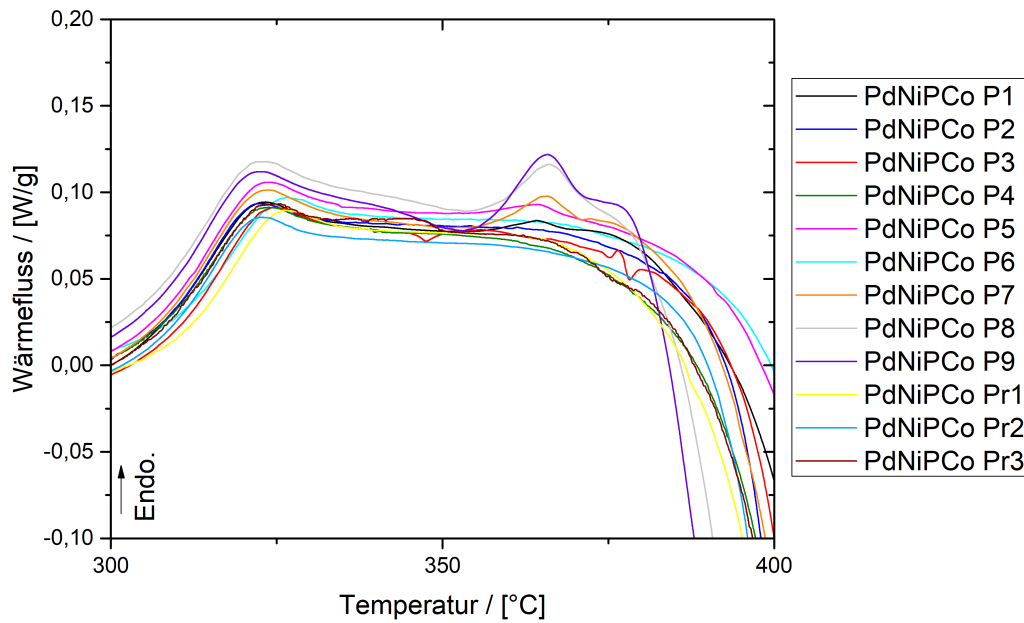


Abbildung 35: DSC-Messungen der PdNiPCo Proben im Bereich der unterkühlten Schmelze

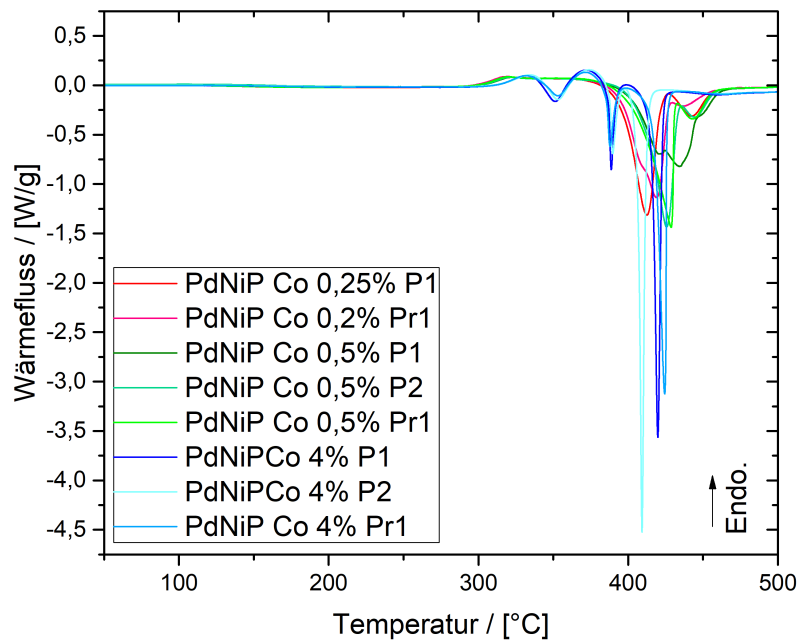


Abbildung 36: DSC-Messungen der PdNiPCo Proben mit alternativem Cobalt-Gehalt

Die DSC-Messungen der PdNiPCo Proben mit einem Cobalt-Gehalt von 0,2/0,25; 0,5 und 4% sind in Abbildung 36 gezeigt. PdNiPCo mit einem Anteil von 0,2/0,25 und 0,5% zeigen den zu erwartenden Verlauf einer normalen PdNiP Messung. Lediglich bei PdNiP 0,2% Pr1 ist ein minimaler Ansatz von einem zusätzlichen exothermen Maximum im Bereich der unterkühlten Schmelze zu sehen (siehe Abbildung 115).

Die Proben mit einem Anteil von 4% hingegen zeigen dabei ein ähnliches Verhalten wie PdNiP P4 und PdNiPFe P5. Dies trifft für alle drei Proben mit 4% Cobalt-Anteil zu. Auch hier gilt der Verweis auf das Kapitel 5.4.2, in dem der Sachverhalt genauer analysiert wird.

Aus den Messkurven der DSC-Daten lassen sich schließlich die in der Tabelle 11 gezeigten Eigenschaften für die einzelnen Proben berechnen. Neben der Glasübergangstemperatur T_g , der Kristallisationstemperatur T_x und der Kristallisationsenthalpie ΔH_x wurde auch die Größe der unterkühlten Schmelze ΔT als Maß für die Stabilität des Glases bestimmt. Außerdem wurde bei den entsprechenden Proben der zweite Glasübergang T_{g2} ermittelt. Der Startpunkt der Kristallisation wurde dabei mit dem gängigen Verfahren über den Schnittpunkt der zwei Tangenten bestimmt.

Die Kristallisationsenthalpie liegt für alle Proben im Bereich von 100 J/g und stimmt somit gut mit den Literaturwerten für Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ überein [43, 202]. Die Zugabe von kleinen Mengen an Cobalt und Eisen hat somit keinen bedeutsamen Einfluss auf die Kristallisationsenthalpie. Alle Proben können somit als amorph bezüglich der DSC-Messungen angesehen werden, da Kristallite diese erniedrigen würden.

Legierung	T_g [°C]	T_x [°C]	ΔT [°C]	ΔH_x [J/g]
PdNiP	309,4	382,1	72,7	104,5
PdNiPFe	312,5	382,4	69,9	103,4
PdNiPCo	312,9	382,6	69,8	102,9
PdNiPCo 0,25%	310,6	375,2	64,6	100,1
PdNiPCo 0,5%	311,1	377,3	66,2	101,2
PdNiPCo 4%	322,6	378,8	56,2	100,7

Tabelle 10: Mittelwerte der DSC-Messungen für die PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe Proben

In Tabelle 10 sind die Mittelwerte für die DSC-Messungen der unterschiedlichen Zusammensetzungen gezeigt. PdNiP P3,P4 und PdNiPFe P5 wurden aufgrund oben genannter Abweichungen nicht berücksichtigt. Die Zugabe von Cobalt und Eisen verschiebt die Glasübergangstemperatur T_g zu leicht höheren Werten, die Kristallisationstemperatur T_x ändert sich hingegen nicht. Die Glasübergangstemperatur T_g von PdNiP liegt dabei genau im Bereich von bekannten Literaturwerten [43, 68, 87, 134].

Auch die Kristallisationstemperatur T_x liegt im zu erwartenden Bereich, jedoch wird die genaue Bestimmung hierbei meist nicht angegeben, was größere Schwankungen zur Folge hat [87]. Der Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT ist nur geringfügig kleiner im Vergleich zur Ausgangslegierung, die Stabilität des Glases ist diesbezüglich somit vergleichbar [79, 80, 147, 164].

Die Änderung des Cobalt Gehalts von 0,25% bis 4% verschiebt den Glasübergang kontinuierlich zu höheren Temperaturen. Bei einem Cobalt-Anteil von 4% ist dann auch der Bereich der unterkühlten Schmelze deutlich kleiner.

Zusammengefasst zeigen die DSC-Messungen, dass alle Proben amorph bezüglich der Kristallisationsenthalpie hergestellt werden konnten und die Messwerte im erwarteten Bereich liegen.

Probe	T_g [°C]	T_x [°C]	ΔT [°C]	ΔH_x [J/g]	T_{g2} [°C]
PdNiP P3	304,4	378,2	73,9	100,4	-
PdNiP P4	309,0	382,7	73,7	97,2	351,5
PdNiP P5	308,7	378,2	69,5	101,1	-
PdNiP P6	309,1	380,2	71,1	103,0	-
PdNiP P7	309,4	381,7	72,3	108,9	-
PdNiP P8	308,4	384,0	75,6	111,0	-
PdNiP P9	304,8	376,3	71,5	101,5	-
PdNiP P10	306,2	381,6	75,4	107,1	-
PdNiP P11	309,6	387,6	78,0	101,5	-
PdNiP P12	308,7	382,7	74,0	106,1	-
PdNiP P13	311,0	386,1	75,1	111,7	-
PdNiP P14	306,8	385,5	78,7	112,8	-
PdNiP Pr1	319,6	383,4	63,8	98,4	-
PdNiP Pr2	309,9	378,8	68,9	97,1	-
PdNiP Pr3	310,2	381,3	71,1	98,8	-
PdNiPCo P1	312,1	381,5	69,5	104,6	358,1
PdNiPCo P2	311,4	382,3	70,9	103,3	-
PdNiPCo P3	314,3	384,0	69,7	100,7	-
PdNiPCo P4	312,3	385,1	72,8	95,9	-
PdNiPCo P5	311,4	385,6	74,2	102,7	361,7
PdNiPCo P6	314,8	388,2	73,4	98,2	-
PdNiPCo P7	312,1	382,4	70,3	110,8	358,4
PdNiPCo P8	311,1	379,5	68,4	102,6	361,1
PdNiPCo P9	312,9	381,7	68,8	107,0	359,7
PdNiPCo Pr1	316,3	379,6	63,3	108,0	-
PdNiPCo Pr2	312,2	381,7	69,5	103,4	-
PdNiPCo Pr3	313,7	380,0	66,3	98,1	-
PdNiPCo 0,25% P1	309,1	375,3	66,2	101,3	-
PdNiPCo 0,2% Pr1	312,1	375,2	63,1	99,0	-
PdNiPCo 0,5% P1	311,5	378,1	66,6	100,1	-
PdNiPCo 0,5% P2	312,3	376,2	63,9	101,3	-
PdNiPCo 0,5% Pr1	309,4	377,6	68,2	102,2	-
PdNiPCo 4% P1	322,5	377,6	55,1	102,2	359,7
PdNiPCo 4% P2	324,0	380,6	56,6	99,0	361,2
PdNiPCo 4% Pr1	321,3	378,1	56,8	100,8	361,1
PdNiPFe P1	312,6	380,3	67,7	101,4	357,4
PdNiPFe P2	309,3	385,9	76,6	104,5	-
PdNiPFe P3	313,3	382,6	69,3	100,2	363,9
PdNiPFe P4	312,9	381,3	68,4	106,3	[362,7]
PdNiPFe P5	313,9	378,7	64,8	100,8	357,3
PdNiPFe Pr1	314,6	382,0	67,4	104,6	-

Tabelle 11: Gemessene DSC-Werte für die PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe Proben

3.3.3 Röntgendiffraktometrie

Alle Röntgendiffraktometrie-Messungen in dieser Arbeit wurden an einem Siemens D5000 durchgeführt. In der folgenden Abbildung ist der Aufbau schematisch dargestellt.

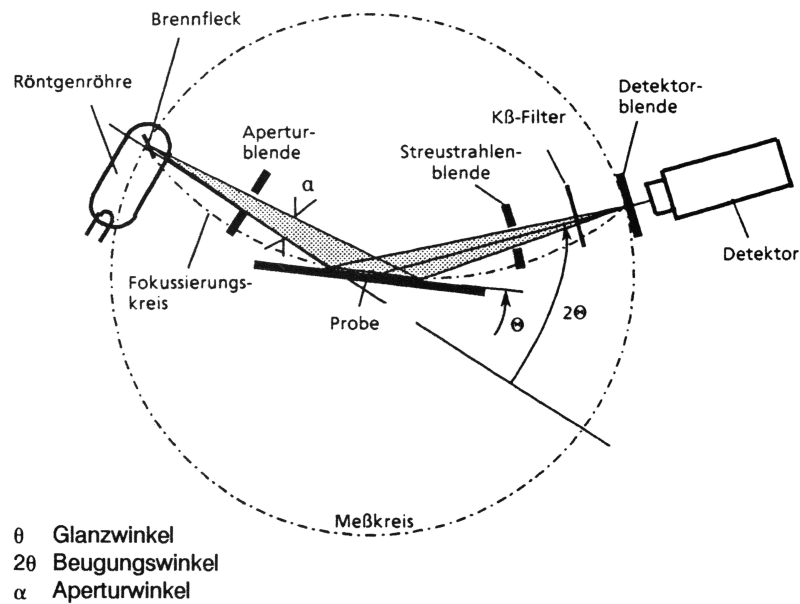


Abbildung 37: Aufbau des Röntgendiffraktometers D5000 von Siemens [1]

Die Röntgenstrahlung wird durch eine Kupferanode in der Röntgenröhre erzeugt und hat somit eine charakteristische $K\alpha$ Wellenlänge von $\lambda_{Kupfer} = 1,54\text{\AA}$ [176]. Im Siemens D5000 wird ein Theta-2-Theta-Goniometer genutzt, bei diesem ist die Röntgenröhre fixiert, nur der Szintillationszähler als Detektor fährt die gewünschten Winkel ab, dabei dreht sich der Probenhalter mit der Probe zusätzlich [178]. Alle Proben wurden im Winkelbereich zwischen 20 und 70 Grad mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ vermessen, um zu überprüfen, ob diese vollständig röntgenamorph sind. Da sich die Probengröße von Probe zu Probe unterscheidet, wurden alle Proben zur besseren Vergleichbarkeit auf 1 normiert. Vor allem die runden Proben, mit nur einem Durchmesser von 3mm, weisen aufgrund der kleinen Probenfläche ein signifikant höheres Rauschverhältnis auf. In den beiden folgenden Abbildungen 38 und 39 sind die Röntgendiffraktogramme der PdNiP Proben, die für dieser Arbeit hergestellt wurden, dargestellt:

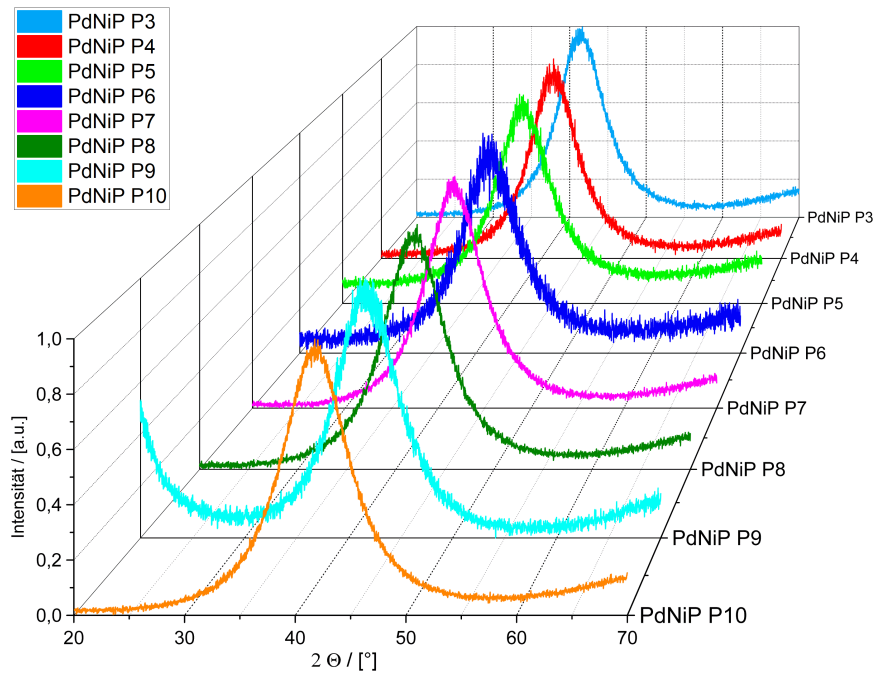


Abbildung 38: Röntgendiffraktogramme der PdNiP-Proben P3 bis P10

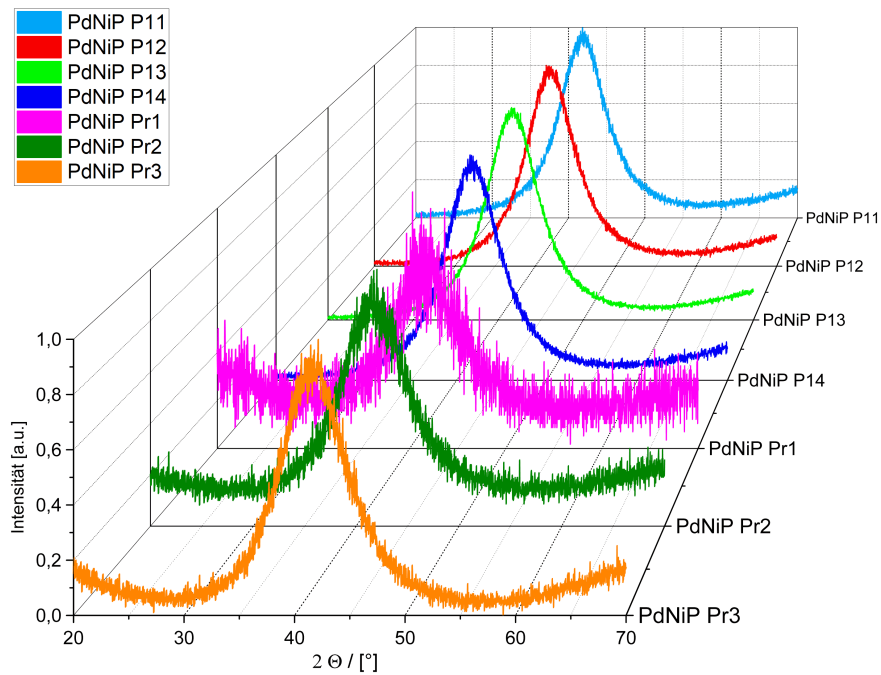


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramme der PdNiP-Proben P11 bis P14 und Pr1 bis Pr3

Die Röntgendiffraktogramme der PdNiP Proben zeigen, dass alle Proben röntgena-

morph sind, es ist nur der breite Peak der Nahordnung vorhanden. Das unterschiedliche Signal zu Rausch Verhältnis liegt, wie schon erwähnt, an unterschiedlichen Geometrien und zum Teil wie bei Probe Nummer 5 an einer kürzeren Messdauer. Der angedeutete Peak bei Probe Nr. 9 vor dem Nahordnungspeak ist der Verwendung eines anderen Halters geschuldet, es sind wie bei allen anderen Proben keine kristallinen Anteile ersichtlich. Auch die großen, 40mm langen und 2mm dicken, PdNiP Proben 10 und 11 konnten vollständig röntgenamorph hergestellt werden. Dies bestätigt die sehr gute Glasbildungsfähigkeit von PdNiP [204]. Die Probe PdNiP P4, die Abweichungen sowohl bei den EDX-Messungen als auch im DSC-Signal zeigt, ist vollständig amorph.

Die Messergebnisse für die PdNiPFe Proben sind in Abbildung 40 dargestellt. Auch hier zeigt sich wie für die PdNiP Proben, dass alle PdNiPFe Proben röntgenamorph produziert werden konnten. Selbst PdNiPFe P4 und P5, mit einer Dicke von 2mm und einer Länge von 40mm, sind röntgenamorph.

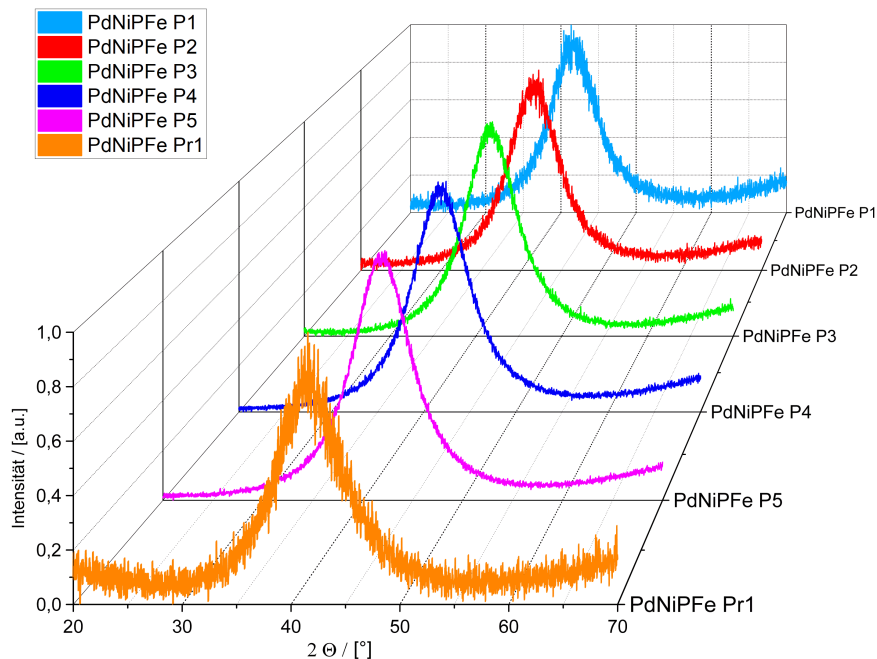


Abbildung 40: Röntgendiffraktogramme der PdNiPFe-Proben P1 bis P5 und Pr1

Die Abbildung 41 zeigt die Diffraktogramme der PdNiPCo Proben mit einem Cobalt-Anteil von 1%. Bei allen Proben ist nur der prägnante Peak der Nahordnung auszumachen, sie zeigen keine kristallinen Anzeichen. Der kleine Peak bei rund 20 Grad bei PdNiPCo Pr3 ist auf die Knete zurückzuführen, mit der die Probe auf dem Halter befestigt wurde. Wäre die Probe teilkristallin, würde der Peak der Nahordnung von mehreren kleinen Peaks überlagert. Wie für PdNiP und PdNiPFe ist auch die größte Cobaltprobe (P9; 2mm dick, 40mm lang) vollständig röntgenamorph.

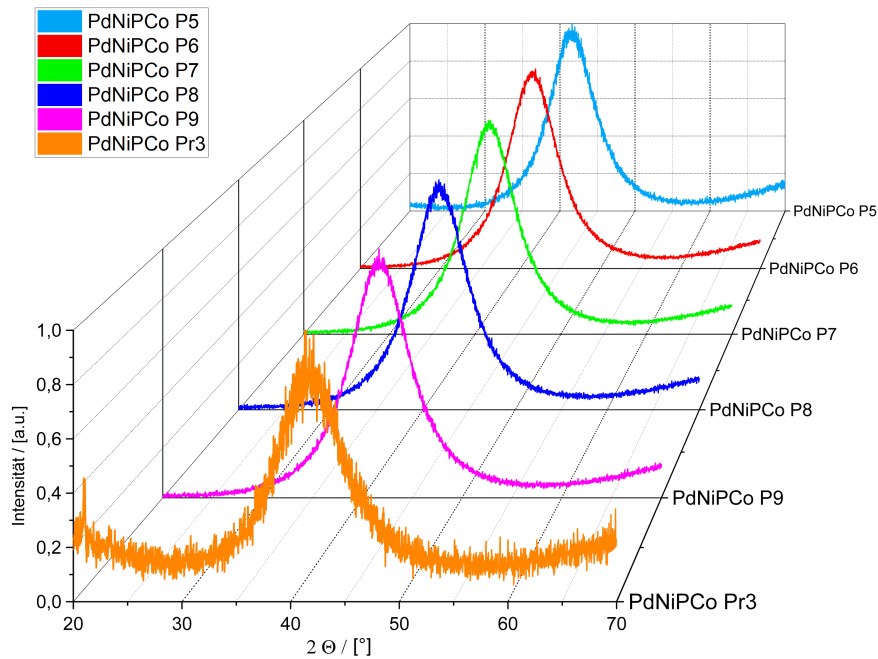


Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme der PdNiPCo-Proben P5 bis P9 und Pr3

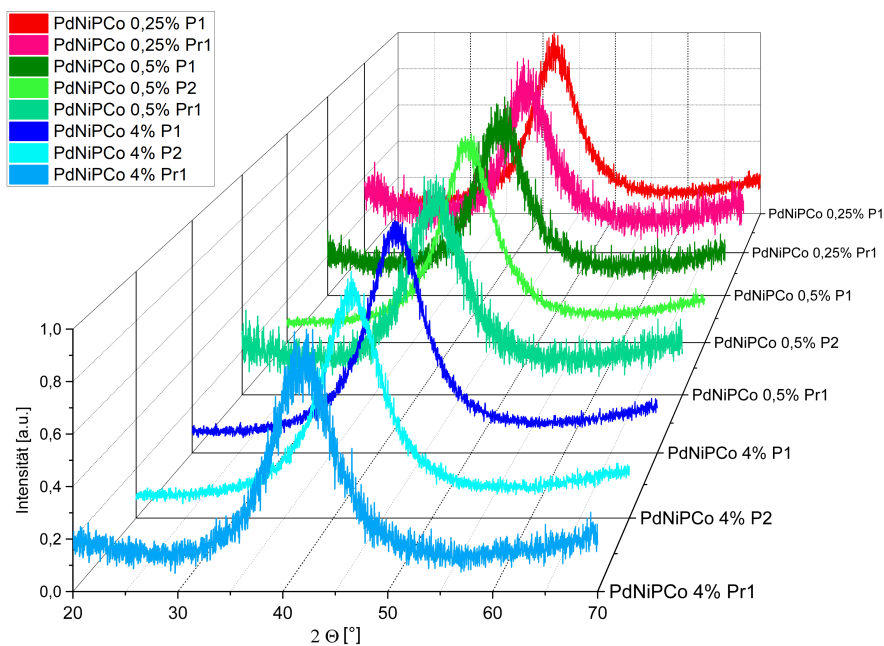


Abbildung 42: Röntgendiffraktogramme der PdNiPCo-Proben mit alternativem Cobaltgehalt

Auch die Proben mit den alternativen Cobalt-Anteilen von 0,25% bis 4% weisen in den Röntgendiffraktogrammen (siehe Abbildung 42) keine kristallinen Anteile auf.

Selbst die PdNiPCo 4% Proben, die eine große Abweichung bei den DSC-Messungen zeigen, sind vollkommen röntgenamorph.

Abbildung 43 zeigt noch einmal deutlich den direkten Vergleich der unterschiedlichen Legierungen. Das Zulegieren von Cobalt oder Eisen hat keinen Einfluss auf die Peakposition oder die Form des Peaks. Die Nahordnung des PdNiP basierten Glases ändert sich somit nicht Röntgen sensitiv. Auch der unterschiedliche Cobalt-Anteil hat keinen Einfluss auf die Peakposition (siehe Abbildung 117)

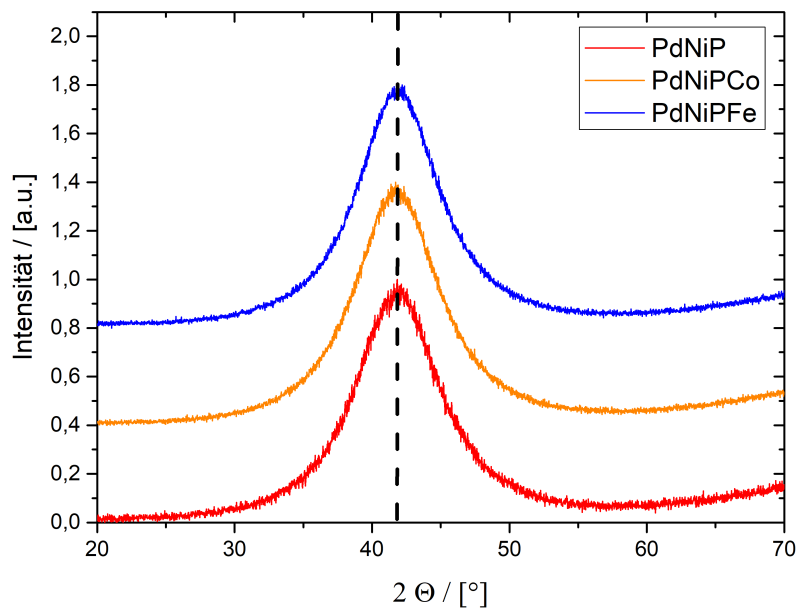


Abbildung 43: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der unterschiedlichen Zusammensetzungen bezüglich der Peakposition (zueinander verschoben)

Alle Proben konnten somit röntgenamorph hergestellt werden und es zeigen sich keine Unterschiede zwischen den einzelnen Legierungen.

3.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit dem Transmissionselektronenmikroskop kurz TEM lassen sich auch Nanokristallite auflösen, was mit den vorangegangenen Methoden aufgrund der Auflösungsgrenzen nicht möglich ist. Für die TEM-Messungen wurde ein Libra 200 FE TEM der Marke Zeiss und ein Titan Themis G3 60-300 TEM von Thermo Fischer Scientific (ehemals FEI) genutzt. Neben Hell- und Dunkelfeld-Aufnahmen lassen sich auch Beugungsbilder erstellen, die eine genaue Analyse der Struktur der Proben zulassen. Mit diesen können auch Nanokristallite identifiziert werden.

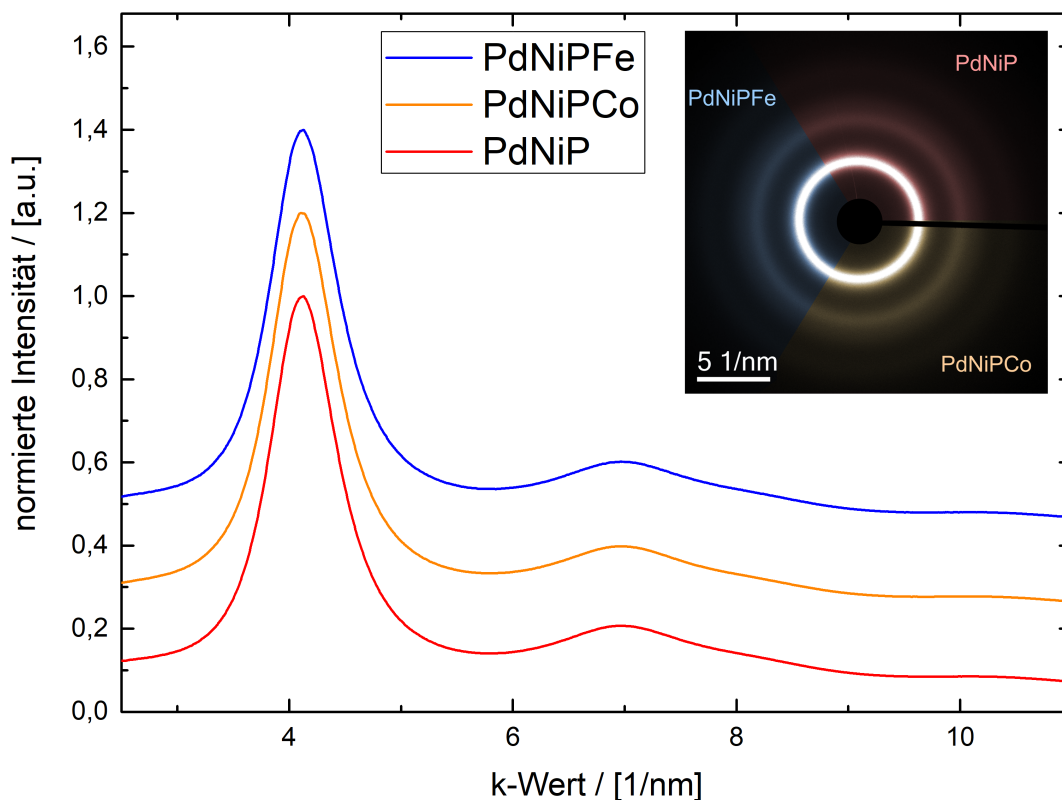


Abbildung 44: Normierte SED-Aufnahme der unterschiedlichen Proben und die Beugungsringe oben rechts als Beugungsbild

Da die Probenpräparation sehr aufwendig ist, wurde nicht für jede Probe eine TEM-Probe angefertigt. Die Präparation erfolgt über Elektropolieren oder durch Schneiden einer Lamelle mit Hilfe einer Ionenfeinstrahlanlage (engl. focused ion beam kurz FIB). Die Proben haben dann eine Dicke von unter 100 nm.

In Abbildung 44 ist das SAD-Schema (engl. selected area diffraction) für die unterschiedlichen Zusammensetzungen dargestellt. Ein Vergleich von PdNiP, PdNiPCo und der PdNiPFe zeigt, dass sich die Peakposition und die Form für die unterschiedlichen Zusammensetzungen nicht messbar ändert. Alle Legierungen sind vollkommen amorph und zeigen keine Nanokristallite. Oben rechts in der Abbildung wird dies nochmal durch die Ringe des Beugungsbildes der einzelnen Proben veranschaulicht. Die einzelnen Ringe sind diffus und weisen keine kristallinen Reflexe auf.

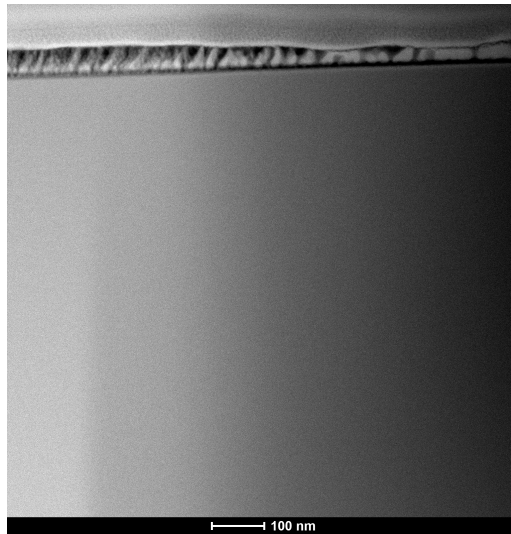


Abbildung 45: Großwinkel-Dunkelfeld-Übersichtsaufnahme einer FIB präparierten PdNiPFe-Probe

Die Dunkelfeld-Aufnahme einer mit der FIB präparierten Lamelle von einer PdNiPFe Probe ist in Abbildung 45 dargestellt. PdNiPFe weist keine Ausscheidungen auf, die Probe ist vollkommen homogen verteilt, der Kontrast kommt von einer unterschiedlichen Dicke im Bereich der Aufnahme. Das Zulegieren von Eisen hat die im TEM sichtbare "Struktur" nicht verändert, es gibt keinen Unterschied zwischen PdNiP und PdNiPFe.

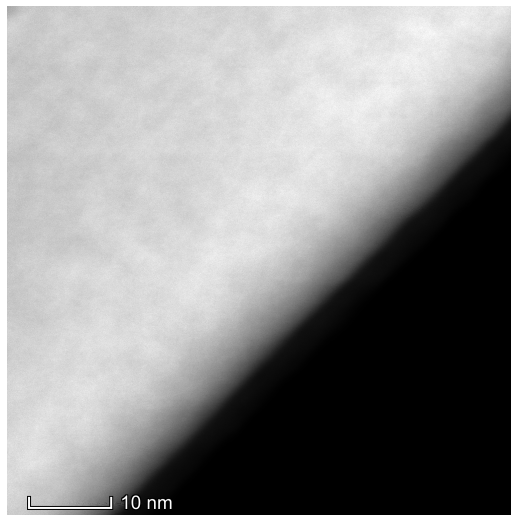


Abbildung 46: Großwinkel-Dunkelfeld-Übersichtsaufnahme einer FIB präparierten PdNiPCo-Probe

Abbildung 46 zeigt eine Großwinkel Dunkelfeld-Übersichtsaufnahme einer FIB präparierten PdNiPCo-Probe. Es sind keine Strukturen auszumachen, die auf eine kristalline Struktur hindeuten. Die PdNiPCo Probe ist komplett amorph und homogen, wodurch das Zulegieren von 1% Cobalt somit keinen mit dem TEM messbaren Einfluss auf das PdNiP-Glas hat.

Ein Dunkelfeldbild einer PdNiPCo 4% Probe ist in Abbildung 47 abgebildet. Es fällt auf, dass sich bei einem Cobalt-Anteil von 4% Ausscheidungen gebildet haben. Diese tauchen verteilt über die gesamte Probe immer wieder auf und bilden vereinzelt auch größere Ausscheidungen (siehe auch Abbildung 118). Dazwischen sind durch das Elektropolieren noch weitere Artefakte, die wie Schlieren aussehen, entstanden. Um die Ausscheidungen genauer zu untersuchen, wurden im Bereich einer dieser größeren Ausscheidungen zwei Beugungsbilder aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 48 dargestellt.

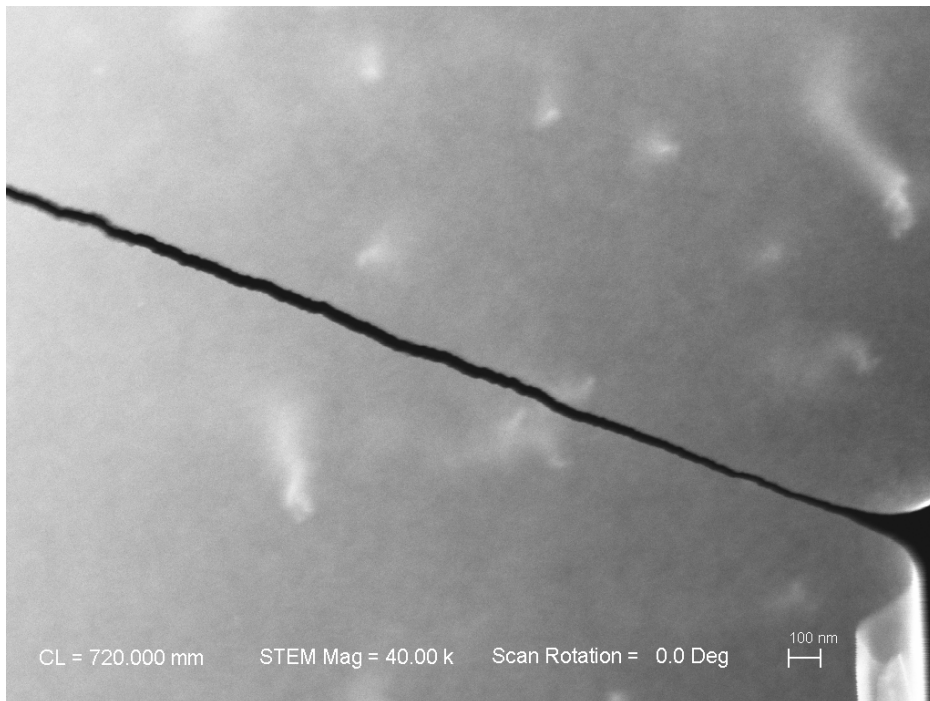


Abbildung 47: Dunkelfeld-Übersichtsaufnahme einer elektropolierten PdNiPCo 4% Probe

Das Beugungsbild Nr. 1 im unteren Bereich zeigt eine komplett amorphe Struktur, bei dem Kontrastunterschied handelt es sich um einen reinen Dickeneffekt, wahrscheinlich durch die Präparation der Probe hervorgerufen. Dies wird dadurch bestätigt, dass in der Hellfeld-Aufnahme beim Kontrastumschwung kaum zusätzliche Artefakte zu erkennen sind. Das SAD-Pattern Nr. 2 weist hingegen minimale Beugungspunkte, die auf Kristallite hindeuten, auf. Diese sind aber so klein, dass die Ausscheidungen maximal teilkristallin sein können. Wären sie vollkommen kristallin, würde sich eine deutlich ausgeprägtere Punktstruktur zeigen. Ansonsten ist die Probe vollkommen amorph (siehe auch Abbildung 119).

Wie schon bei den DSC-Messungen führt ein Cobalt-Anteil von 4% zu größeren Veränderungen innerhalb des metallischen Massivglases. Jedoch ist die Probe zum größten Teil immer noch amorph, was auch die Röntgenmessungen im Kapitel zuvor bestätigen. Maximal sind die wohl durch den hohen Cobalt-Anteil verursachten Ausscheidungen teilkristallin. Die sie umgebende Matrix ist vollkommen TEM-amorph.

Abschließend kann also festgestellt werden, dass ein Cobalt-Gehalt von 4% einen Einfluss auf die Struktur des metallischen Glases hat. Die Cobalt-Probe mit 1% und die Eisen-Probe weisen keine merklichen Unterschiede zum Standard PdNiP Massivglas auf. Die Proben sind unter dem Transmissionselektronenmikroskop vollständig amorph.

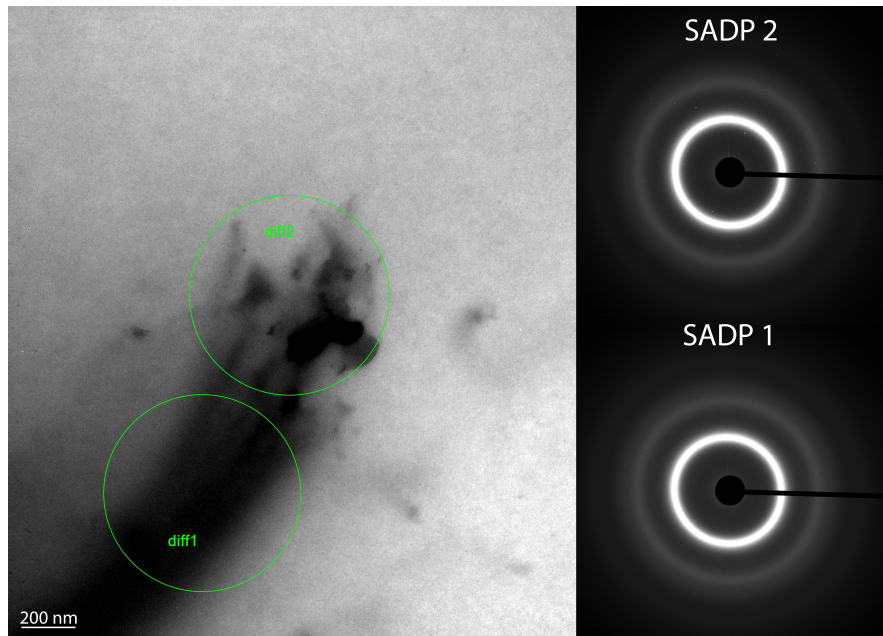


Abbildung 48: SAD-Pattern an zwei unterschiedlichen Stellen der PdNiPCo 4% Probe

4 Voruntersuchungen und Messparameterdefinition

In diesem Kapitel werden die speziell für diese Untersuchung genutzten Messgeräte im Detail besprochen und die notwendigen Vorgehensweisen beschrieben und geeignete Messparameter definiert. Darüber hinaus werden schon einige notwendige Voruntersuchungen analysiert.

4.1 Proben Relaxation

Um die unterschiedlichen Proben besser vergleichen zu können, ist es für einige Messungen wichtig, die Proben vorher auszulagern. Aufgrund der nicht immer exakt gleichen Herstellungsumstände können unterschiedliche metallische Gläser, z.B. bezüglich ihrer fiktiven Glasübergangstemperatur T_f , entstehen [188]. Wird das metallische Glas bei derselben Temperatur und Zeit ausgelagert, so kann die thermische Vergangenheit exakt eingestellt werden und die "unterschiedlichen" Glaszustände sind vergleichbar. Mit Hilfe einer Relaxation der Proben wird zudem freies Volumen vernichtet und somit wird die Glasübergangstemperatur T_f verringert. Dies ist die Voraussetzung zur Bestimmung der kritischen fiktiven Temperatur [99].

Einen Anhaltspunkt, bei welchen Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g die PdNiP Proben wie lange ausgelagert werden sollten, gibt die Tabelle 12. Sie gibt die Gleichgewichtviskosität $\eta(T)$ für verschiedene Temperaturen T mit den Anlasszeiten t_a bei den jeweiligen Temperaturen an. Daraus ist ersichtlich, wie lange die Probe bei einer Temperatur gehalten werden muss, um in eine Sättigung bezüglich der Relaxation zu kommen, sie ist dann "vollständig" relaxiert. Wobei der Begriff "vollständig" mit Vorsicht benutzt werden muss, da die Probe immer noch komplett amorph und somit metastabil ist.

T [K]	T [°C]	t_a [10^3 s]	t_a [min]	t_a [h]	$\eta(T)$ [Pa s]
540	266,85	1058,4	17640,0	294,0	$8,0 \cdot 10^{13}$
545	271,85	482,6	8043,3	134,1	$3,0 \cdot 10^{13}$
553	279,85	86,4	1440,0	24,0	$4,6 \cdot 10^{12}$
558	284,85	14,4	240,0	4,0	$1,3 \cdot 10^{12}$
560	286,85	7,2	120,0	2,0	$1,0 \cdot 10^{12}$
565	291,85	1,8	30,0	0,5	$2,4 \cdot 10^{11}$

Tabelle 12: Gleichgewichtviskosität $\eta(T)$ für verschiedene Temperaturen T bei gegebenen Anlasszeiten t_a [203]

Alle Proben in dieser Arbeit wurden mit dem DSC Q-100 von TA-Instruments ausgelagert, das hat den Vorteil, dass die Proben unter Argonatmosphäre sind und die Heiz- bzw. die Kühlrate exakt geregelt werden kann. Ein vergleichbarer thermischer Zustand kann also optimal eingestellt werden. Die Auslagerung der Proben an sich erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei die Heizrate immer $20^\circ\text{C}/\text{min}$ und die Kühlrate $50^\circ\text{C}/\text{min}$ betrug, falls es nicht anders angegeben ist. Mit den geregelten

Kühlraten können auch unterschiedliche Zustände durch Abkühlen aus der unterkühlten Schmelze mit verschiedenen Raten erreicht werden [118].

4.2 DSC-Messungen

Wie schon zuvor erwähnt, wurden in dieser Arbeit für die Kalorimetrie-Messungen das Diamond DSC von Perkin Elmer und das Q-100 vom TA-Instruments genutzt. Das Q-100 ist ein Wärmestromdifferenzkalorimeter während das Diamond DSC ein Leistungsdifferenzkalorimeter ist, welches von einer Flüssigstickstoff-Kühlung gekühlt wird und somit höhere Kühlraten bis 100 K/min, im Vergleich zum Q-100, ermöglicht. In den meisten Fällen wurde in einem Temperaturbereich zwischen 30°C und 525°C gemessen, da die strukturelle Relaxation bei PdNiP schon bei relativ niedrigen Temperaturen beginnt [134]. Die Standardrate für das Heizen und Kühlen ist 20°C/min. Falls eine andere Rate verwendet wurde, wurde dies bei der jeweiligen Messung explizit angegeben. Nach einem ersten DSC-Durchlauf wurde immer noch ein zweiter als Basislinie aufgenommen, der dann von der Messung subtrahiert werden kann. Nach dem ersten Durchlauf ist das metallische Glas vollständig kristallisiert und somit kann der zweite Zyklus als ideale Basislinie zur Nivellierung des Masseneinflusses genutzt werden. Es wird deshalb kein leerer Tiegel als Basislinie benötigt [74]. Die Masse der Proben lag im Bereich von 20 mg.

Die Kalibration des Dimond DSCs, das am meisten für diese Arbeit genutzt wurde, wird im Folgenden erklärt. Diese Kalibration wird in der Regel automatisch durch das Gerät ausgeführt, jedoch mussten einige wenige Messungen später nachkalibriert werden, da die Kalibration von anderen Nutzern durch Fehlbedienung gelöscht wurde. Zunächst wird die Basislinie so eingestellt, dass sie ohne Tiegel über den gesamten Temperaturbereich nahezu null ist. Die gemessenen Temperaturen T_{ge} werden mit Hilfe der beiden Kalibrationsstandards Blei und Indium im Diamond-DSC wie folgt korrigiert:

$$T_{korr} = \frac{T_{geBlei} - T_{geInd} + T_{LitInd} - T_{LitBlei}}{T_{geInd} - T_{geBlei}} \cdot (T_{ge} - T_{geInd}) + T_{LitInd} - T_{geInd} + T_{ge} \quad (39)$$

Dabei sind $T_{LitBlei}$ und T_{LitInd} die Literaturwerte der Schmelztemperatur für Blei und Indium und T_{geBlei} bzw. T_{geInd} sind die zur Kalibration mit dem DSC gemessenen Schmelztemperaturen. Anschließend wird noch der Wärmefluss mit den gleichen Standards kalibriert:

$$H_{korr} = \left(\frac{\Delta H_{Ind} - \Delta H_{Blei}}{T_{LitInd} - T_{LitBlei}} \right) \cdot (T_{Korr} - T_{LitInd}) + \Delta H_{ind} \cdot H_{ge} \quad (40)$$

Da diesbezüglich die schon korrigierten Temperaturwerte genutzt werden, können anstatt der gemessenen korrigierten Werte für Blei und Indium deren Literaturwerte der Schmelztemperatur genommen werden. $\Delta H_{Ind} = H_{IndLit}/H_{IndGe}$ und $\Delta H_{Blei} = H_{BleiLit}/H_{BleiGe}$ sind die Verhältnisse der gemessenen Schmelzenthalpie zum jeweiligen

Literaturwert. Für alle genutzten Messraten ergibt sich so eine eigene Kalibrationsdatei, die Raten sind dabei 1,5,10,20,50 und 100 °C/min.

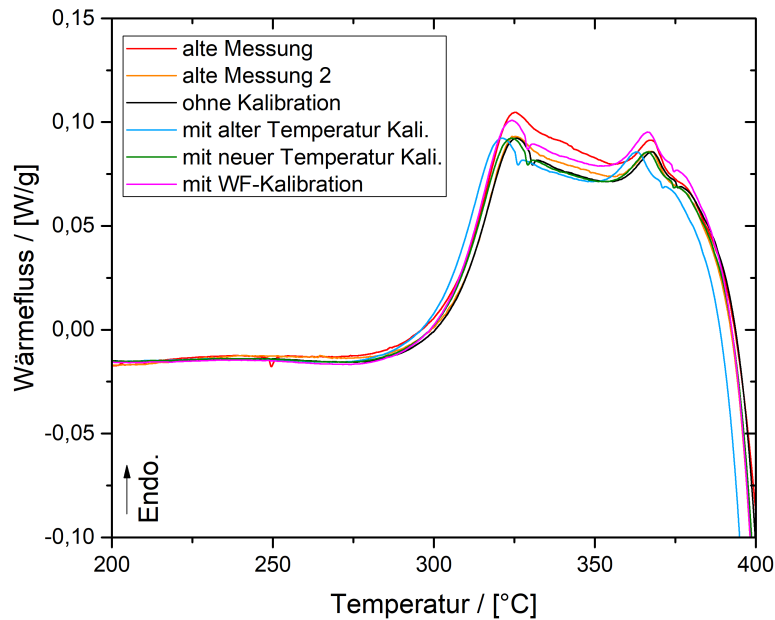


Abbildung 49: PE-DSC Nachkalibration im Bereich der unterkühlten Schmelze

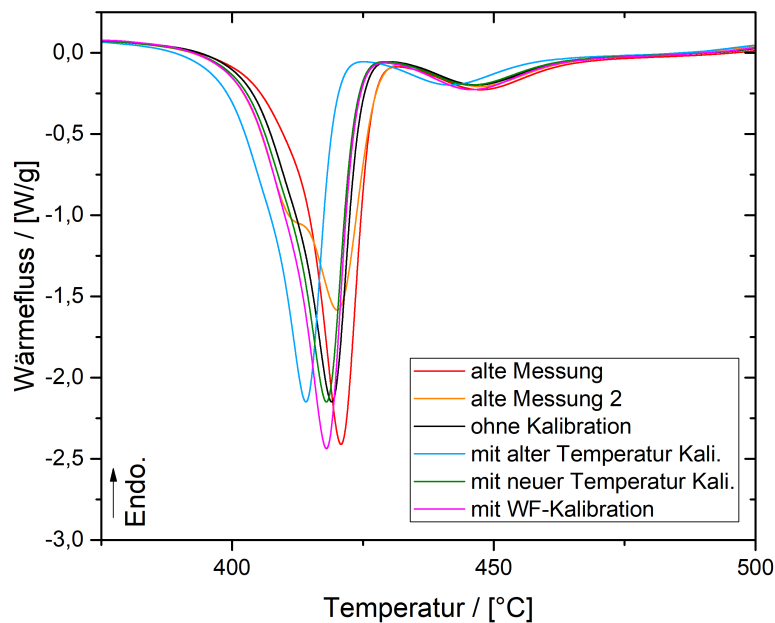


Abbildung 50: PE-DSC Nachkalibration im Bereich der Kristallisation

In den Abbildungen 49 und 50 wird das Problem einer Messung mit gelöschter Kalibration anhand der Probe PdNiPCo P7 verdeutlicht. Vor allem der gemessene Wärmefluss wurde beeinflusst. Eine einfache Korrektur mit den alten für die letzte

Kalibration gemessenen Standards ist nicht möglich (siehe Messkurve "mit alter Temperatur Kali."), da die Basislinienkorrektur elektronisch im DSC durchgeführt wird. Jedoch konnte mit neu gemessenen Standards sowohl die Temperatur als dann auch zusätzlich der Wärmefluss relativ gut korrigiert werden. Der Wert für die Kristallisationsenthalpie stimmt nach der Korrektur wieder mit dem Wert zuvor überein, nur der Kristallisationspeak ist leicht verschoben.

Anhand dieser Messungen wird auch schon ein weiteres Problem ersichtlich, auf das im Verlauf dieses Kapitels noch genauer eingegangen wird. Die Messungen an demselben Guss verschieben sich bezüglich des Wärmeflusses zueinander, was physikalisch nicht zu erwarten war, aber ein bekanntes Problem des Diamond DSCs darstellt [180].

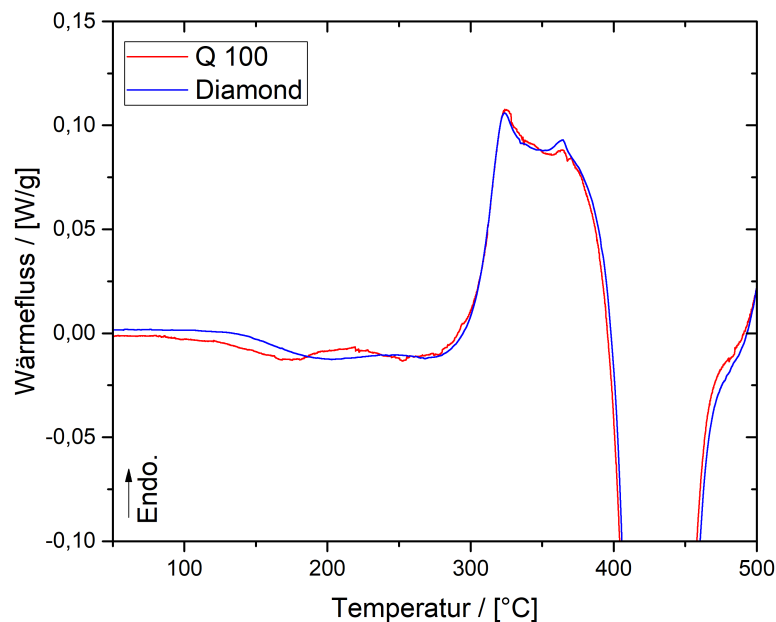


Abbildung 51: Vergleich zwischen den beiden unterschiedlichen DSC-Messgeräten

Die Justierung für das TA-DSC läuft ähnlich ab, nur gibt es hier zusätzlich eine Heizraten-Abhängigkeit, die direkt mit den Kalibrationsfaktoren verknüpft ist. Ein Vergleich der DSC-Messungen einer PdNiPCo Probe zwischen den beiden unterschiedlichen Messgeräten ist in Abbildung 51 dargestellt.

Vor allem bei dem Diamond DSC muss außerdem das bekannte Problem beachtet werden, dass dieses einen Drift bezüglich des Wärmeflusses im Verlauf der Messungen zeigt. Dieser ist vor allem nach dem Einschalten des Gerätes sehr groß. Daher wurde vor jeder Messreihe zu Beginn eines Messtages eine Leermessung durchgeführt. Hierfür wurde eine kristalline Probe zweimal von 30°C bis 525°C zyklert, das Ergebnis wird in der Abbildung 52 gezeigt.

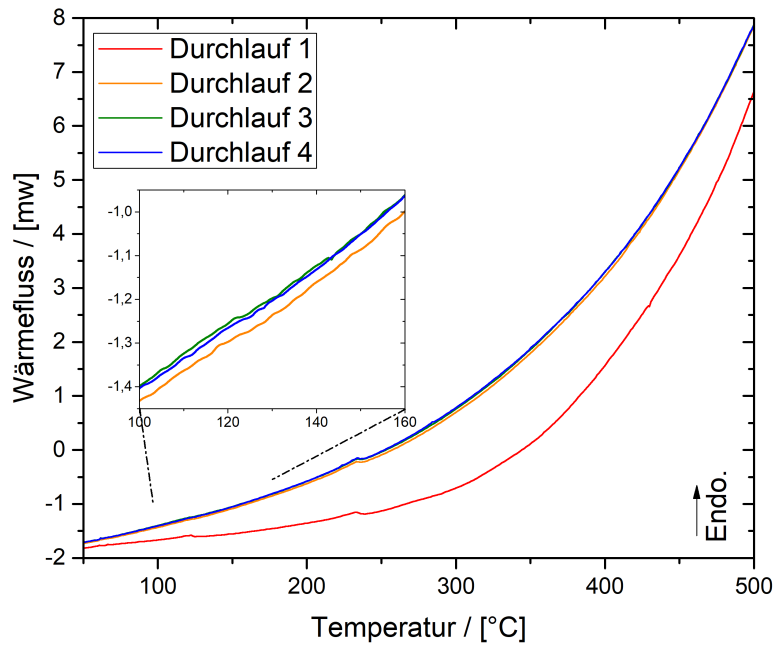


Abbildung 52: DSC Leermessungen zum Einschwingen des Diamond DSCs

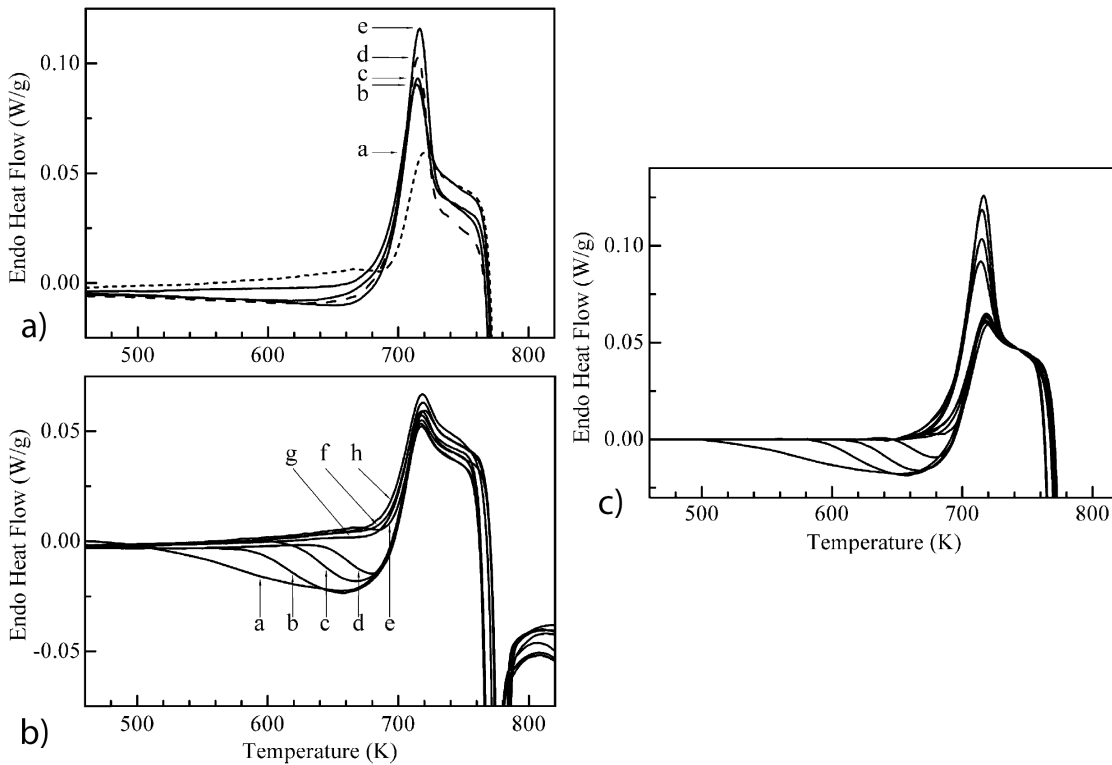


Abbildung 53: Zwei DSC-Messreihen a), b) und das Ergebnis der Drift-Korrektur c) [175]

Nach dem zweiten Durchlauf gibt es nur noch eine sehr kleine Verschiebung des Wärmeflusses. Vergleicht man nur den dritten und vierten Zyklus, so ist der Wärmefluss fast identisch, es reichen also 2 Durchläufe, um das Diamond DSC einzuschwingen. Auch von Tag zu Tag gibt es Abweichungen durch äußere Einflüsse. Für eine maximale Genauigkeit sollten im Idealfall alle Messungen an einem Tag gemacht werden, wenn dies möglich ist.

Ist dies nicht möglich und/oder haben die gemessenen DSC-Kurven immer noch einen Shift zueinander, so kann der Wärmefluss W zusätzlich mit einem von Slipenyuk entwickelten Verfahren korrigiert werden [175]. Selbst eine kleine Verschiebung kann schon einen bedeutenden Einfluss auf den Verlauf und die Fläche des Wärmeflusses haben, der für viele Messgrößen entscheidend ist. Zunächst wird für die Korrektur ausgenutzt, dass der Wärmefluss im Bereich der unterkühlten Schmelze für alle Messungen an einer Probe gleich groß sein sollte. Im Bereich der unterkühlten Schmelze ist die Viskosität und somit Beweglichkeit der Atome stark erhöht, die thermische Vergangenheit einer Probe wird somit ausgelöscht [118]. Weit unterhalb des Glasüberganges, bei Temperaturen, wo noch keine Relaxation stattfindet, ist der Basislinien korrigierte Wärmefluss bei allen Proben gleich null, da hier die Wärmekapazität c_p für das metallische Glas und für den Kristall identisch sind [180]. Daraus ergeben sich zwei Punkte; der erste T_1 bei einer niedrigen Temperatur vor Beginn der Relaxation und der zweite T_2 im Bereich der unterkühlten Schmelze vor Beginn der Kristallisation. Zunächst werden alle Messkurven so verschoben, dass für den Wärmefluss gilt: $W(T_1) = 0$. Danach wird der Wert für den Wärmefluss aller Messkurven am Punkt T_2 verglichen, um einen Referenzwert $W^{ref}(T_2)$ zu ermitteln, bezüglich dessen alle übrigen Messreihen verschoben werden. Im Idealfall haben mehrere Kurven einen vergleichbaren Wert bei T_2 , der dann als Referenzwert W^{ref} angenommen werden kann, ansonsten wird ein Mittelwert aller Messreihen einer Probe als Referenzwert W^{ref} genommen. Für die Verschiebung des Wärmeflusses einer Messung i gilt dann im Punkt T_2 : $W_i^{korr}(T_2) = W_i(T_2) - W^{ref}(T_2)$. Schließlich ergibt sich aus den Punkten $(T_1; W(T_1) = 0)$ und $(T_2; W_i^{korr}(T_2))$ eine lineare Korrekturgerade $W_i^{korr}(T)$, die für jede einzelne Messung individuell ist und den Wärmefluss korrigiert:

$$W_i^{korr}(T) = \frac{W_i^{korr}(T_2)}{T_2 - T_1}(T - T_1) \quad (41)$$

Dabei wird angenommen, dass die Korrektur zwischen Punkt T_1 und T_2 linear ist [118]. Diese lineare Korrektur hat keinen Einfluss auf den Verlauf der Wärmekapazität im Bereich des Glasüberganges, da die Vernichtung des freien Volumens bei kontinuierlichem Heizen ein nicht lineares Phänomen ist [188]. Dass diese Wärmeflusskorrektur gut funktioniert, wird in Abbildung 53 deutlich, hier sind zwei Messreihen (a) und b)) dargestellt, bei denen die einzelnen Messkurven eine Verschiebung zueinander zeigen. Slipenyuk konnte diese jedoch mit seiner Korrektur ausgleichen (siehe c)) und somit die Messungen untereinander vergleichen [175].

Dass diese Methode für das auch in dieser Arbeit verwendete Diamond DSC gute Ergebnisse liefert, wurde schon von Stolpe et al. gezeigt [180].

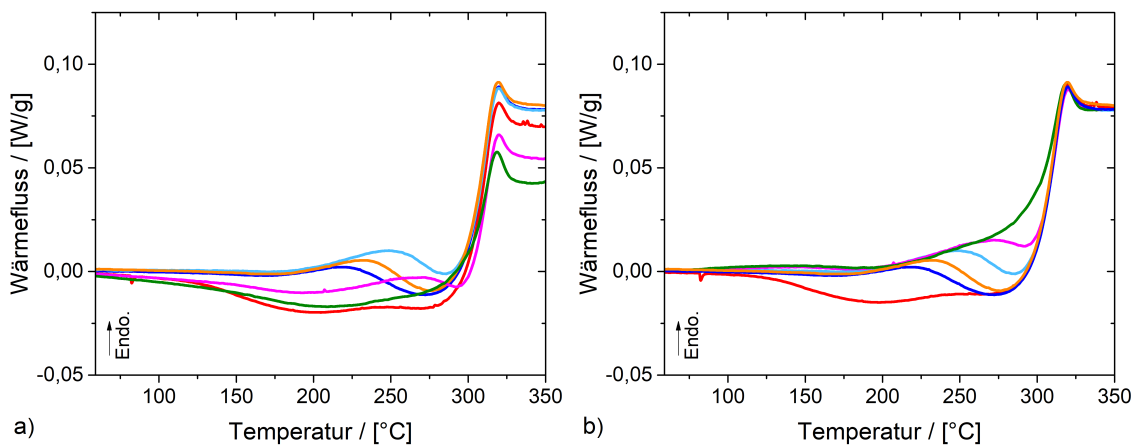


Abbildung 54: Vergleich zwischen unverschobenen DSC-Messungen links (a)) und den gleichen zueinander verschobenen Messkurven rechts (b))

Abbildung 54 zeigt die Anwendung der Korrektur auf eine für diese Arbeit gemessene Messreihe an PdNiP am Diamond DSC. Ohne Verschiebung der Messkurven (links) lassen sich die einzelnen Messungen nur sehr schlecht vergleichen, da in diesem Fall die Verschiebung bezüglich des Wärmeflusses groß war. Mit der Wärmeflusskorrektur (rechts) ist es möglich, die Messungen so zu korrigieren, dass diese miteinander verglichen werden können. Nur der Bereich vor der Relaxation zeigt eine kleine Abweichung vom zu erwartenden Wert, da dieser nicht komplett auf null gesetzt wurde, wie es Slipenyuk gemacht hat [175]. Die Korrektur wurde somit bei allen Messungen, die an derselben Probe gemacht wurden, durchgeführt, falls diese notwendig war.

4.3 Dichtemessungen

Die Dichte ρ der Proben wurde nach dem Prinzip von Archimedes mit der Mettler Toledo XS205 Waage bestimmt [55]. Es gilt für die Dichte:

$$\rho = \frac{m_l}{m_l - m_f} \cdot \rho_f \quad (42)$$

mit der Masse der Probe in Luft m_l , in der Flüssigkeit m_f und der Dichte der Flüssigkeit ρ_f [41]. Als Flüssigkeit wurde dafür n-Dodecane verwendet, das eine Dichte von $0,75 \text{ g/cm}^3$ bei 20°C hat [126]. Für eine akkurate Messung sollte die Masse der Probe mindestens 1g betragen und alle Unebenheiten, die Luft einschließen könnten, abgeschliffen werden. Bei allen Proben wurde die Dichte mindestens 5 mal gemessen, um eine bessere Genauigkeit zu haben. Für die unterschiedlichen Zusammensetzungen ergeben sich daraus folgende Mittelwerte:

Zusammensetzung	ρ [g/cm ³]	$\Delta\rho$ [g/cm ³]
PdNiP	9,42	0,03
PdNiPFe	9,41	0,03
PdNiPCo	9,37	0,04
PdNiPCo 0,25 %	9,40	0,01
PdNiPCo 0,5 %	9,41	0,04
PdNiPCo 4 %	9,40	0,02

Tabelle 13: Dichte ρ der unterschiedlichen Zusammensetzungen

Die Fehler errechnen sich über die Standardabweichung der einzelnen Messungen von den unterschiedlichen Proben. Die Literaturwerte der Dichte für Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bei Raumtempeartur (20°C) schwanken zwischen $\rho = 9,36\text{g/cm}^3$ [69], $\rho = 9,405\text{g/cm}^3$ [68, 102] und $\rho = 9,5\text{g/cm}^3$ [25]. Der gemessene Wert von $\rho = 9,42 \pm 0,03\text{g/cm}^3$ für Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ liegt genau im Bereich dieser Literaturwerte. Der Fehler bzw. die Schwankungen lassen sich durch Kompositionsabweichungen und unterschiedliche Relaxationszustände erklären. Die Dichte der PdNiPCo Proben ist etwas kleiner als die der übrigen Legierungen, jedoch liegen alle Messungen im Bereich des Fehlers. Dafür spricht auch, dass die unterschiedlichen Cobalt-Zusammensetzungen keinen Trend zeigen. Für die Zusammensetzung von 0,25% wurde dabei nur eine der beiden Proben vermessen. Das Zulegieren von Cobalt und vor allem von Eisen hat keinen signifikanten Einfluss auf die Dichte des metallischen Glases. Dies war auch zu erwarten, da der Anteil im Vergleich sehr klein ist. Dass sich die Dichte der amorphen Legierung durch Zulegieren etwas verringert, lässt sich durch die kleineren Dichten von Cobalt und Eisen im Vergleich zu PdNiP erklären [57].

4.4 Ultraschallmessungen

Alle Ultraschallmessungen in dieser Arbeit wurden mit einem Olympus 38Dl Plus durchgeführt, für welches es unterschiedliche Einzelschwingerprüfköpfe für Longitudinal- und für Transversalwellen gibt. Die Berechnung der Wellengeschwindigkeit erfolgt dabei über das Minima der ersten gestreuten Welle. Bei bekannter Dicke der Probe kann so über Gleichung 29 die Wellengeschwindigkeit und darüber die elastischen Konstanten bestimmt werden. Für einige wird zusätzlich dazu die zuvor bestimmte Dichte verwendet. Vor jeder Messreihe ist zudem eine Kalibration mit einem Messstandard aus Stahl, wie in Abbildung 55 gezeigt, nötig.

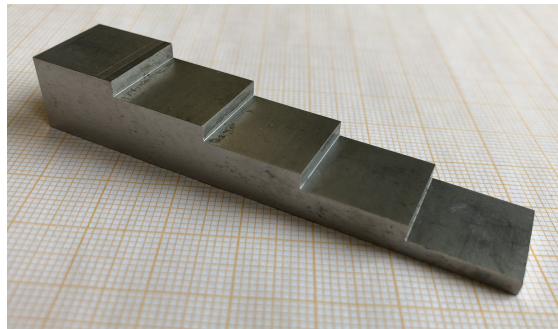


Abbildung 55: Stahl-Kalibrierstandard für die Ultraschallmessungen

Mit Hilfe eines internen Kalibrationsprogramms wird abwechselnd so lange die dünnste und dickste Stelle des Stahlstandards mit bekannter Wellengeschwindigkeit vermessen, bis die gemessene Dicke mit der tatsächlichen übereinstimmt. Nach jedem Messkopfwechsel muss diese Kalibration zwingend neu durchgeführt werden. Als Kontaktmittel wird für die Einkopplung der Longitudinalmessköpfe Wasser und für die der Transversalmessköpfe möglichst kristallisiertes Honig verwendet. Die minimale Messdicke der Proben liegt aufgrund der Totzeit der Messung bei rund 0,5mm. Da aufgrund eines unterschiedlichen Anpressdrucks vor allem bei der Einkopplung mit Honig große Abweichungen auftreten können, wurde der Aufbau in Abbildung 56 für eine präzise Messung entwickelt.

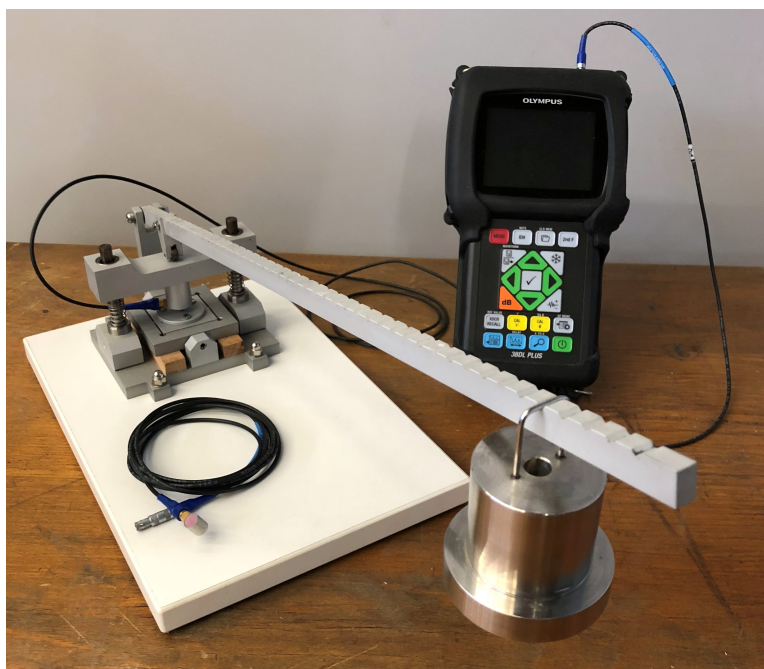


Abbildung 56: Aufbau für die Ultraschallmessungen

Mit diesem Aufbau kann immer dieselbe definierte Anpresskraft vom Sensor auf die Probe ausgeübt werden. Diese ist groß genug, um den Honig optimal als Kontaktmittel

anzupressen. Des Weiteren wird vor und nach jeder Messreihe immer eine Vergleichsmessung mit einer bekannten zuvor vermessenen PdNiP Probe gemacht, um Schwankungen durch Umwelteinflüsse wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit etc. auszuschließen. Vor allem bei den Logitudinalmessungen war diese PdNiP-Standardprobe wichtig. Eine perfekt plan polierte Probe ist ebenfalls für eine gute Messung notwendig, da Dickenunterschiede die Messung verfälschen würden. Die Fläche der Probe sollte auch mindestens die komplette Kontaktfläche des Messkopfs, der beim kleineren Transversalmesskopf einen Durchmesser von 3 mm hat, abdecken. Für jede Probe wurde V_l und V_t fünfmal an möglichst unterschiedlichen Stellen gemessen und daraus das Mittel gebildet. So ergeben sich für die unterschiedlichen Kompositionen folgende Mittelwerte:

Komposition	V_L [$\frac{m}{s}$]	V_T [$\frac{m}{s}$]	E [GPa]	ΔE [GPa]	G [GPa]	ΔG [GPa]
PdNiP	4854	1961	101,5	4,2	36,2	1,5
PdNiPFe	4928	1995	105,1	4,4	37,5	1,6
PdNiPCo	4874	1963	101,4	2,6	36,1	2,0
PdNiPCo 0,25%	4800	1909	96,4	5,9	34,3	2,2
PdNiPCo 0,5%	4893	1947	100,2	2,9	35,7	1,2
PdNiPCo 4%	4931	1981	103,7	4,8	36,9	1,9

Tabelle 14: Mit dem Ultraschall gemessene Longitudinalwellengeschwindigkeit V_L , Transversalwellengeschwindigkeit V_T , Elastizitätsmodul E und Schermodul G mit deren Fehlern ΔE , ΔG für die unterschiedlichen Kompositionen

Für die Messung der Transversalwellengeschwindigkeit V_T liegt der anzunehmende Fehler bei $\Delta V_T = 30$ und für die Longitudinalwellengeschwindigkeit bei $\Delta V_L = 50$. Der Fehler für das E- und G-Modul bestimmt sich über den statistischen Fehler, der minimal größer ist als der über die Fehlerfortpflanzung abgeschätzte Fehler. Die gemessenen Wellengeschwindigkeiten liegen bei Zugabe von Eisen leicht über denen von PdNiP, Cobalt hat diesbezüglich keinen Einfluss. Auch die daraus resultierenden Ergebnisse für das E- und G-Modul sind bei PdNiPFe leicht erhöht, jedoch liegen alle Messwerte noch innerhalb des Fehlers. Die Literaturwerte für Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ liegen bei $E = 103$ und $G = 36,6$ [69] und stimmen sehr gut mit diesen Messungen überein. Der Vergleich der unterschiedlichen Cobalt-Anteile ergibt, dass ein höherer Cobaltgehalt alle Messgrößen zu leicht höheren Werten verschiebt. Jedoch liegen alle Messwerte immer noch im Bereich des Fehlers. Für die alternativen Cobalt-Anteile wurden jeweils nur zwei Proben untersucht. Die Probe mit einem Anteil von 4% Cobalt liegt im Bereich der PdNiPFe Probe.

Für die Poissonzahl ν lassen sich für die unterschiedlichen Proben folgende Werte mit der Formel 32 errechnen:

Komposition	ν	$\Delta\nu$
PdNiP	0,4025	0,0025
PdNiPFe	0,4020	0,0021
PdNiPCo	0,4032	0,0013
PdNiPCo 0,25%	0,4060	0,0034
PdNiPCo 0,5%	0,4059	0,0043
PdNiPCo 4%	0,4037	0,0042

Tabelle 15: Poissonzahl ν für die unterschiedlichen Zusammensetzungen mit dem Fehler $\Delta\nu$

Die in der Literatur für $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ bestimmten Werte für die Poissonzahl ν liegen zwischen 0,403 [102] und 0,405 [69] und stimmen im Bereich des Fehlers mit dem gemessenen Wert überein. Die Zugabe von Eisen und Cobalt hat dabei keinen Einfluss auf die Poissonzahl. Auch gibt es im Bezug auf den unterschiedlichen Cobaltgehalt keinen eindeutigen Trend. Auch PdNiP P4, mit einer stark abweichenden Komposition und somit nicht für den Mittelwert berücksichtigt, hat eine Poissonzahl von $\nu_{\text{PdNiP}4} = 0,4052 \pm 0,0030$ und liegt sogar noch im Bereich des Fehlers.

Im Vergleich zu anderen metallischen Gläsern hat PdNiP eine sehr hohe Poissonzahl [194]. Nur ganz wenige Gläser wie z.B. $\text{Pt}_{57,5}\text{Cu}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}\text{P}_{22,3}$ mit $\nu = 0,42$ haben eine noch größere Poissonzahl [168]. Eine hohe Poissonzahl im Bereich von 0,4 für ein metallisches Glas ist nach Lewandowski et al. ein Indikator für einen plastischen metallischen Glasbildner [110]. Ob dies der Fall ist, wird noch im Verlauf der Arbeit durch Verformungsexperimente geprüft.

Sowohl das Zulegieren von Eisen als auch von Cobalt bis 4% hat keinen signifikanten Einfluss auf das Elastizitätsmodul E , das Schermodul G und die Poissonzahl ν . Alle Abweichungen vom normalen $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ liegen innerhalb des Fehlers der Messung.

4.5 Kompressionsversuche

Alle Kompressionsversuche wurden an der Materialprüfmaschine Instron 1195 durchgeführt. Die Verformungsgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen $1 \cdot 10^{-4} \frac{1}{s}$, was für PdNiP konform ist [142]. Für eine einfache Messung reicht ein Verhältnis von der Höhe der Probe zum Durchmesser von 1 zu 1 aus, für eine Feinmessung muss die Höhe der Probe das 2,5 fache des Durchmessers betragen [14]. Alle Proben haben einen Durchmesser von 3 mm und eine Höhe von ca. 4 mm. Bei einer 2,5 fachen Höhe kam es öfters zum Ableiten der Probe (siehe Abbildung 122). Außerdem sollten die Proben untereinander verglichen werden, womit eine einheitliche Höhe von 4 mm genügt, so kann Material gespart werden und aus jedem Guss lassen sich mindestens 3 Proben schneiden. Um die Proben planparallel zu polieren, wurde ein spezieller Halter entwickelt, nur so ist eine optimale Druckverteilung gewährleistet (siehe Abbildung 121). Schon kleine Abweichungen können ebenfalls zum Abgleiten der Probe führen [207].

Für die meisten Messungen wurde ein neuer Stempel aus gehärtetem Stahl der Firma Böhler verwendet. In Abbildung 57 sind die Vorteile dieses Stempels an einer

PdNiPCo Probe ersichtlich, der Einfluss des Messgeräts ist deutlich geringer als beim alten Stempel.

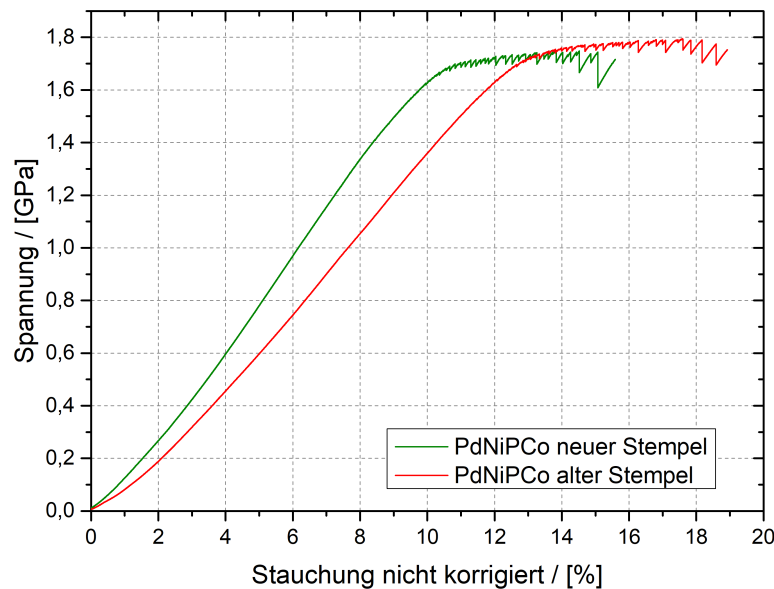


Abbildung 57: Vergleich der alten und neuen Kompressionsstempel anhand einer PdNiPCo Probe

Wie schon in meiner Masterarbeit zeigt sich das Problem, dass sich die Stempel während der Messung immer noch mitverformen und diese somit das Ergebnis verfälschen [147]. Eine Korrektur ist also notwendig, da der zu erwartende plastische Bereich für ein metallisches Massivglas zwischen 2 und 3 % liegt [59]. Die einfachste Korrektur erfolgt dadurch, dass die beiden Stempel direkt ohne Probe gemessen werden, um so deren Einfluss zu bestimmen. Daraus ergibt sich eine lineare Korrektur, die von der Kraft abhängt (siehe Abbildung 123).

Des Weiteren kann die Verformung auch mit einem direkten Wegaufnehmer gemessen werden, der außerhalb des Stempels montiert wird und den Abstand zwischen den beiden Stempeln und somit die direkte Deformation der Probe misst. Über einen Vergleich zwischen der direkt und indirekt gemessenen Verformung können die Messungen ebenfalls korrigiert werden. Abbildung 58 zeigt den Vergleich zwischen einer direkten, indirekten und korrigierten Messung. Dieser Vergleich verdeutlicht, dass die Korrektur sehr gut funktioniert hat und angewendet werden kann (siehe auch 124). Es zeigt aber auch, dass es immer wieder Probleme mit dem direkten Wegaufnehmer gab, oft ist die Messkurve im elastischen Bereich nicht linear wie erwartet, sondern zeigt Abweichungen auf. Dies liegt daran, dass der direkte Wegaufnehmer nicht immer sauber den Weg abnimmt, sondern ab und zu hakt, was berücksichtigt werden muss.

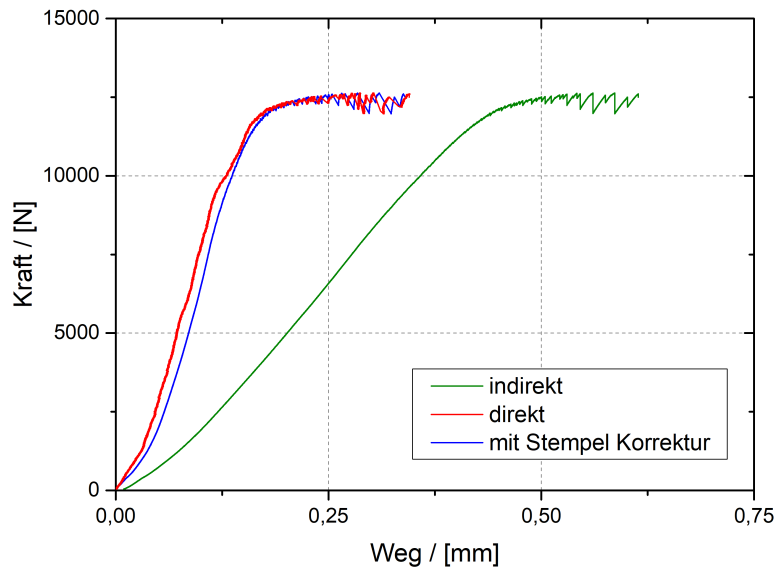


Abbildung 58: Vergleich zwischen einer direkten, indirekten und korrigierten Messung

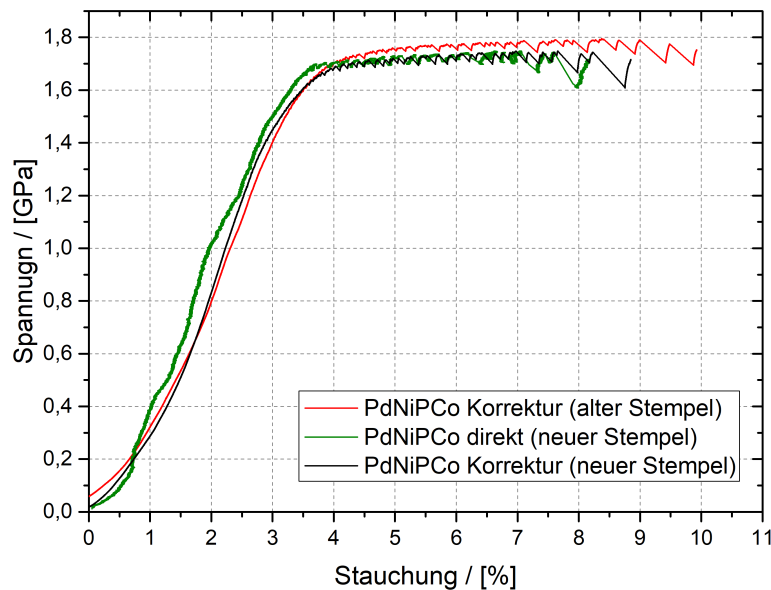


Abbildung 59: Vergleich der beiden unterschiedlichen Stempel des Kompressionsversuchs mit Korrektur

In Abbildung 59 ist noch einmal der Vergleich zwischen den beiden Stempeln, aber diesmal mit Korrektur dargestellt. Auch mit der Korrektur lassen sich die Messungen an den unterschiedlichen Stempeln vergleichen, der direkt gemessene Weg ist vergleichbar. Hier fällt jedoch noch auf, dass bei einem schnellen Abscheren der Probe der direkte Wegaufnehmer dem Ereignis nicht so gut folgen kann. Jedoch gab es auch mit der Korrektur zum Teil immer noch Probleme und die Messungen schwanken leicht (siehe Abbildung 125). Dies liegt wohl an der Größe des Maschinenbaus und den im

Verhältnis dazu sehr kleinen Probengeometrien und den hohen Kräften (vgl. Abbildung 58).

Zusammenfassend für die Kompressionsversuche gilt, dass, wo immer es die Messung zuließ, der direkte Weg für die Berechnungen benutzt wurde, sonst der korrigierte.

4.6 3-Punkt-Biegeversuche

Für die Biegeversuche wurde die Materialprüfmaschine Instron 1195 und der in meiner Masterarbeit entwickelte 3-Punkt-Biegeaufsatz verwendet [147]. Dieser wurde noch modifiziert, damit die Proben weiter gebogen werden können. Das Foto 60 zeigt den neuen Aufbau, die beiden Stempel sind jetzt viel schärfer ausgeschnitten und die Probe kann somit mehr verformt werden. Die Proben können mit diesem Aufbau bis ca. 35-40% gedehnt werden, danach rutscht die Probe aufgrund des ungünstigen Winkels an den Auflagepunkten mehr, als sie deformiert wird.

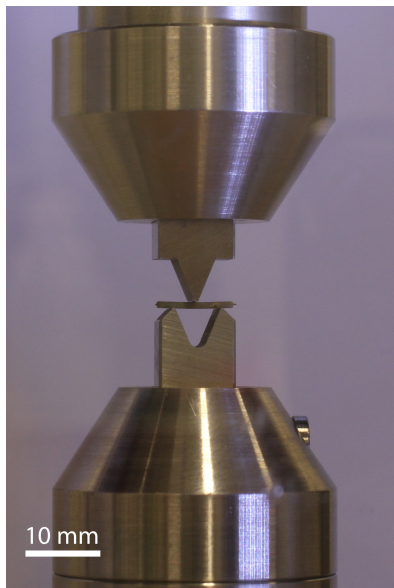


Abbildung 60: Der neue Aufbau des 3-Punkt-Biegeversuches

Für alle Versuche dieser Arbeit wurde eine Prüfungsgeschwindigkeit von $10^{-3} \frac{mm}{s}$ gewählt, die für PdNiP geeignet ist [147]. Die Spannweite der Stützpunkte des unteren Stempels beträgt meist 6 mm und teilweise 8 mm. Die verwendeten Biegebalken haben in der Regel eine Länge von 10 mm, was genau der Gussbreite der Massivproben entspricht. Die Proben wurden immer parallel zur Gussrichtung zugeschnitten, damit die unterschiedlichen Güsse einheitlich verglichen werden können. Nach dem Schneiden beträgt die Breite der Biegeproben circa 1 mm, diese ist jedoch nicht so relevant wie die Dicke der Proben. Metallische Massivgläser zeigen nämlich eine sehr starke Abhängigkeit der Plastizität von der Dicke des gemessenen Biegebalkens [33]. Die Dicke der Proben ist immer, falls nicht anderes angegeben, 1 mm. Dies entspricht der Gussdicke der meisten hergestellten Proben. Nach dem Schneiden wurden die Proben mit Hilfe eines selbst entwickelten Halters (siehe Abbildung 126) so geschliffen, dass

sie eine optimale rechteckige Geometrie zeigten. Zur genaueren Untersuchung des Aufbaus wurde eine Stahlprobe als Standard gemessen. Die 10 Biegemessungen sind in Abbildung 61 dargestellt.

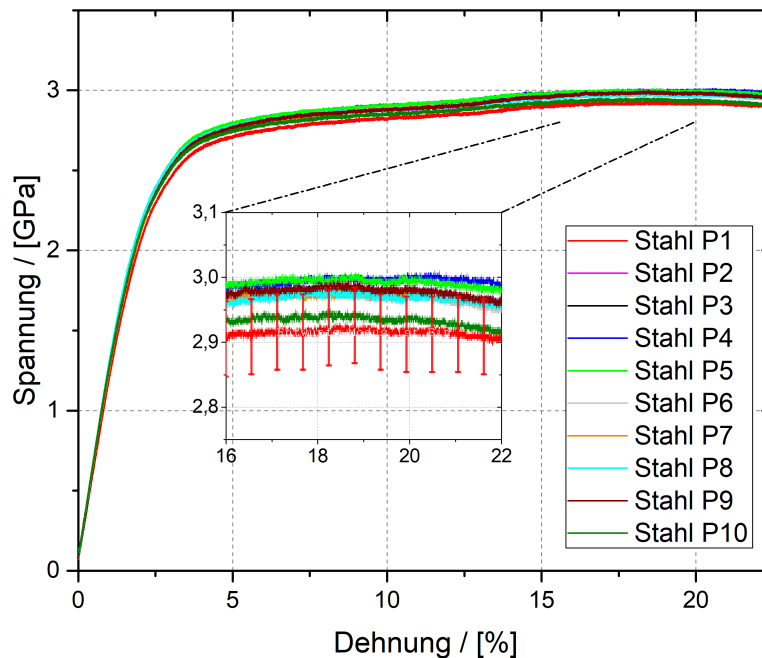


Abbildung 61: 3-Punkt-Biegeversuche an Stahl zur Bestimmung der Messungenauigkeit

Es zeigt sich, dass es kaum Abweichungen von Probe zu Probe gibt, was auch nicht zu erwarten war. Die Vergrößerung im Bereich der Dehnung zwischen 16 und 22 Prozent verdeutlicht diese nur kleinen Schwankungen. Alle Messungen liegen im Bereich des Fehlers, für diesen wurde für Probe Nr. 1 nur der reine Fehler, der durch die Ungenauigkeit der Dickenbestimmung der Probe entsteht, berücksichtigt. Betrachtet man zusätzlich noch die Breite der Probe, wird dieser Fehler noch größer. In Abbildung 127 ist der absolute Fehler der Spannung, für eine Probengeometrie von $1 \times 1 \times 10$ mm, in Abhängigkeit der Spannung angegeben. Vor allem der elastische Bereich der Stahlmessungen zeigt, dass die Einzelmessungen sehr gut übereinstimmen und der Einfluss des Aufbaus der Instron bei den Messungen vernachlässigt werden kann. Es muss keine Korrektur durchgeführt werden, die Kräfte bei den Biegeversuchen sind viel kleiner als bei den Kompressionsversuchen (vgl. Abbildung 128).

Des Weiteren ist es wichtig, vor allem, wenn as-cast Proben vermessen werden, welcher Teil eines Gusses für die Messungen verwendet wird. Neben dem Gusslunker am oberen Ende der Probe wird auch der Bereich unterhalb dieses durch den Gussprozess beeinflusst. Dies ist in Abbildung 62 ersichtlich. Die abgebildete 40mm PdNiP Probe hat im Vergleich zu anderen Proben nur einen sehr kleinen Gusslunker am oberen linken und rechten Rand. Darunter zeigt sich jedoch sogar an der Oberfläche der Probe, dass das Gussverhalten durch die abnehmende Kühlrate nicht homogen ist. Erst nach ungefähr einem Drittel der Probe ist die Oberfläche homogen.



Abbildung 62: Angeschliffene PdNiP Probe nach dem Guss

Dies bestätigen auch die Biegeversuche an einer PdNiPCo Probe in Abbildung 63. Die ersten beiden Versuche 1 und 2 wurden an Proben gemacht, die direkt unterhalb des Gusslunkers ausgeschnitten wurden. Sie brechen relativ früh und zeigen nicht das zu erwartende Verhalten für PdNiPCo [148]. Erst der dritte Biegeversuch von einer Probe, weiter entfernt vom Gussende, zeigt die zu erwartende Plastizität.

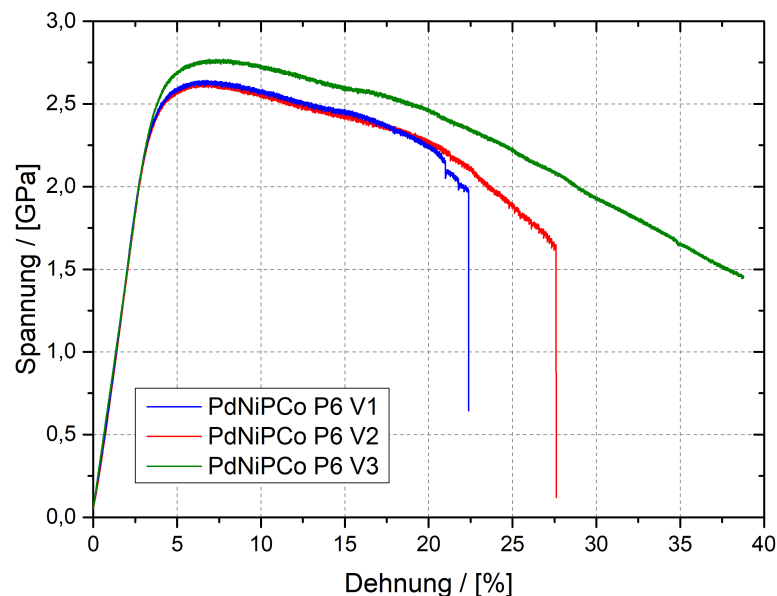


Abbildung 63: Unterschiedliche Abschnitte der PdNiPCo P6 Probe im Vergleich beim Biegeversuch

Dieser Befund kann mit DSC-Messungen an einer 2mm dicken PdNiPCo bestätigt werden (siehe Abbildung 64), wo der Einfluss aufgrund der hohen Probenmasse groß ist. Am oberen Ende der Probe im Bereich des Gusslunkers ist der exotherme Bereich vor dem Glasübergang deutlich kleiner als der am unteren Ende der Probe, wo die Kühlrate am höchsten ist. Das freie Volumen und somit die zu erwartende Plastizität der Probe am unteren Ende ist also deutlich höher. Nur die unteren 2/3 der Probe

sollten deshalb für exakte Biegeversuche verwendet werden, besonders bei Messungen mit as-cast Proben. Als Alternative können die Proben, die verglichen werden sollen, natürlich bei einer definierten Temperatur ausgelagert werden, um diese Einflüsse auszugleichen. Zusätzlich wurde auch der unterste Teil der Probe (ca. 1-2 mm) nicht verwendet, da es hier Luftauslässe im Kupfertiegel gibt, die das Gussverhalten ebenfalls verändern könnten.

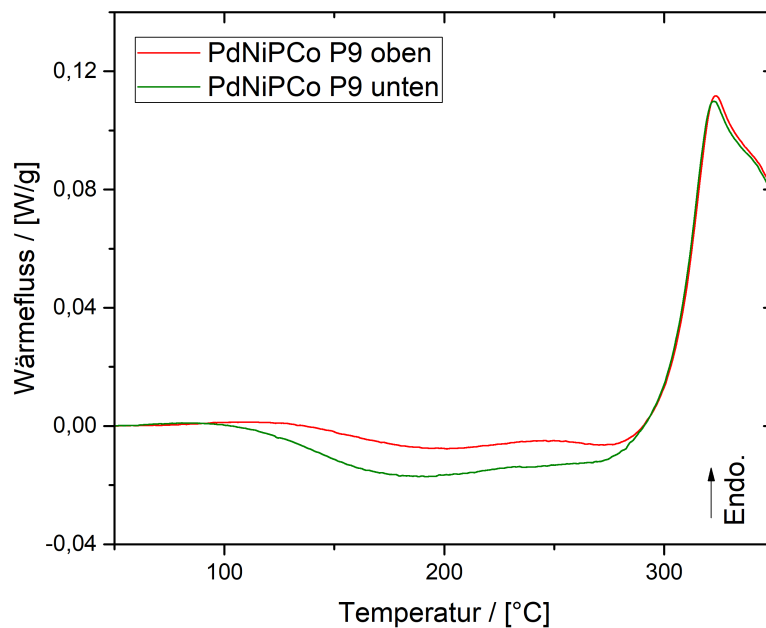


Abbildung 64: DSC-Messungen an der 2mm PdNiPCo P9 Probe

5 Messungen und Auswertung

In diesem Kapitel werden die eigentlichen Messdaten aufgearbeitet und ausgewertet und z.B. der Einfluss des Mikrolegierens auf PdNiP untersucht.

5.1 Kompressionsversuche

In der Abbildung 65 ist zum Vergleich jeweils eine Kompressionsmessung der Standardlegierungen PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe aufgetragen.

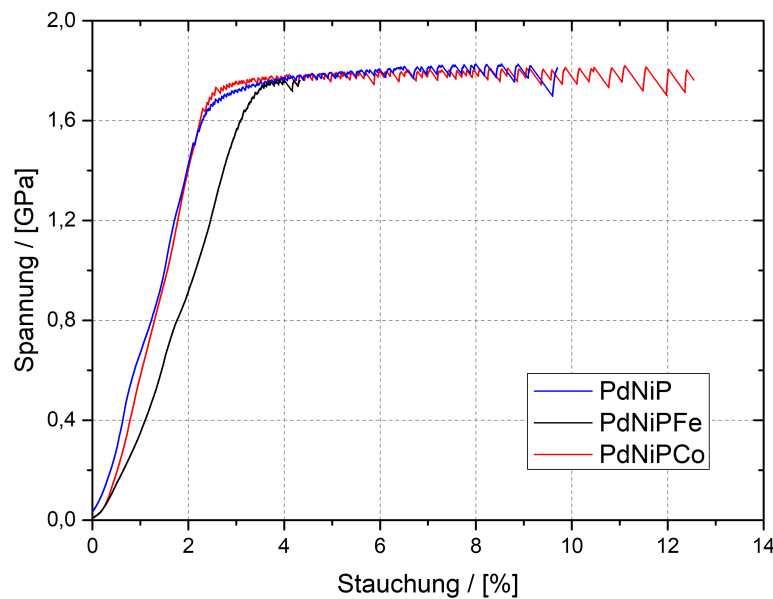


Abbildung 65: Vergleich der Druckversuche von PdNiP, PdNiPFe und PdNiPCo

Bei allen Legierungen wurde jeweils der Versuch mit der größten Stauchung ausgewählt. Wie schon in meiner Masterarbeit gezeigt, verbessert die Zugabe von Cobalt die maximale Stauchung der Probe [148]. Eisen hingegen führt zu einem fast kompletten Verlust der Plastizität des metallischen Massivglases. Die maximale Kompressionsspannung ist für alle Legierungen gleich und liegt bei $\sigma_k \simeq 1,75 \text{ GPa}$, sie stimmt mit dem Literaturwert für PdNiP von $\sigma_k = 1,78 \pm 0,8 \text{ GPa}$ überein [37]. Das $\text{Pd}_{35}\text{Ni}_{45}\text{P}_{20}$ Massivglas hat eine maximale Kompressionsspannung $\sigma_k = 1,74 \text{ GPa}$, was unterstreicht, dass durch die nur minimale Kompositionsänderung keine Unterschiede messbar sind [219]. Für den plastischen Anteil der Stauchung ergibt sich, mit der Berücksichtigung aller gemessenen Proben, für PdNiP ein Wert von $\varepsilon_k = 5,4 \%$, für PdNiPCo von $\varepsilon_k = 7,3 \%$ und für PdNiPFe von nur $\varepsilon_k = 0,8 \%$. Das Ergebnis für $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ liegt im Bereich von $\text{Pd}_{35}\text{Ni}_{45}\text{P}_{20}$ mit $\varepsilon_k = 6,1 \%$, für ein metallisches Glas ist das schon eine große Plastizität [219]. Dass auch $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ eine gewisse Plastizität unter Kompression zeigt, konnte schon 1988 von Donovan bestätigt werden, jedoch berechnete er damals keine exakten Werte [36, 37]. Vergleicht man die Schwankungen der einzelnen Messungen bezüglich ε_k für PdNiP in Abbildung 66 und für PdNiPCo in Abbildung 67, so

sind diese vergleichsweise groß. Nur die PdNiPFe Messungen weisen eine relativ kleine absolute Abweichung auf (vgl. Abbildung 125).

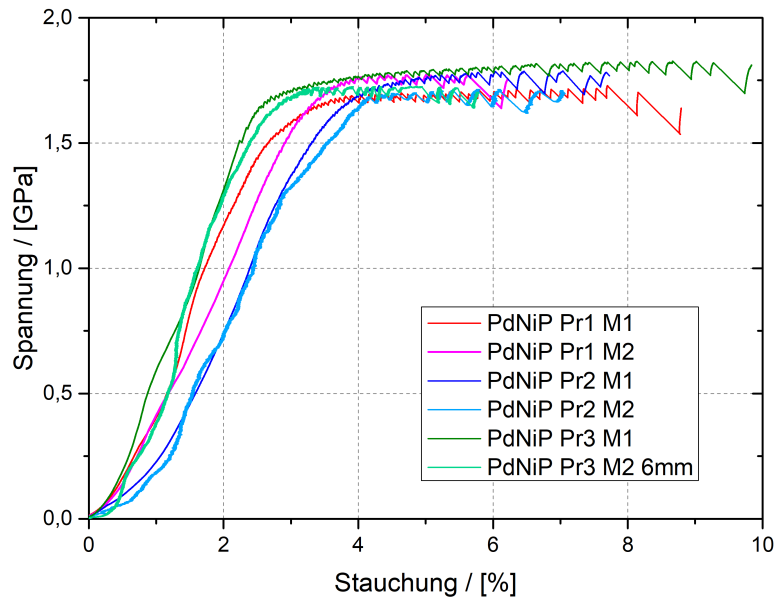


Abbildung 66: Vergleich der Druckversuche der PdNiP-Proben

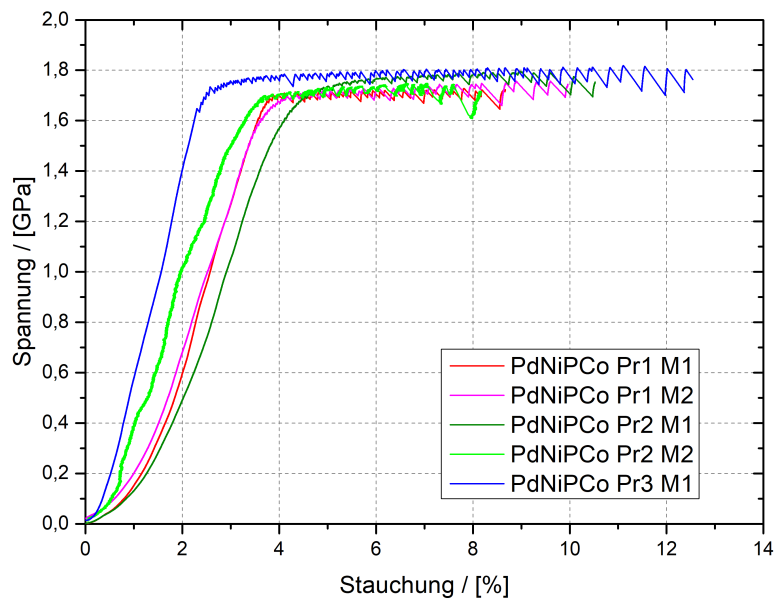


Abbildung 67: Vergleich der PdNiPCo-Proben im Kompressionsversuch

Der statistische Fehler bei den PdNiP Messungen liegt bei 1,6 %, für PdNiPCo ist er mit 2,0% sogar noch etwas größer. Diese Schwankungen können mehrere Ursachen haben; Zum einen weisen die unterschiedlichen Proben leicht abweichende Materialkompositionen auf, zum anderen kann bei der Probenlänge über die gesamte Probe keine gleiche Abkühlrate beim Guss gewährleistet werden. Außerdem kann nach einer

gewissen Stauchung jedes der großen Scherbänder, die zu einem sichtbaren Abfall der Spannungen führen, zum Bruch der Proben führen, daher sind auch größere Schwankungen von Probe zu Probe möglich [113]. Ebenso haben schon kleine geometrische Abweichungen einen Einfluss [207].

Der Unterschied der Steigung im elastischen Bereich ist ein maschinelles Problem der Instron, oft dauerte es unterschiedlich lange, bis sich der Aufbau gesetzt hatte. Aufgrund des ähnlichen elastischen Moduls E sollte die Steigung vergleichbar sein, da sich dieses aus der Steigung des elastischen Bereichs berechnen lässt [137]. Wegen dieser Problematik wurde das elastische Modul E nur über Ultraschallmessungen berechnet (siehe Kapitel 4.4).

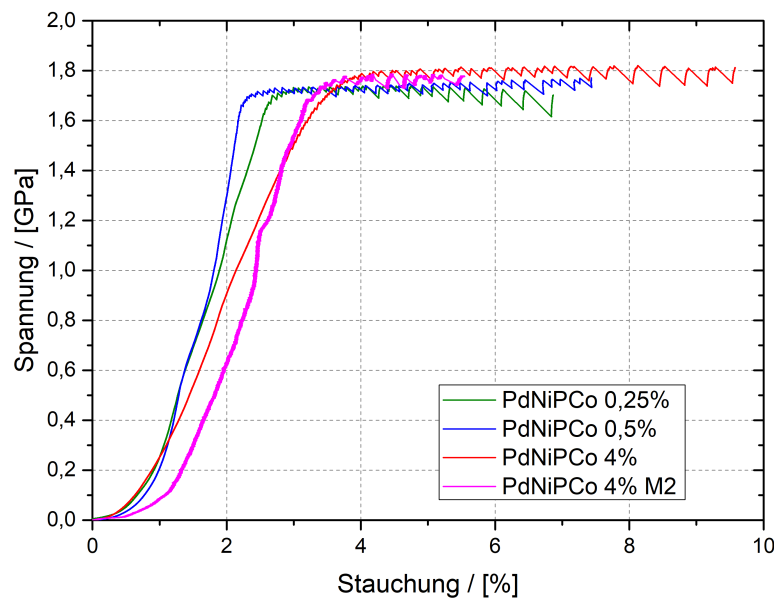


Abbildung 68: Vergleich der alternativen Cobalt-Anteile im Kompressionsversuch

In der Abbildung 68 sind die Druckversuche für die alternativen Cobalt-Anteile dargestellt. Die maximale Kompressionsspannung ist auch hier für die unterschiedlichen Anteile vergleichbar und identisch zu den zuvor bestimmten $\sigma_k \simeq 1,75\text{GPa}$ der Standardlegierungen. Bei der Plastizität zeigt die PdNiPCo 4% Probe die größten Schwankungen, die PdNiPCo 0,2% Probe zeigt keine Unterschiede zwischen den Proben (vgl. Abbildung 130). Im Fall der PdNiPCo 0,5% Probe war leider nur eine der Messungen mit einer Probenhöhe von 4mm brauchbar (siehe Abbildung 129). Für die PdNiPCo 4% ergibt sich ein Mittelwert von $\sigma_k = 3,7\%$, für PdNiPCo 0,5% ist $\sigma_k = 5,1\%$ und für die mittlere Plastizität von PdNiPCo 0,2% gilt $\sigma_k = 4,1\%$. Aufgrund der nur sehr kleinen Statistik lässt sich daraus kein eindeutiger Trend bezüglich des Cobalt-Anteils ableiten, jedoch liegen alle Werte unter der Kompressionsplastizität der PdNiP Grundlegierung. Die alternativen Cobalt-Legierungen zeigen somit keine Verbesserungen der Plastizität. Für PdNiPCo 4% ist der Mittelwert für σ_k am kleinsten und deutlich unter dem von PdNiP, jedoch sind hier die Streuungen auch am größten. Alle Messungen an dieser Zusammensetzung sind noch einmal in Abbildung 69 aufgetragen.

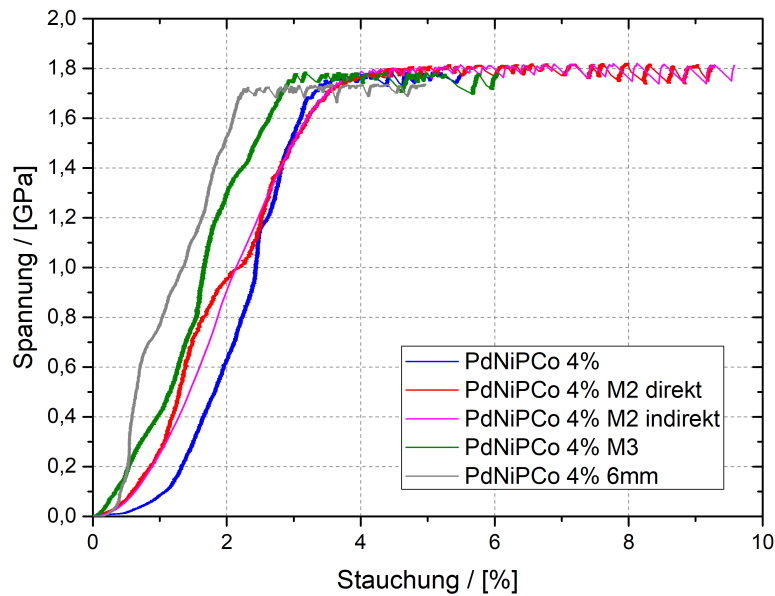


Abbildung 69: Vergleich der PdNiPCo 4% Proben im Kompressionsversuch

Zwei der drei gemessenen Proben hatten nur eine Plastizität von 2,2 und 3,1 %, wohingegen der dritte Versuch einen Wert von $\sigma_k = 5,6 \%$ liefert. Bei der Messung der stabilsten Probe (M2) zeigen sich auch deutliche Abweichungen zwischen dem direkten und indirekten Wegaufnehmer. Die große Streuung bei einem Cobalt-Anteil von 4% könnte durch die Ausscheidungen, die im TEM zu beobachten waren, kommen, denn die Probe ist nicht vollkommen homogen (vgl. Abbildung 47). Außerdem zeigten auch die DSC-Messungen an PdNiPCo 4% ein abweichendes Verhalten zu den übrigen Proben, dies deutet auf einen zweiten Glasübergang und somit auf eine zweite Phase hin (siehe Abbildung 115).

Bezüglich der Kompressionsversuche führt die Zugabe von Eisen zu einem deutlichen Verlust der Plastizität, es ist fast keine Plastizität mehr vorhanden. Die Zugabe von 1% Cobalt verbessert die Plastizität um rund 35% gegenüber Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. Im Gegensatz dazu hat die Zulegierung von nur 0,2% bzw. 0,5% keinen messbaren Einfluss auf die Plastizität, der Cobalt-Anteil ist zu gering. Bei der PdNiPCo 4% Probe ist sogar eher ein Nachteil bezüglich der Plastizität zu verzeichnen, zudem sind die absoluten Schwankungen hier sehr groß, was für eine inhomogene Probe spricht. Weitere Untersuchungen zur Plastizität folgen noch im nächsten Kapitel zu den 3-Punkt-Biegeversuchen.

5.2 3-Punkte-Biegeversuche

Drei repräsentative Messkurven für die unterschiedlichen PdNiP Standardlegierungen sind in Abbildung 70 dargestellt. Wie schon bei den Kompressionsversuchen führt das Hinzulegieren von Cobalt zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ [148]. Im Gegensatz dazu führt das Hinzufügen von nur 0,5% Eisen zu einem großen Verlust der Plastizität. Die 3-Punkt-Biegeversuche bestätigen damit die Ergebnisse der Kompressionsversuche. Die maximale Biegespannung ist auch bei den

Biegeversuchen für alle Legierungen gleich und liegt im Bereich von $\sigma_b = 2,6$ GPa. Eine Änderung könnte auf Unterschiede der "Struktur" der unterschiedlichen Gläser hinweisen [48, 185].

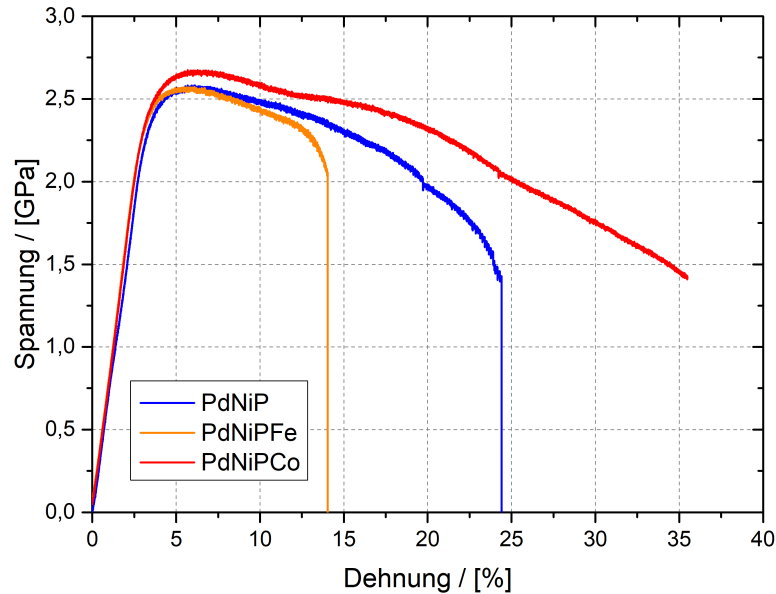


Abbildung 70: Ausgewählte Biegekurven für die PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe Gläser

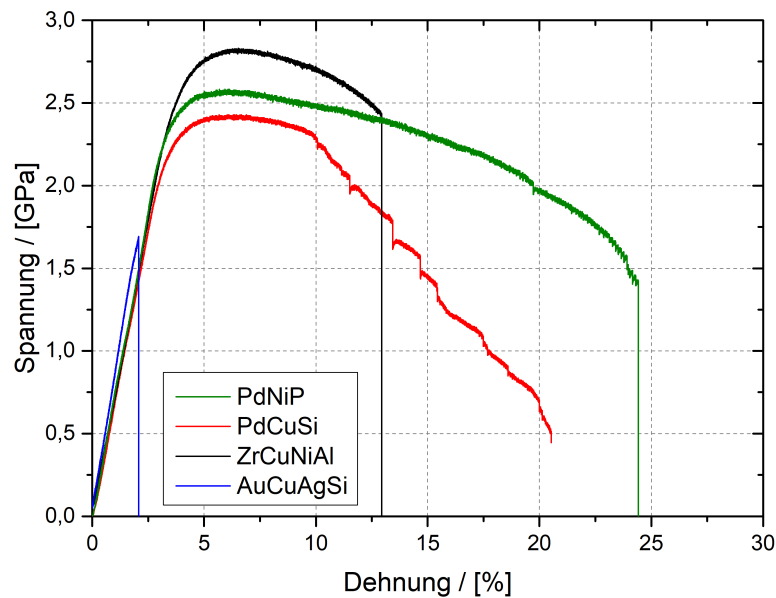


Abbildung 71: Biegeversuche an PdNiP und anderen Massivgläsern im Vergleich

In Abbildung 71 ist der Vergleich anderer Massivgläser zu $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ gezeigt. Das Massivglas $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{25,5}\text{Ag}_{7,5}\text{Si}_{17}$ ist am sprödesten und bricht schon im elastischen Bereich. $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{17}\text{Al}_{10}$ zeigt eine gewisse Plastizität, die jedoch auch deutlich kleiner ist als die von PdNiP. $\text{Pd}_{71,5}\text{Cu}_{12}\text{Si}_{16,5}$ bricht nicht sofort ganz, jedoch entstehen

schon nach kurzer Dehnung große Scherbänder und auch Risse, die sich in deutlichen Spannungsabfällen äußern und die die Stabilität der Probe beeinträchtigen. Auch die $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Ausgangslegierung hat somit schon sehr gute mechanische Eigenschaften.

In der Abbildung 72 sind für alle PdNiP Proben, die gemessen wurden, jeweils zwei Biegeversuche aufgetragen.

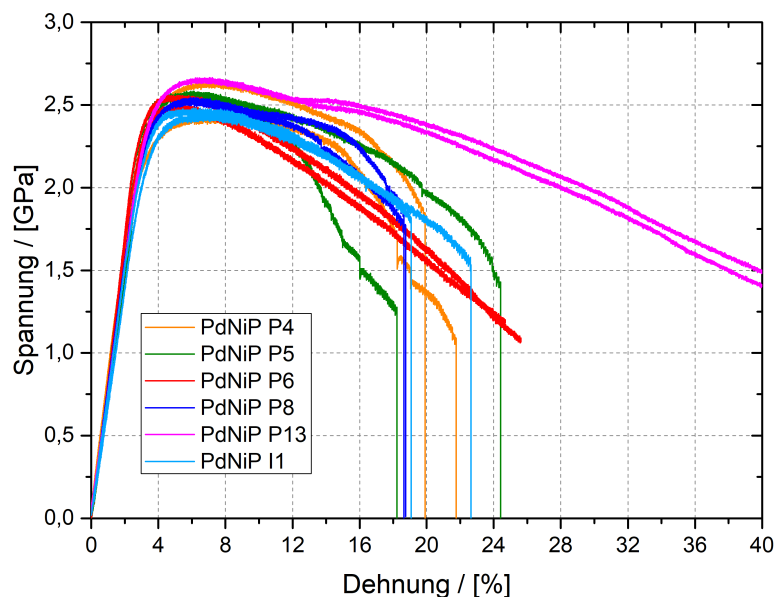


Abbildung 72: Biegeversuche an den PdNiP Proben mit einer zusätzlichen Probe I1

Hierbei zeigt sich, dass zwei $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Proben Nr. 6 und 13 wie PdNiPCo nicht gebrochen sind. Die übrigen Proben weisen eine Dehnung im Bereich von 20% auf und sind allesamt gebrochen. Zum Vergleich ist auch noch die PdNiP Probe I1 dargestellt, die im Institut von Isabelle Binkowski hergestellt wurde und ebenfalls bricht. Vergleicht man die Zusammensetzung aller $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ (siehe Kapitel 3.3.1), so weicht nur PdNiP P4, die ebenfalls spröde ist, außerhalb des Fehlers von der idealen Zusammensetzung ab. Die übrigen Proben zeigen keinen eindeutigen Trend bezüglich deren Zusammensetzung im Zusammenhang mit der Plastizität der Probe. Jedoch haben schon kleine Abweichungen von der idealen Zusammensetzung $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ einen Einfluss auf die Stabilität des Massivglases. Der Bereich der unterkühlten Schmelze verkleinert sich, und somit nimmt auch die Stabilität von PdNiP ab [13]. Die Kompositionsänderungen liegen dabei im Bereich von unter einem Atomprozent und somit im Bereich des Fehlers der EDX-Messungen. Diese Änderungen der Stabilität könnte auch einen Einfluss auf die Plastizität haben und so die Unterschiede erklären, sie sind vergleichbar mit dem Mikrolegieren [208]. Jonas Lübke hat z.B. in seiner Masterarbeit gezeigt, dass die Zugabe von 1% Nickel die Plastizität von $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ verbessert hat [125].

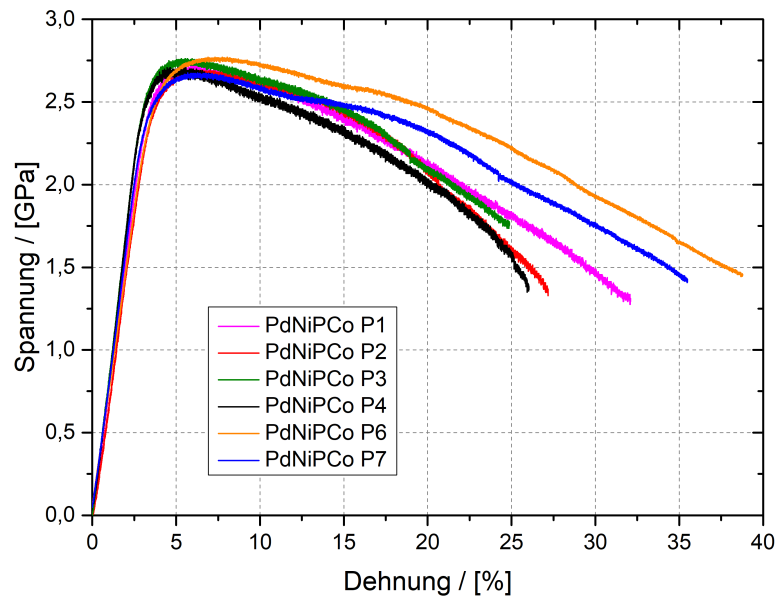


Abbildung 73: Biegeversuche an den PdNiPCo Proben

Alle PdNiPCo Proben mit 1% Cobalt sind in Abbildung 73 aufgetragen, im Gegensatz zu der Ausgangslegierung sind alle Proben stabil und brechen nicht. Auch mit dem neuen Aufbau lassen sich die Proben Nr. 1,6 und 7 nicht brechen. Die übrigen Proben wurden nur mit dem alten Aufbau gebogen, der sein Limit bei rund 25 % Dehnung hat [147]. Die Zulegierung von Cobalt hat im Ganzen also die Plastizität der Proben verbessert.

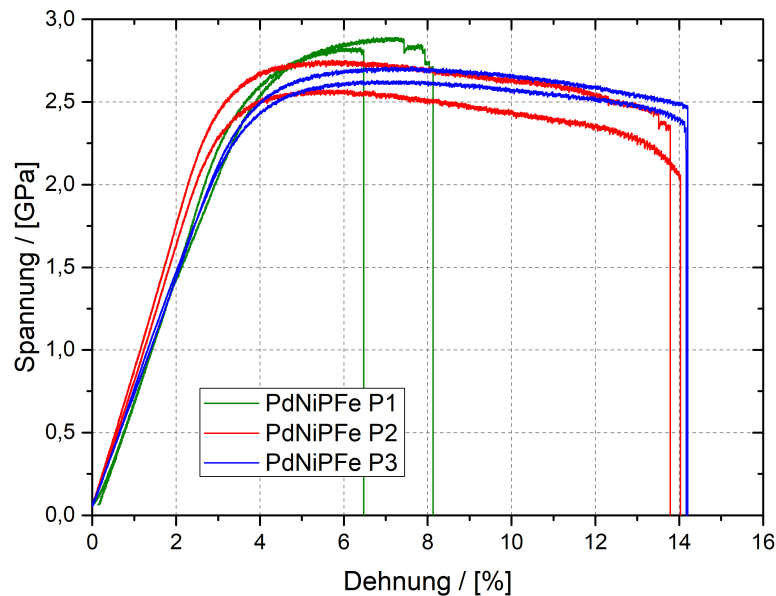


Abbildung 74: Biegeversuche an den PdNiPFe Proben

Die PdNiPFe Proben in Abbildung 74 zeigen hingegen einen deutlich anderen Trend. Keine der drei PdNiPFe Proben konnten weiter als 14 % gebogen werden, PdNiPFe P1

ist sogar noch deutlich weniger duktil. Die 3-Punkte-Biegeversuche bestätigen damit die Ergebnisse der Kompressionsmessungen.

Vergleicht man alle Messungen der drei Standardlegierungen, so ergeben sich folgende Mittelwerte für die Größe des plastischen Bereiches ε_{bp} ; PdNiP: $\varepsilon_{bp} = 21\%$ (PdNiP P4 wurde aufgrund der bekannten Abweichungen nicht berücksichtigt), PdNiPCo: $\varepsilon_{bp} = 27\%$ und PdNiPFe: $\varepsilon_{bp} = 10\%$. Auch wenn zwei PdNiP Proben stabil waren, zeigt sich, wie in den Kompressionsversuchen, dass Cobalt die Stabilität der Proben bezüglich der Plastizität verbessert. Nur 0,5% Eisen als Zugabe führen hingegen zu einer deutlich verringerten Verformbarkeit des Massivglases.

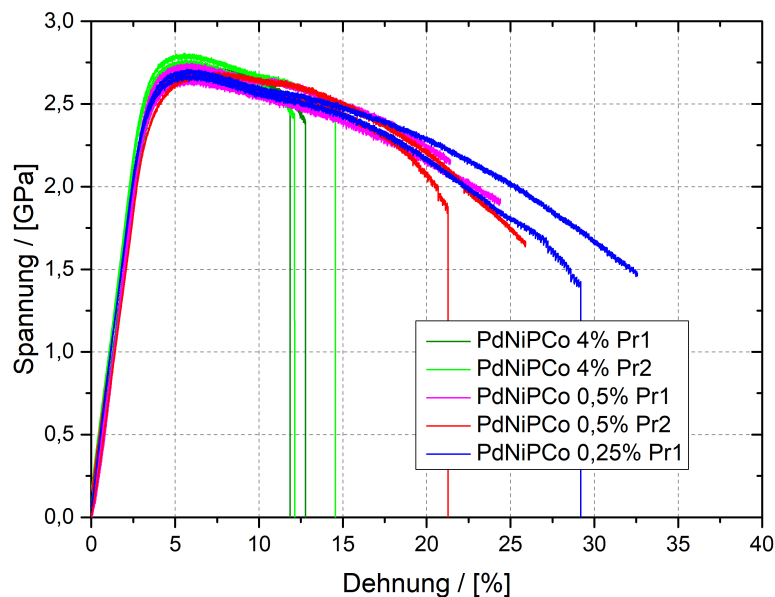


Abbildung 75: Biegeversuche an den PdNiPCo mit alternativem Cobalt-Anteil

In der Abbildung 75 sind für die alternativen Cobalt-Anteile jeweils zwei repräsentative Biegeversuche für die unterschiedlichen Legierungen dargestellt. Die maximale Biegespannung liegt auch bei den unterschiedlichen Cobalt-Anteilen im Bereich der Standardlegierungen.

Zudem ist sofort ersichtlich, dass ein Cobalt-Anteil von 4% der Plastizität des Massivglases schadet. Die Streuung der Messungen ist dabei sehr klein und die Biegedehnung liegt unter 13,5 % (siehe auch Abbildung 131). Die PdNiPCo 4% Proben liegen also im Bereich der PdNiPFe Messungen. Dies bestätigen die beiden schlechteren Kompressionsmessungen (siehe Abbildung 69), wobei der Vergleich zu den anderen Cobalt-Legierungen sogar noch deutlich schlechter ausfällt. Die größere Streuung konnte nicht bestätigt werden. Die stark nach oben abweichende Kompressionsmessung kann somit auf ein Abgleiten oder auf eine fehlerhafte Probengeometrie geschoben werden. Wie schon von Wu et al. gezeigt, kann sich dies positiv auf die Plastizität bei einer Kompressionsmessung auswirken [207]. Die Zugabe von 4% Cobalt führt also zu einer deutlichen Verschlechterung der Verformbarkeit. Die Zugabe von 0,25% und 0,5% Cobalt zeigen diesbezüglich kein so eindeutiges Bild.

Die erste Probe mit 0,5% Cobalt (PdNiPCo 0,5% P1) konnte mit dem alten Aufbau nicht gebrochen werden, im Vergleich dazu brechen bei PdNiPCo 0,5% P2 sieben der acht Proben im Verlauf des Biegeversuchs mit dem neuen Aufbau. In der Abbildung 76 sind die Biegeversuche diesbezüglich dargestellt.

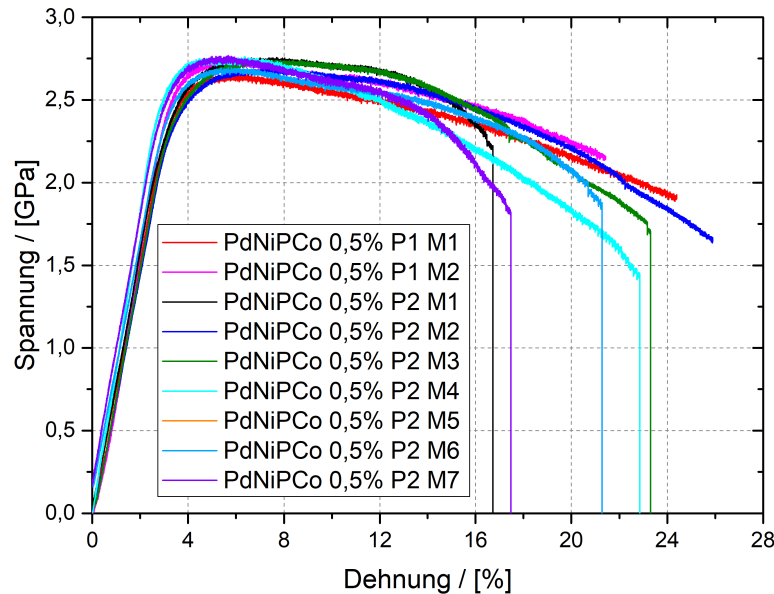


Abbildung 76: Biegeversuche an den PdNiPCo 0,5% Proben

Die zweite PdNiPCo 0,5% Probe zeigt deutliche Schwankungen hinsichtlich der Bruchdehnung, der Mittelwert aller Messungen gibt jedoch einen Wert für die Plastizität im Bereich von PdNiP. Das Verhalten der ersten Proben könnte somit mit den stabilen Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ Proben in Verbindung stehen und durch Kompositionsabweichungen erklärt werden. Für eine genauere Aussage wäre eine größere Probenanzahl notwendig, da jedoch die Probe PdNiPCo 0,5% P2 schon bricht, ist keine eindeutige Verbesserung von einem Cobalt-Anteil von nur 0,5% ersichtlich.

Die Biegeversuche zu der PdNiPCo 0,25% Probe sind in Abbildung 77 dargestellt. Bei dieser Zusammensetzung ist ungefähr die Hälfte der Proben gebrochen und ist im Mittel plastischer als mit einem Cobalt-Anteil von 0,5%. Im Vergleich zu den Standardlegierungen ist eine leichte Verbesserung gegenüber dem Mittelwert von PdNiP zu verzeichnen, jedoch sind im Vergleich zu PdNiPCo Proben während des Biegens gebrochen. Natürlich wäre auch im Fall einer Zugabe von 0,25% Cobalt eine größere Statistik hilfreich, was jedoch nicht unbedingt nützlich ist. Vergleicht man alle Legierungen miteinander, so zeigt sich, dass die Zugabe von 1% Cobalt das Grundsystem Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bezüglich der Plastizität deutlich stabilisiert. Jedoch gibt es auch für 0,25% und 0,5% Cobalt und für zwei PdNiP Proben Biegeversuche, bei denen es nicht zum Bruch der Probe gekommen ist. Hierbei ist auch noch einzuwenden, dass die Proben mit dem alten Aufbau nicht so weit gebogen werden konnten. Dennoch stimmt der Trend der unterschiedlichen Zusammensetzungen mit dem der Kompressionsversuche überein. Schon kleine Abweichungen vom idealen Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ Massivglas haben eine Auswirkung auf das plastische Verhalten, der Anteil von 1% Cobalt begünstigt dies

zusätzlich.

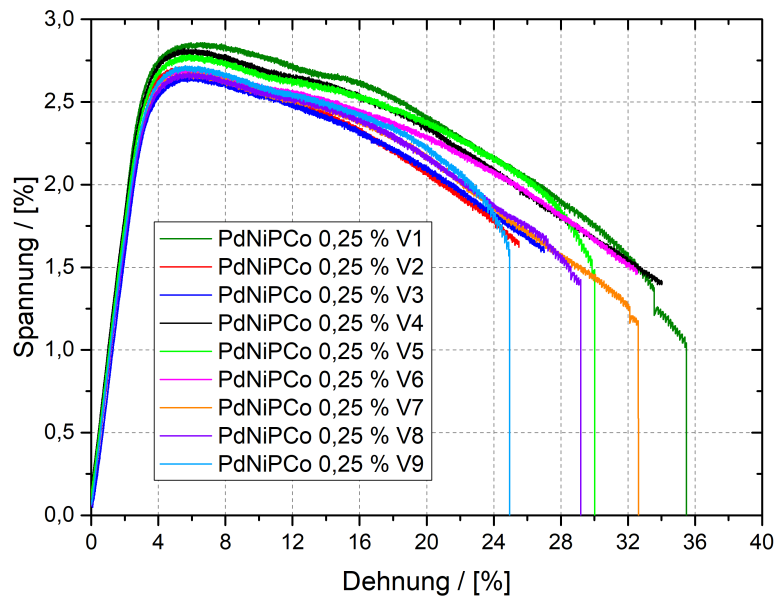


Abbildung 77: Biegeversuche an PdNiPCo 0,25% P1

Ganz eindeutig führt die Zugabe von nur 0,5% Eisen und 4% Cobalt zu einem großen Verlust an Plastizität. Die Zugabe von 4% Cobalt hat dabei noch zusätzlichen Einfluss auf andere Eigenschaften, wie z.B. den Glasübergang, welche im weiteren Verlauf der Arbeit noch genauer untersucht werden.

5.2.1 Schrittweise Biegeanalyse mit dem SEM

Zur genaueren Untersuchung des Biegeverhaltens der stabilen Proben wurde eine PdNiPCo Probe schrittweise gebogen und nach jedem einzelnen Schritt wurden SEM-Aufnahmen gemacht. In der Abbildung 78 sind die ersten Schritte bis zu einer Deformation von rund 4,5% dargestellt. Die Scherbandausbildung, die für die Stabilität eines metallischen Glases ausschlaggebend ist, kann so gut nachvollzogen werden. Nach der ersten Deformation bis 3% lassen sich schon an der Zugseite und Kompressionsseite der Probe die ersten kleinen Scherbänder zu Beginn des plastischen Bereiches ausmachen. Im Verlauf der Deformation bilden sich dann immer mehr Scherbänder aus und ab einer Deformation von nur 4% gibt es schon deutliche Sekundärscherbänder, vor allem an der Kompressionsseite.

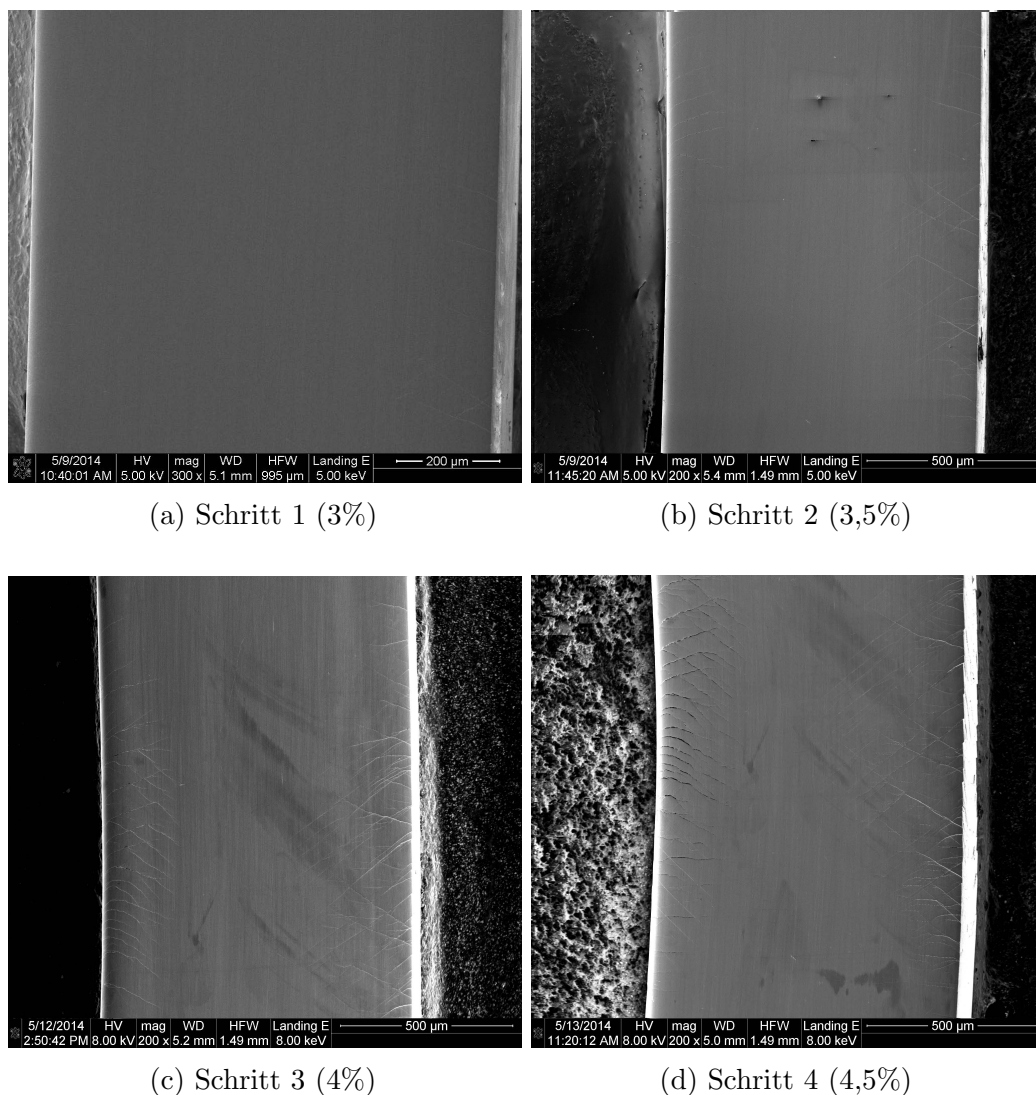


Abbildung 78: SEM Bilder einer in kleinen Schritten gebogenen PdNiPCo Probe

Die Biegeschritte mit einer größeren Verformung werden in der Abbildung 79 an

einer zweiten Probe verdeutlicht. Hier wurden die einzelnen Schritte deutlich größer gewählt, um die Verläufe bis zu einer hohen Deformation sichtbar zu machen.

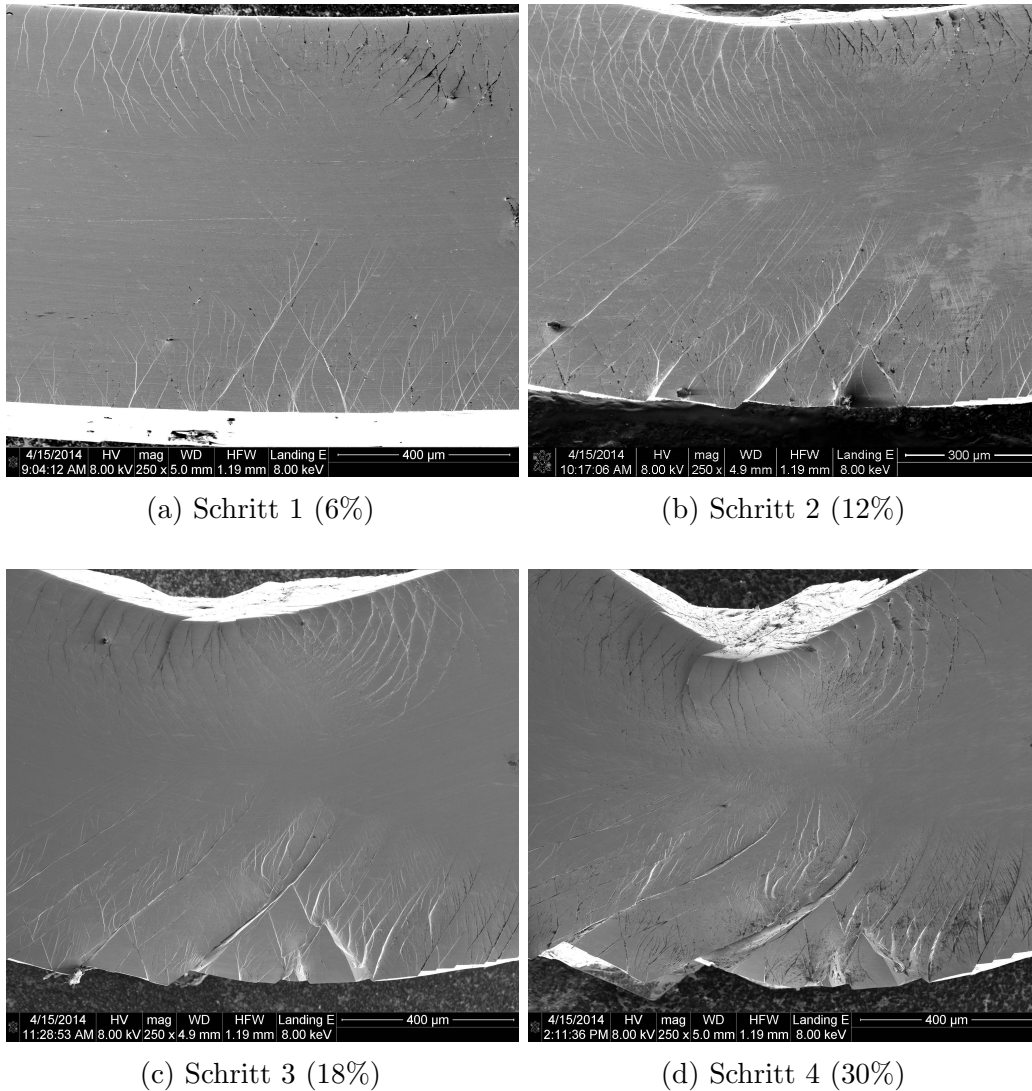


Abbildung 79: SEM Bilder einer schrittweise gebogenen PdNiPCo Probe

Zwischen einer Deformation von 6% und 12% ist es gut ersichtlich, dass die vorhandenen Scherbänder beim nächsten Schritt wieder reaktiviert werden. Durch den Winkel, der sich im Verlauf des Biegeversuches ändert, kommt es zu immer mehr sekundären Scherbändern, da sich der Spannungszustand bezüglich des Winkels zu diesen kontinuierlich verschiebt [50]. An der Zugseite kommt es ab 12% zu Offsets der größten Scherbänder an der Oberfläche durch deren Abgleiten. Diese Haupt-Scherbänder gleiten im Verlauf bis zu der Enddeformation immer weiter ab und es bilden sich auch schon kleinere Risse. Die sekundären und auch tertiären Scherbänder sind dabei sehr stark und fein verästelt. Diese starke Verästelung könnte dazu beitragen, dass sich die größeren Scherbänder schlechter im Material ausbreiten können und es daher stabiler ist [148]. Hierfür spricht auch, dass es in der Mitte der Probe eine neutrale Zone gibt,

in der sich fast keine Scherbänder gebildet haben. Zu einem Bruch der Probe würde es erst kommen, wenn ein großes Scherband durch die ganze Probe geht, welches sich dann zu einem Riss ausbildet, der zum Versagen führt [115]. Lokale Veränderungen in der Energielandschaft z.B. durch Cobalt könnten in die Bildung der feinen Scherbänder involviert sein, und das Glas stabilisieren. Andere metallische Massivgläser weisen eine große Anzahl von großen Scherbändern in der neutralen Zone auf, die dann zum Bruch der Proben führen [67]. Auch bei den PdNiP Proben, die gebrochen sind, führten große durchgehende Scherbänder zum Bruch der Probe [147, 148].

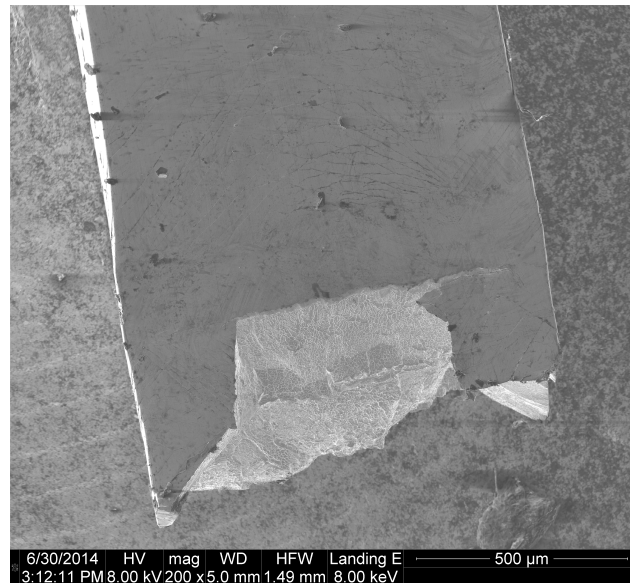


Abbildung 80: SEM Aufnahme einer im Biegeversuch gebrochenen PdNiPFe Probe

Im Fall von PdNiPFe gibt es kaum feine Scherbänder im Bereich des Bruches der Probe, vielmehr führte schon ein großes Scherband früh zum Bruch dieser (siehe Abbildung 80). Das Zulegieren von Eisen führt, wie schon zuvor gesehen, zu einer deutlichen Versprödung, die Bruchkante ist regelrecht abgesplittert.

5.3 Einfluss der Deformation auf die elastischen Konstanten

Dieses Kapitel befasst sich mit der Frage, ob die Deformation und die damit einhergehende Spannung die elastischen Konstanten von $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ verändert. Speziell in den Bereichen, in denen die Spannung lokalisiert ist, führt dies zu starken Modifikationen der lokalen Atomstruktur. Die atomare Selbstdiffusion ändert sich, z.B. durch Verformung des Massivglases, drastisch, was auf eine Strukturänderung hindeutet und auch eine Änderung der elastischen Konstanten erwarten lässt [12]. Bis heute ist es jedoch unklar, ob die Scherspannungen und die Antwort des metallischen Glases darauf die lokalen Elastizitätskonstanten des verformten Glases verändern. Hierbei ist es noch wichtig anzumerken, dass das Massivglas nach der Verformung normalerweise nicht in den anfänglichen Ruhezustand zurückkehrt, sondern sich ein neuer verformter Glaszustand mit Restspannungen einstellt [7, 12]. Bei lokalisierten Verformungen, z.B. in

Scherbändern, können die resultierenden Spannungen mit einem räumlich inhomogenen Dehnungsfeld verbunden sein, das die elastischen Konstanten lokal beeinflusst. Dieses könnte sich stark auf die Duktilität des Glases auswirken. Es gibt also verschiedene Möglichkeiten, wie die Verformung und die elastischen Konstanten in Zusammenhang stehen könnten. Zur Analyse der Abhängigkeit wurde PdNiP schrittweise kaltgewalzt und die elastischen Konstanten mit Ultraschallmessungen ermittelt. Da für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls E und die des Schermoduls G die Dichte benötigt wird (siehe Kapitel 2.2), wurde diese in Abhängigkeit der Deformation bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 81 dargestellt.

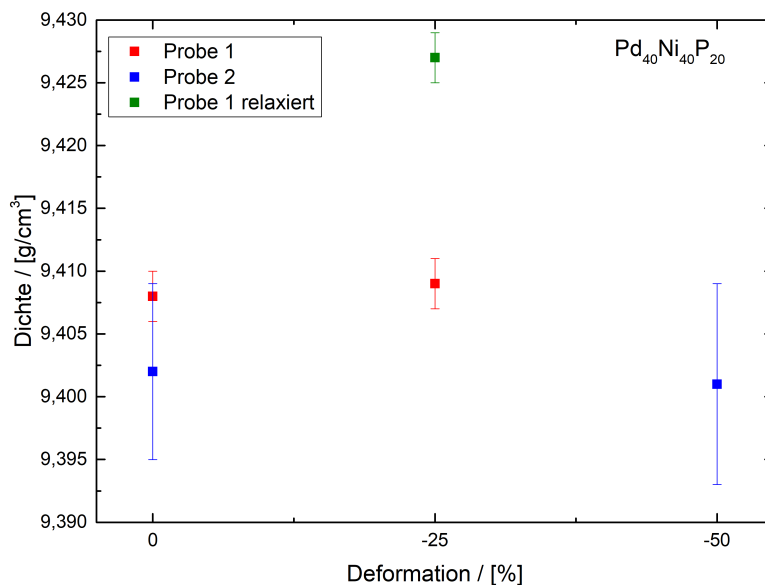


Abbildung 81: Dichte der gewalzten PdNiP Proben und einer ausgelagerten Probe zum Vergleich

Die Dichte von zwei verformten PdNiP Proben wurde mit dem archimedischen Prinzip ermittelt. In Anbetracht des Fehlers der Messungen ist die Dichte der beiden Proben im zu erwartenden Bereich (siehe Kapitel 4.3) und darüber hinaus ändert sich diese bis zu einer Deformation von 50% auch nicht. Die Verformung und die damit einhergehende Entstehung von Scherbändern haben somit keinen messbaren Einfluss auf die Dichte des Materials, es kommt vielmehr zu einer Umverteilung des freien Volumens. Dies bestätigen auch TEM-Messungen an Scherbändern, diese weisen zwar Dichteveränderungen auf, jedoch sind sie im Mittel im Vergleich zur Matrix bei PdNiP nur sehr klein [72]. Da die Matrix im Gegensatz zu den Scherbändern einen sehr großen Volumenanteil einnimmt ($\sim 99\%$), sind deshalb auch keine großen Änderungen zu erwarten, was auch schon für andere Gläser gezeigt werden konnte [19]. Nimmt man den größten Messfehler als maximale Schwankung an, da dieser größer ist als die eigentliche Änderung, so ändert sich die Dichte der Probe nur um 0,09%. Die eigentliche Änderung ist von undeformiert zu deformiert, somit noch deutlich kleiner. Außerdem wurde noch eine deformierte "vollständig" relaxierte Probe gemessen, die einen Unterschied deutlich außerhalb des Fehlers zeigt. Durch die Auslagerung konnte freies Volumen vernichtet

werden, die Dichte änderte sich um 0,22%. Dies deckt sich mit Messungen an anderen Pd-basierten metallischen Massivgläsern [19]. In den Abbildungen 82 und 83 sind dann die Ergebnisse für das E-Modul und das G-Modul abgebildet.

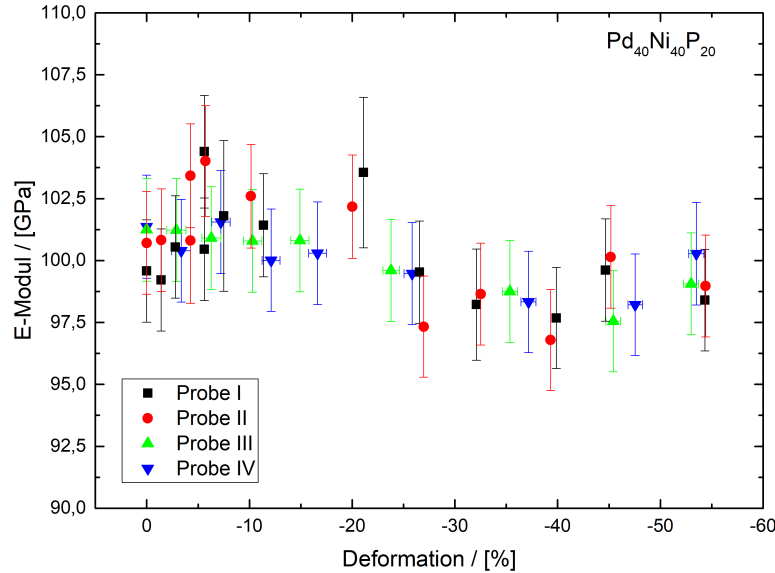


Abbildung 82: Das Elastische-Modul E in Abhängig von der Verformung durch Kaltwalzen für PdNiP

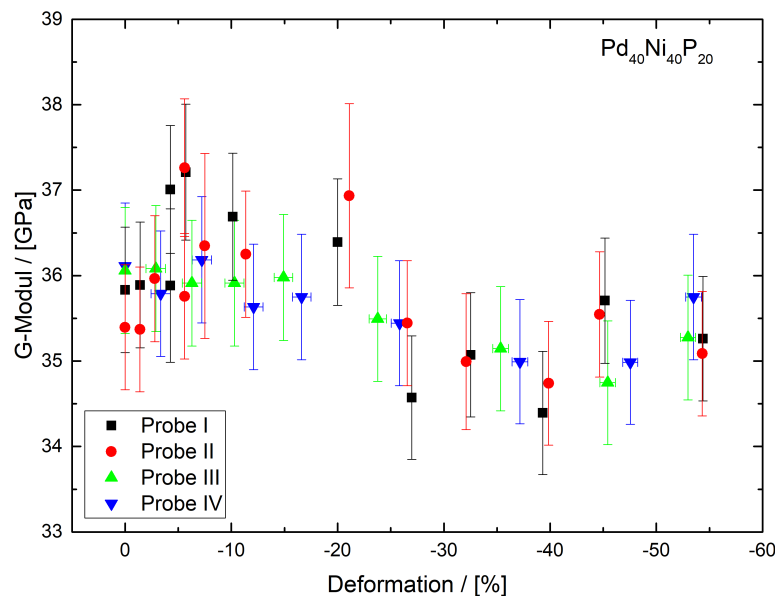


Abbildung 83: Das Scher-Modul G in Abhängig von der Verformung durch Kaltwalzen für PdNiP

Die Proben 1 und 2 und die Proben 3 und 4 wurden dabei jeweils zusammen kaltgewalzt. Nach einer gewissen Anzahl an Walzschritten wurde dann das Elastische-Modul E mittels Ultraschallmessung bestimmt. Die Proben 1/2 weisen eine wesentlich

höhere Schwankung als die beiden anderen Proben auf, dies liegt daran, dass die Proben 3/4 zusätzlich nach jedem Schritt poliert wurden. So konnte eine bessere Einkopplung der Ultraschallmessköpfe erreicht werden und die Messung verbessert werden. Bezüglich des Messfehlers liegen dann alle Messungen an den Proben 3/4 im Bereich des Messfehlers. Das Elastische-Modul E ändert sich für PdNiP, bis zu einer Verformung von 50%, nicht messbar.

Das berechnete Scher-Modul G in Abbildung 83 verhält sich ähnlich. Hierbei ist vielleicht ein leichter Trend zu kleineren Werten bei höherer Deformation zu erkennen, jedoch liegen alle Messwerte der Proben 3/4 immer noch im Bereich des Messfehlers. Bei den höheren Deformationen könnte es zudem zu Mikrorissen gekommen sein, die das Scher-Modul G beeinflussen [115]. Zieht man diese Aspekte in Betracht, ist kein Unterschied zwischen der undeforinierten und der deformierten Probe festzustellen.

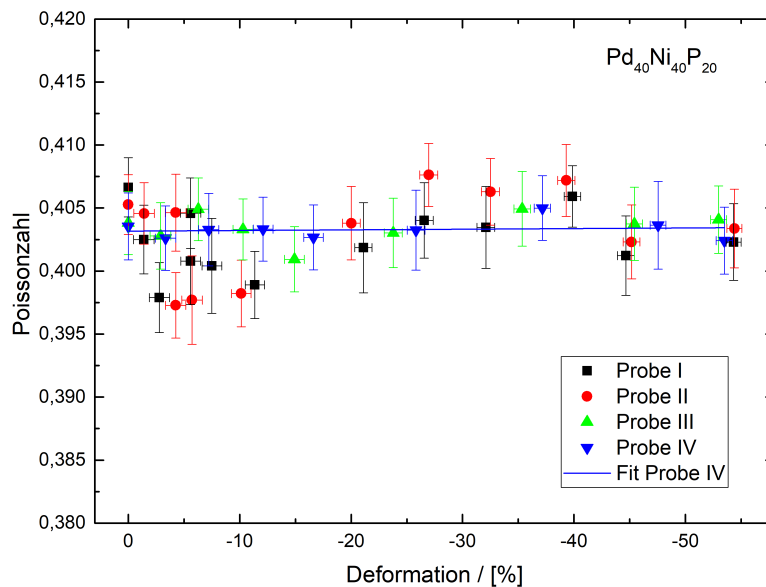


Abbildung 84: Die Poissonzahl ν in Abhängigkeit von der Verformung durch Kaltwalzen für PdNiP

Schließlich wurde auch noch die Poissonzahl ν berechnet, sie ist in Abbildung 84 gegen die Verformung aufgetragen. Bei den Messungen der Poissonzahl wird noch einmal deutlich, welchen Vorteil die zusätzliche Politur der Proben nach jedem Walzschritt hatte. Es zeigt auch, dass der Poliervorgang keinen Einfluss auf das Verhalten der Probe hat. Bei den Proben 1/2 gibt es noch Änderungen der Poissonzahl ν außerhalb des Fehlers im Verlauf der Deformation, jedoch beweisen die Proben 3/4, dass sich diese durch Messartefakte erklären lassen. Vor allem der Fit der Messwerte der Probe 4 ist absolut linear, die Poissonzahl ν bleibt im gesamten Verlauf der Messreihe innerhalb des Messfehlers konstant. Bis zu einer Deformation von 50% gibt es keine messbaren Änderungen bezüglich der Poissonzahl ν , was nicht unbedingt zu erwarten war.

Abschließend kann festgestellt werden, dass sich die elastischen Konstanten, wie das Elastische-Modul E , Scher-Modul G und die Poissonzahl ν , im Laufe der Verformung von Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ nicht ändern. Es gibt bezüglich des Messfehlers keinen Unterschied

zwischen einer "as-cast" und 50% kaltgewalzten Probe. Dies steht im Kontrast zu der atomaren Selbstdiffusion an PdNiP, die sich durch Deformation drastisch ändert und auf eine Strukturänderung hinweist, was für die elastischen Konstanten nicht der Fall ist.

5.4 Kalorimetrische Untersuchungen

In diesem Kapitel sind die Messungen zusammengefasst, die sich hauptsächlich mit kalorimetrischen Untersuchungen befassen, hierzu zählt z.B. das Relaxationsverhalten der unterschiedlichen Legierungen.

5.4.1 Glasbildungsfähigkeit

Die Bestimmung der maximalen Gussdicke D_{max} ist für die in dieser Arbeit verwendete Grundlegierung Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ unpraktikabel, da sich auch Durchmesser im Bereich von einigen cm als Glas abgießen lassen [68]. Aufgrund des hohen Palladiumpreises ist dies ebenso nicht umsetzbar und außerdem müsste immer eine neue Gussform hergestellt werden, was sehr aufwendig ist. Daher werden andere Methoden zur Ermittlung der Glasbildungsfähigkeit genutzt, hierfür werden zusätzlich zu den DSC-Messungen Differenzthermoanalyse-Messungen (DTA) an den unterschiedlichen Legierungen gemacht. Der Aufbau eines DTAs ist vergleichbar mit dem eines DSCs, jedoch erreicht dieses höhere Temperaturen, es können die Schmelztemperatur T_m und die Liquidustemperatur T_l bestimmt werden. Die DTA Messungen im Schmelzbereich sind in Abbildung 85 dargestellt. Für alle Versuche wurde dabei wie bei den DSC-Messungen eine Heizrate von 20°C/min genutzt.

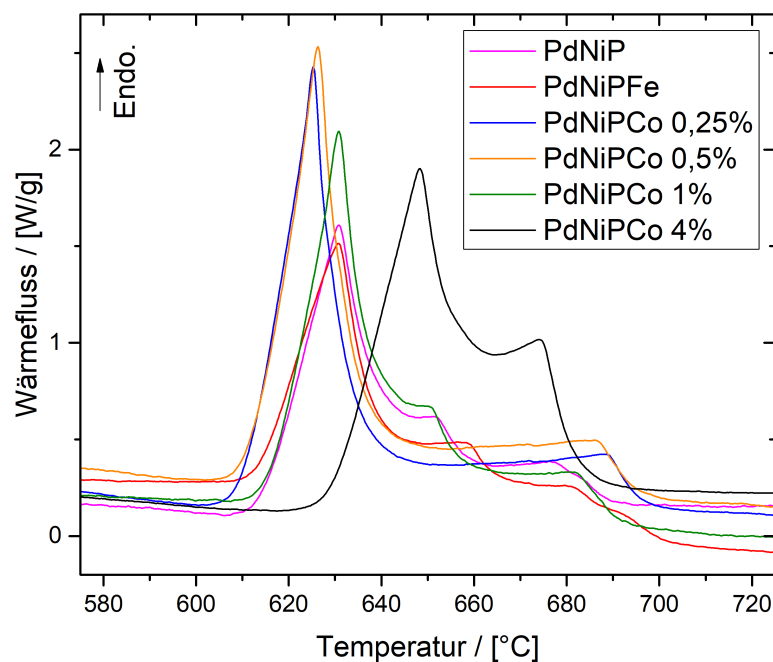


Abbildung 85: DTA Messung an den unterschiedlichen Legierungen

Beim Vergleich aller unterschiedlichen Legierungen fällt besonders das Schmelzverhalten von PdNiPCo 4% aus der Reihe, die Schmelztemperatur T_m ist hier zu deutlich höheren Temperaturen verschoben. Außerdem läuft bei einigen Zusammensetzungen der Schmelzprozess in drei Phasen und bei anderen in zwei Phasen ab, diesbezüglich gibt es jedoch keinen eindeutigen Trend, was die einzelnen Komponenten angeht. Bei PdNiPFe lassen sich beim Schmelzprozess sogar vier Phasen ausmachen. Insgesamt gesehen zeigt sich jedoch ein für Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ zu erwartendes Schmelzverhalten, das in mehreren Phasen abläuft [84, 202]. Mit Hilfe der DTA-Messungen und den DSC-Messungen aus Kapitel 3.3.2 lassen sich die der Glasbildungsfähigkeit zugeordneten Größen in Tabelle 16 berechnen (vgl. Kapitel 1.3).

Legierung	T_g [°C]	T_x [°C]	T_m [°C]	T_l [°C]	T_{rg}	γ	R_c [K/s]
PdNiP	309,4	382,1	613,0	690,9	0,604	0,424	1,6
PdNiPFe	312,5	382,4	613,3	703,6	0,600	0,420	2,5
PdNiPCo	312,9	382,6	615,1	692,1	0,607	0,423	1,8
PdNiPCo 0,25%	310,6	375,2	609,4	697,1	0,602	0,417	3,3
PdNiPCo 0,5%	311,1	377,3	610,4	696,0	0,603	0,419	2,8
PdNiPCo 4%	322,6	378,8	629,1	683,3	0,623	0,420	2,4

Tabelle 16: Charakteristische Parameter bezüglich der Glasbildungsfähigkeit für die PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe Legierungen

Zu diesen Parametern zählen die reduzierte Glastemperatur $T_{rg} = T_g/T_l$ und das Glasbildungskriterium γ . Außerdem wurde die kritische Kühlrate R_c mit der Formel 5 abgeschätzt. Die Werte, die sich daraus für das Glasbildungskriterium von PdNiP ergeben, stimmen gut mit anderen Literaturwerten überein [84, 89, 202]. Von den gemessenen Werten von Inoue et al. an Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ errechnet sich z.B. das gleiche Glasbildungskriterium $\gamma = 0,424$ [84]. Abweichungen können sehr schnell durch die unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung von T_g etc. auftreten. Zum Teil wird zur Berechnung der reduzierten Glastemperatur T_{rg} auch die Schmelztemperatur T_m verwendet [197]. Der Wert, der für die kritische Kühlrate R_c abgeschätzt wurde, liegt in dem zu erwartenden Bereich für Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ [42, 104, 204]. Vergleicht man schließlich die errechneten Glasbildungskriterien der anderen Legierungen, so zeigt sich, dass diese nicht merklich von denen von PdNiP abweichen. PdNiPCo hat die identischen sehr guten Werte wie PdNiP, die anderen Legierungen weichen etwas nach unten ab. Auch das Zulegieren von Eisen, das negative Folgen für die Plastizität hat, verschlechtert die Parameter nicht entscheidend. Bei PdNiPCo 4% ist nur die Schmelztemperatur T_m zu höheren Temperaturen verschoben, was deshalb die Kriterien nicht ändert. Ob die Kriterien diesbezüglich wirklich praktikabel sind, lässt sich nicht so einfach klären. Hierfür wäre z.B. ein Hochtemperatur-Flash-DSC zur direkten Bestimmung von R_c notwendig. Dass die Glasbildungsfähigkeit auch für PdNiPCo und PdNiPFe sehr gut ist, konnte dadurch bestätigt werden, dass beide Legierungen auch mit einer Dicke

von 2mm problemlos hergestellt wurden (siehe Kapitel 3.3). Wobei diese Dicke noch deutlich außerhalb der maximalen Gussdicke von PdNiP liegt [68].

Abschließend kann festgestellt werden, dass das Zulegieren von Cobalt und Eisen keinen großen Einfluss auf die Glasbildungsfähigkeiten hat, die abgeschätzte kritische Kühlrate R_c aller Massivgläser liegt im selben Bereich.

5.4.2 Zusammensetzungsbedingte Abweichungen

Schon bei der Probencharakterisierung in Kapitel 3.3 wurde deutlich, dass die Proben PdNiP P4, PdNiPFe P5 und die mit einem Cobalt-Anteil von 4% sich in ihrem Verhalten von den anderen unterscheiden. Ein Vergleich der DSC-Messungen dieser Proben ist noch einmal in Abbildung 86 dargestellt. Dieser zeigt, dass die Proben im Bereich der unterkühlten Schmelze ein ähnliches Verhalten zeigen. Nach dem bekannten Glasübergang T_g im Bereich von 300°C folgt im Bereich der unterkühlten Schmelze ein exothermer Peak und darauf ein endothermer. Bei PdNiP P4 teilt sich der Prozess, der dem zweiten endothermen Peak zugrunde liegt, nochmals in zwei Prozesse auf. Auch die Kristallisation läuft bei diesen Proben anders ab als bei den übrigen. Die erste Phase der Kristallisation ist deutlich schwächer ausgeprägt als die zweite. Bei den anderen Güssen war dies genau umgekehrt.

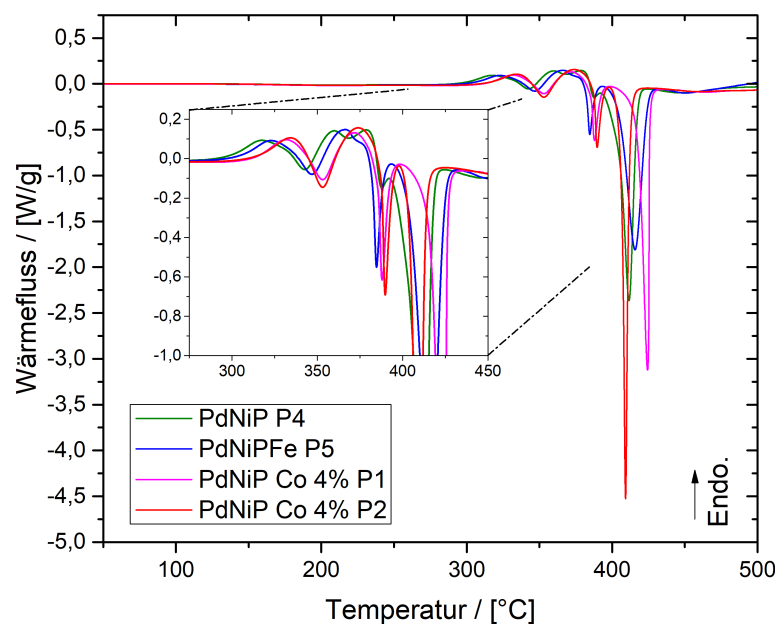


Abbildung 86: DSC-Messungen der Proben mit abweichendem Erscheinungsbild

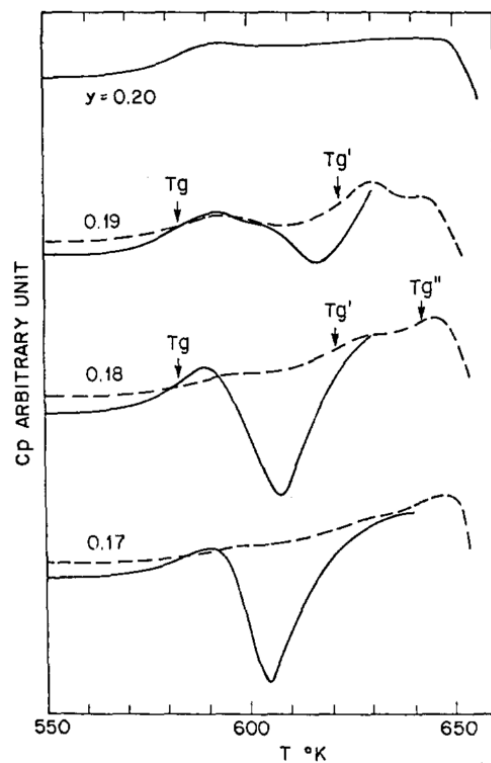


Abbildung 87: DSC-Messungen an PdNiP Proben mit unterschiedlichem Phosphor-Anteil $(\text{PdNi})_{1-y}\text{P}_y$; —:erster Durchlauf \cdots :zweiter Durchlauf [24]

Ein sehr ähnliches Verhalten konnte schon Chen nachweisen, er untersuchte verschiedene Phosphor-Anteile bei gleichbleibendem Verhältnis von Palladium zu Nickel [24]. Die gemessenen DSC-Kurven sind in Abbildung 87 dargestellt. Schon bei einer Abweichung von nur 1 Atomprozent gibt es große Änderungen beim kalorimetrischen Verhalten [129]. Diese Erkenntnisse decken sich mit der Probe PdNiP P4, diese hat auch nur einen Phosphor-Gehalt von $\sim 19\%$. Zusätzlich weichen bei dieser Probe noch Palladium und Nickel vom Verhältnis 1:1 ab (siehe Kapitel 3.3.1). Wie schon vermutet, lassen sich die zusätzlichen endothermen Peaks weiteren Glasübergängen T_{gX} zuordnen, bei PdNiP P4 gibt es also drei Glasübergänge. Es kommt nahe der eutektischen Zusammensetzung zu einer Phasenseparation [24]. Auf die zusätzlichen Glasübergänge wird im nächsten Kapitel noch einmal genauer eingegangen. Auch die PdNiPFe Probe weist einen kleineren Anteil Phosphor im Vergleich zu den anderen Proben auf, jedoch ist dieser nur marginal kleiner und deutlich innerhalb des zu erwartenden Fehlers (vgl. Tabelle 9). Das Zulegieren von Eisen, scheint die Probe somit deutlich sensitiver gegenüber Änderungen im Bereich des Glasüberganges zu machen. Erstaunlich ist es jedoch, dass alle DSC-Messungen an den drei Proben mit einem Cobalt-Anteil von 4% diese Eigenart zeigen, wobei bei allen Phosphor im Bezug zu Nickel und Palladium im richtigen Verhältnis steht. Der Cobalt-Anteil von 4% hat einen vergleichbaren Einfluss auf die Legierung wie ein zu kleiner Phosphor-Gehalt, er begünstigt, dass das Massivglas einen weiteren Glasübergang T_{g2} offenbart.

5.4.3 Ein zweiter Glasübergang

Die zusätzlichen Glasübergänge im Bereich der unterkühlten Schmelze wurden auch schon bei anderen Gläsern wie z.B. ZrTiBe [183], CuZrBe [155], MgCuAgGd [156] oder FeMoYB [75] beobachtet. Dabei ist ein zweiter Glasübergang teilweise auch erst nach einer partiellen Kristallisation sichtbar [107, 108]. Lange wurde diskutiert, was die Ursache für diese Peaks im Bereich der unterkühlten Schmelze ist, die bei DSC-Messungen gemessen wurden [183]. Es war nicht klar, ob es sich dabei um eine zweite amorphe Phase oder z.B. um eine Änderung der kurzreichweitigen Atomstruktur handelt [24, 129, 211]. Erst 2017 konnten Lan et al. zeigen, dass es sich bei dem exothermen Signal tatsächlich um eine Phasenumwandlung handelt, die mit einer flüssig zu flüssig Umwandlung vergleichbar ist [103]. Mittels temperaturabhängiger Synchrotron-Streuexperimente an $\text{Pd}_{41,25}\text{Ni}_{41,25}\text{P}_{17,5}$ konnte gezeigt werden, dass es starke Änderungen der mittelreichweitigen atomaren Struktur im Bereich der unterkühlten Schmelze gibt. Diese Umstrukturierung von Clustern tritt im Bereich der fünften Schale ($r = 11\text{\AA}$) und darüber hinaus auf, die kurzreichweitige Atomstruktur wird kaum beeinflusst. Mit Kleinwinkel-Neutronen-Streuung, die mit DSC-Messungen gekoppelt wurde, konnten eindeutig zwei koexistierende unterkühlte Schmelzen detektiert werden. Als Erklärungsmodell hierfür dient eine Potentiallandschaft im Bereich der unterkühlten Schmelze, bei der es zwei unabhängige Zustände/Phasen einer unterkühlten Flüssigkeit gibt (siehe Abbildung 132) [103]. Es zeigt sich aber auch, dass im as-cast Zustand keine zwei Phasen unterschieden werden konnten. Die Anomalie in der unterkühlten Schmelze kann also als ein zweiter Glasübergang T_{g2} einer versteckten amorphen Phase angenommen werden. Da es außerdem für einige Massivgläser notwendig ist, diese vorher bei einer speziellen Temperatur zu relaxieren, damit ein zweiter Glasübergang bzw. eine zweite amorphe Phase im DSC aufgelöst werden kann, ist dieser stark mit der thermischen Vergangenheit gekoppelt [129, 150]. Zudem hat die Zusammensetzung, wie schon zuvor für PdNiP gezeigt, einen Einfluss auf das Verhalten im Bereich der unterkühlten Schmelze [24]

Wie im Kapitel zuvor erläutert, zeigen sich für einige Proben mehrere Glasübergänge. Dies ist nicht nur der Fall für Proben, die in der Zusammensetzung abweichen, sondern andere Güsse zeigen auch einen zweiten Glasübergang T_{g2} (vgl. Tabelle 11). Ein zweiter Glasübergang taucht jedoch nur bei einigen PdNiPCo (mit 1%) und PdNiPFe auf, wenn die abweichenden Zusammensetzungen außer Acht gelassen werden. Im Gegensatz dazu haben keine der $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Proben und auch die PdNiPCo Proben mit 0,25% und 0,5% einen zweiten Glasübergang T_{g2} .

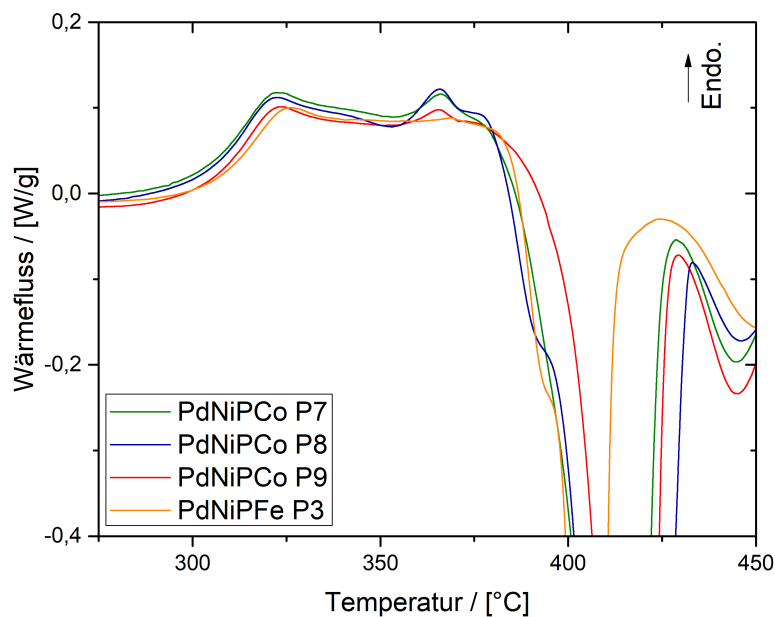


Abbildung 88: DSC-Messungen an PdNiPCo und PdNiPFe Proben mit einem zweiten Glasübergang T_{g2}

In der Abbildung 88 sind die Proben mit dem ausgeprägtesten zweiten Glasübergang T_{g2} dargestellt. Die PdNiPFe Proben haben im Vergleich zu den PdNiPCo Proben nur einen sehr schwach ausgeprägten endothermen Peak. Ein exothermes Maximum, wie es für die Proben in Abbildung 86 auftaucht, ist sowohl für PdNiPFe als auch für PdNiPCo nicht vorhanden. Von den PdNiPCo Proben weisen 5 von 12 Proben diesen zweiten Glasübergang im DSC-Signal auf. Vor allem die 2mm dicken Proben (P8, P9) und die 40mm langen Proben (P5, P7) zeigen den zweiten Glasübergang T_{g2} . Bei diesen Proben ist anzunehmen, dass die Abkühlrate beim Abschrecken geringer war als für die anderen Proben. Hierfür spricht auch, dass keine der kleineren runden PdNiPCo Proben einen zweiten Glasübergang hat. Dies deckt sich sehr gut mit der Annahme, dass die Kühlrate und somit die thermische Vergangenheit einen Einfluss auf diese zweite amorphe Phase hat [129, 150]. Um Kompositionsschwankungen innerhalb der Probe auszuschließen, wurde für PdNiPCo P9 eine EDX-Farbkarte am TEM aufgenommen. Diese ist in Abbildung 89 dargestellt.

Innerhalb der Genauigkeit der Messung sind keine Schwankungen der Zusammensetzung ersichtlich, die Probe ist komplett homogen verteilt. Dies bestätigt auch ein Linienspektrum (schwarzer Strich) im dicken Bereich der Probe (siehe Abbildung 133). Dies deckt sich mit Atomsondentomographie-Untersuchungen, die an PdNiP mit einem zweiten Glasübergang T_{g2} gemacht wurden, die auch keine strukturellen Änderungen feststellen konnten [149]

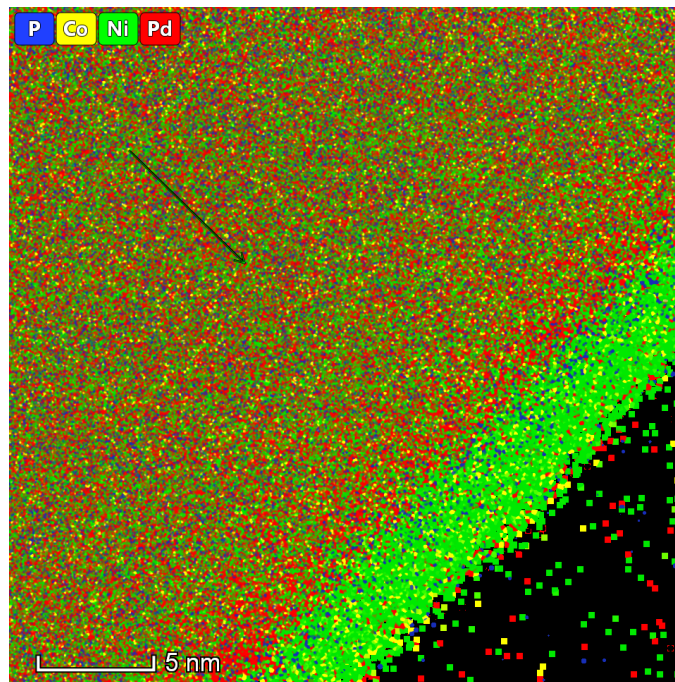


Abbildung 89: EDX-Farbkarte an PdNiPCo P9 aufgenommen mit dem TEM

Abschließend kann also festgestellt werden, dass das Zulegieren von 1% Cobalt zu PdNiP das Auftreten einer versteckten amorphen Phase begünstigt, wobei auch bei PdNiPFe ein kleiner endothermer Peak gemessen werden konnte. Die Abweichung von der idealen eutektischen Zusammensetzung $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ beeinflusst die Bildung weiterer Phasen. Ob diese Phasen auch im as-cast Zustand vorhanden sind, und welchen Einfluss sie auf diese haben, ist weiter unklar. Zumindest könnte der endotherme Peak ein Grund für die bessere Plastizität von PdNiPCo sein. Jedoch müsste diesbezüglich die PdNiPFe Legierung z.B. mit Synchrotron-Streuexperimenten genauer untersucht werden, da diese auch einen kleinen endothermen Peak zeigt.

5.5 Relaxationsverhalten

Der Relaxationsprozess eines metallischen Glases besteht, wie in Kapitel 1.7 beschrieben, aus zwei unterschiedlichen Prozessen, der α -Relaxation und der β -Relaxation. Eine Trennung dieser beiden Relaxationen ist in der Regel nicht so einfach möglich und es gibt bis heute viele Untersuchungen diesbezüglich [215]. Zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens von PdNiP wurden schon einige Messreihen durchgeführt, jedoch beschäftigten sich diese mit Auslagerungen bei hohen Temperaturen im Bereich des Glasüberganges [135], oder die Anlasszeiten lagen im Bereich von einigen Stunden [21]. Als erstes wurden die $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Proben bei niedrigen Temperaturen deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgelagert. Wobei Auslagern das Aufheizen (mit $20^\circ\text{C}/\text{min}$) bis zu einer bestimmten Temperatur T_{relax} und danach das sofortige Abschrecken (mit $50^\circ\text{C}/\text{min}$) meint. Die Anlasszeit ist somit $t_a = 0\text{sec}$, falls nicht anders angegeben. In Abbildung 90 sind die DSC-Messungen zu den so ausgelagerten Proben dargestellt.

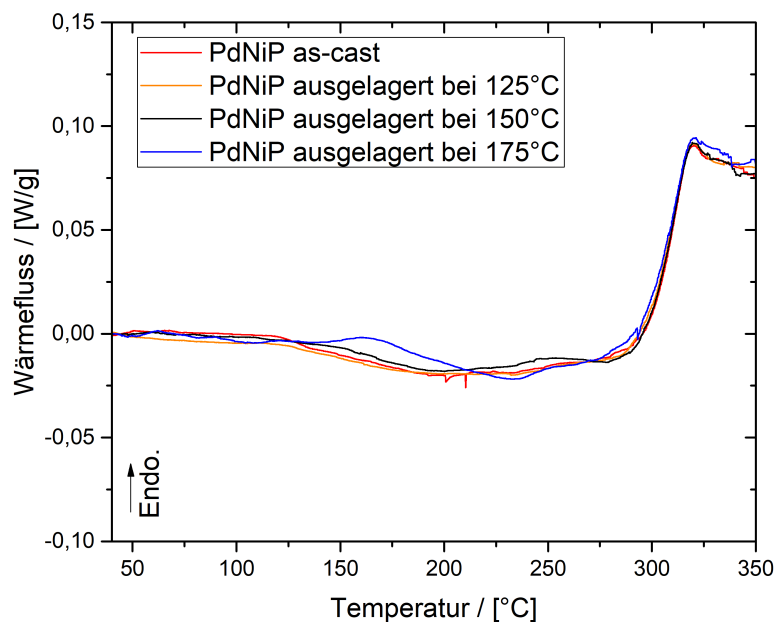


Abbildung 90: DSC-Messungen an bei niedrigeren Temperaturen ausgelagerten PdNiP-Proben

Schon eine Temperatur von nur 150°C hat einen deutlichen Einfluss auf die α/β -Relaxation von PdNiP, auch bei 125°C ist schon eine kleine Veränderung des DSC-Signals auszumachen (siehe auch Abbildung 134). Bei relativ niedrigen Temperaturen wird somit schon freies Volumen vernichtet und der exotherme Bereich vor dem Glasübergang verringert. Dieser wird hierbei ungefähr bis zur Auslagerungstemperatur beeinflusst, die Relaxation läuft sehr schnell ab. Als nächster Schritt wurden die Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bei höheren Temperaturen, aber immer noch unterhalb der Glasübergangstemperatur von ca. 300°C ausgelagert. Die DSC-Messungen sind in Abbildung 91 gezeigt.

Die Messungen zeigen einen eindeutigen Verlauf, den auch schon Chen in Ansätzen beobachten konnte [21]. Ab einer Temperatur von 200°C ist der größte Teil der α -Relaxation abgeschlossen, die Atome haben sich global kooperativ umgeordnet [17]. Nach dieser irreversiblen α -Relaxation kommt es bei höheren Auslagerungstemperaturen ab 225°C zu einem endothermen Signal, das mit der Umkehr der β -Relaxation verknüpft ist. Mit höheren Temperaturen der Auslagerung lässt sich das Aufwachsen der Peaks und das Verschieben zu höheren Temperaturen sehr gut auflösen. Dies ist jedoch nur für eine Relaxation bei Temperaturen unterhalb von T_g und/oder sehr kleinen Anlasszeiten möglich. Schon bei einer Auslagerung von 30 min bei einer Temperatur von 250°C ist das endotherme Signal der Umkehr der β -Relaxation nicht mehr aufzulösen, es wird vom Glasübergang überlagert. Es kann somit der exotherme Peak der α/β -Relaxation direkt vom endothermen Signal der β -Relaxationsumkehr getrennt werden, dies wurde bis heute noch nie so deutlich beobachtet.

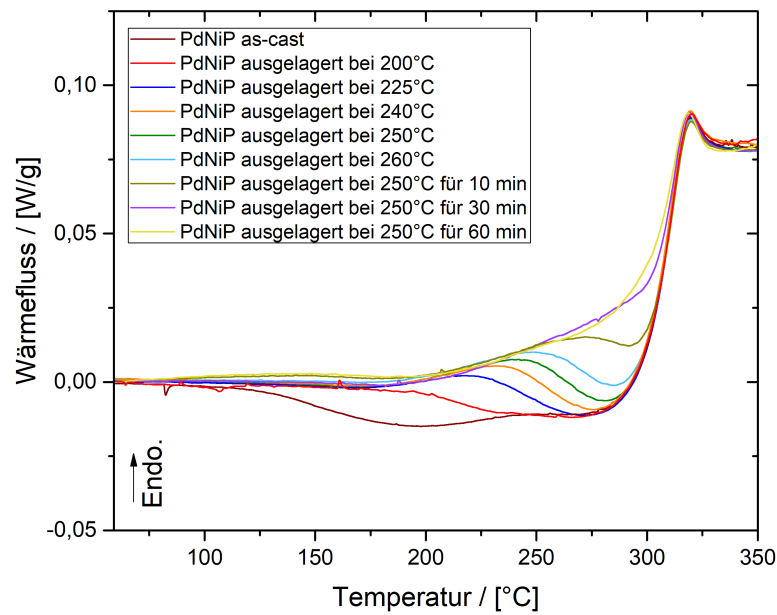


Abbildung 91: DSC-Messungen an bei hohen Temperaturen ausgelagerten PdNiP-Proben

Um diese Erkenntnis direkt mit dem plastischen Verhalten zu verknüpfen, das mit der β -Relaxation verknüpft sein soll, wurden zusätzlich 3-Punkt-Biegeversuche gemacht [105,215]. Die Ergebnisse zu den 3-Punkt-Biegeversuchen an ausgelagerten PdNiP Biegebalken sind in Abbildung 92 dargestellt.

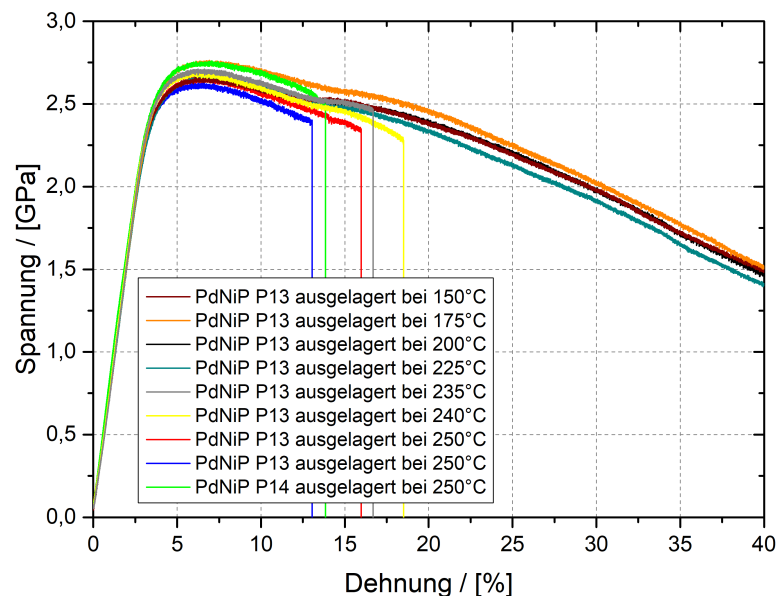


Abbildung 92: 3-Punkt-Biegeversuche an ausgelagerten PdNiP P13 Biegebalken

Die 3-Punkt-Biegeversuche wurden am stabilen PdNiP P13 durchgeführt (vgl. Abbildung 72). Die bis zu einer Temperatur von 225°C ausgelagerten Proben zeigen ein

stabiles Verhalten und brechen im 3-Punkt-Biegeversuch nicht. Ab einer Temperatur von 235°C bricht die Probe jedoch schon sehr früh und verliert einen Großteil ihrer Plastizität. Bei etwas höherer Temperatur ausgelagerte Proben brechen ungefähr im selben Bereich, das zeigen die Streuungen der bei 250°C ausgelagerten PdNiP Biegebalken. Die Plastizität ändert sich somit sprunghaft zwischen 225°C und 235°C, bis 250°C gibt es dann nur noch kleinere Änderungen, die im Bereich des anzunehmenden Fehlers liegen.

Dieser Befund stimmt sehr gut mit den DSC-Messungen überein. Im Bereich von 225°C wächst das endotherme Signal, das mit der β -Relaxation verknüpft ist, langsam an, ab 240°C ist es schon sehr deutlich. Eine leichte Verschiebung zu höheren Temperaturen kann dadurch erklärt werden, dass die Biegebalken deutlich größer als die DSC-Probe sind und somit die Relaxation etwas langsamer abläuft. Die einzelnen Proben werden ja nur kurz auf die jeweilige Temperatur geheizt und dann sofort wieder abgeschreckt.

Diese Veränderung des plastischen Verhaltens von metallischen Gläsern kann also aufgrund dieser Messungen, wie schon vermutet, mit der β -Relaxation verknüpft werden [105]. Die sehr lokalen Verschiebungen der Atome wie in einem festen Käfig, der durch die angrenzenden Cluster begrenzt wird, haben somit einen großen Einfluss auf die Plastizität metallischer Gläser [81, 167].

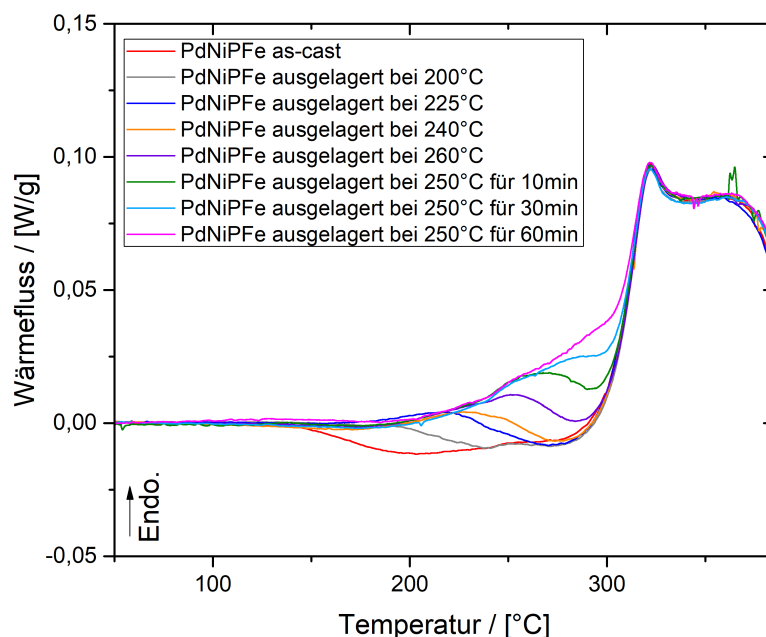


Abbildung 93: DSC-Messungen an bei hohen Temperaturen ausgelagerten PdNiPFe-Proben

Neben Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ wurde auch das Relaxationsverhalten für PdNiPFe und PdNiPCo mit Hilfe des DSC untersucht. Im Falle von PdNiPCo wurde dabei eine Probe ausgewählt, die einen sehr prägnanten zweiten Glasübergang zeigt, um etwaige Einflüsse auf diesen besser abbilden zu können. In der Abbildung 93 sind die DSC-Messungen zu den ausgelagerten PdNiPFe-Proben aufgetragen. Im Vergleich zu PdNiP zeigen sie

ein ähnliches Verhalten, auch hier wird der Einfluss der β -Relaxation deutlich. Das endotherme Signal der β -Relaxationsumkehr vergrößert sich mit höheren Anlasstemperaturen und Zeiten und verschiebt sich ebenfalls zu höheren Temperaturen.

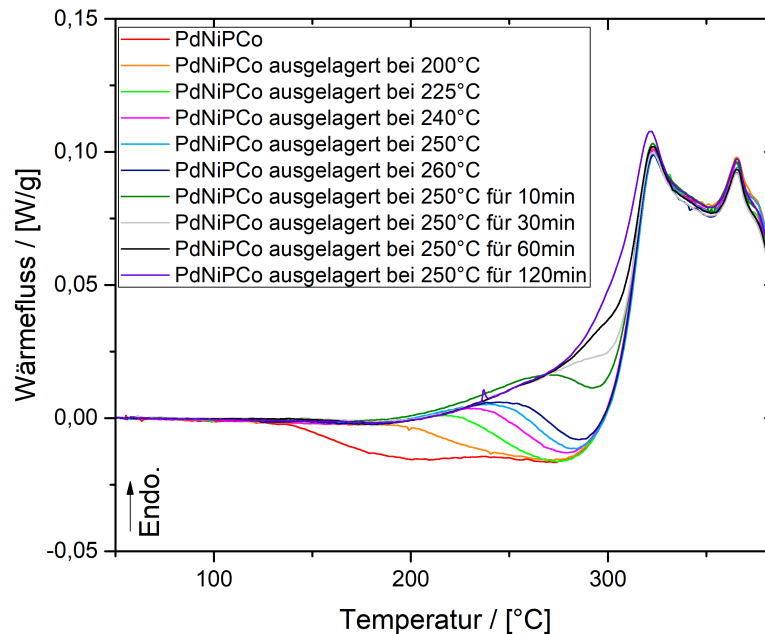


Abbildung 94: DSC-Messungen an bei hohen Temperaturen ausgelagerten PdNiPCo-Proben

Der Unterschied zu PdNiP liegt darin, dass bei einer Auslagerungstemperatur von 250°C und einer Anlasszeit von 30min der mit der β -Relaxation verbundene Peak immer noch separat aufgelöst werden kann. Er wird wie bei PdNiP noch nicht so weit zu höheren Temperaturen verschoben und kann vom Glasübergang getrennt werden. Dies deutet darauf hin, dass die Relaxation bei PdNiPFe etwas langsamer abläuft als bei Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. Die Abbildung 94 zeigt schließlich noch das Verhalten für PdNiPCo. Die DSC-Messungen der ausgelagerten Proben sind bei PdNiPCo gut mit denen von PdNiPFe vergleichbar, auch hier läuft die Relaxation etwas langsamer ab als bei PdNiP. Jedoch kann der Peak der β -Relaxationsumkehr bei einer Auslagerung für 30min bei 250°C für PdNiPCo nicht mehr ganz so gut aufgelöst werden, wie es bei PdNiPFe der Fall war. Erst eine Auslagerung von 120 min bei 250°C führt zu einer Vergrößerung des Signals des Glasüberganges. Diese Peakvergrößerung wurde auch schon in anderen Arbeiten beobachtet und stimmt mit dem Relaxationsverhalten von PdNiP überein [21, 135]. Der zweite Glasübergang wird bei Auslagerungstemperaturen unterhalb des Glasübergangs im Fall von PdNiPCo nicht beeinflusst. Zur genaueren Untersuchung des Relaxationsverhaltens bezüglich des zweiten Glasüberganges wurde PdNiPCo P7 bei höheren Temperaturen im Bereich der unterkühlten Schmelze ausgelagert und mit verschiedenen Raten abgeschreckt.

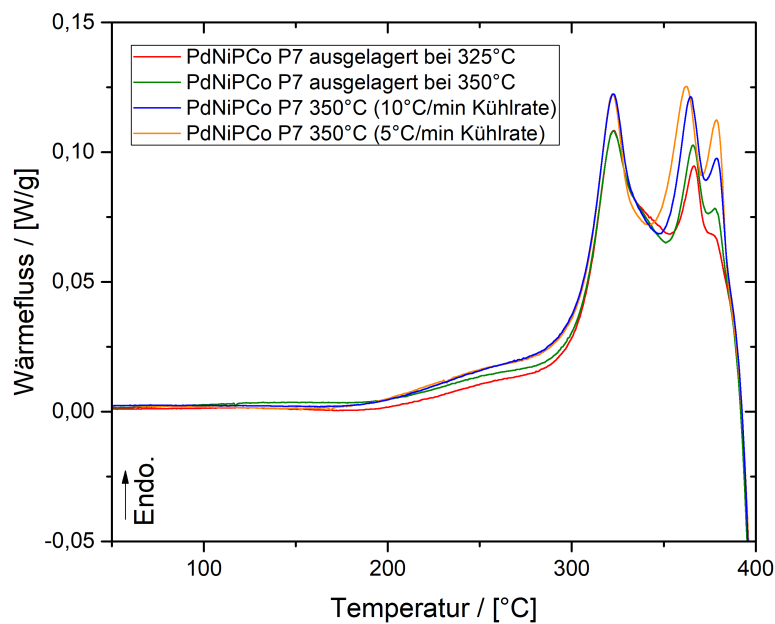


Abbildung 95: DSC-Messungen an bei sehr hohen Temperaturen ausgelagerten PdNiPCo P7 Proben

Die DSC-Messungen dazu sind in Abbildung 95 dargestellt. Bei einer Auslagerung von 350°C konnte der Peak des zweiten Glasüberganges in zwei aufgespalten werden. Dabei sind alle Proben noch amorph, die Kristallisationsenthalpie ändert sich nicht. Die Aufspaltung zeigt, dass sich im Bereich der unterkühlten Schmelze wohl drei amorphe Phasen ausgebildet haben. Dies stimmt gut mit anderen Arbeiten überein, die durch Wärmebehandlung von PdNiP Proben zusätzliche amorphe Phasen sichtbar machen konnten [24, 129]. Dies spricht aber auch dafür, dass eine Trennung der Phasen erst durch Wärmebehandlung in der unterkühlten Schmelze erfolgt.

Abschließend kann festgestellt werden, dass durch Auslagerung der PdNiP, PdNiPFe und PdNiPCo Proben bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur und minimalen Anlassenzeiten die Umkehr der β -Relaxation und deren Verlauf deutlich beobachtet werden konnte. Zudem konnte die β -Relaxation direkt in Verbindung mit der Plastizität eines amorphen Metalls gebracht werden. Das Zulegieren von Eisen oder Cobalt führen zudem zu einer Verlangsamung der β -Relaxation in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀.

5.6 Kryogene Verjüngung

Wie schon in Kapitel 1.10 beschrieben, soll das kryogene Verjüngen das freie Volumen vergrößern und somit die Plastizität eines metallischen Glases verbessern [61, 63, 77]. Zur kryogenen Verjüngung eines metallischen Massivglases muss dieses mehrmals thermisch zyklert werden, hierfür wird es wiederholt von Raumtemperatur auf 77K abgeschreckt [90].

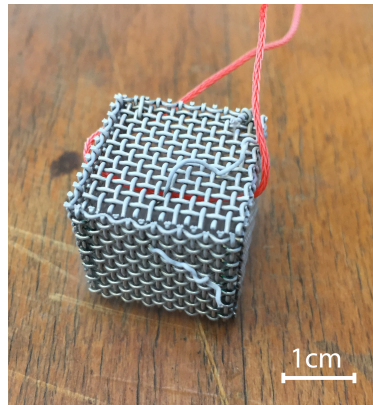


Abbildung 96: Metallkäfig für die kryogene Verjüngung der Proben

Ein Zyklus besteht daraus, dass das metallische Glas zunächst eine Minute in Flüssigstickstoff getaucht wird. Dafür wurde ein Metallkäfig genutzt, der in Abbildung 96 dargestellt ist. Nach dem Stickstoffbad wird die Probe mit Pressluft erwärmt und eine Minute bei Raumtemperatur gehalten. Dieser Zyklus wurde für $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 10, 20, 30 und 40 mal wiederholt, dabei befinden sich zunächst alle Proben im Käfig und werden nach der entsprechenden Anzahl an Zyklen aus diesem entfernt. So wird gewährleistet, dass alle Proben möglichst gleich behandelt wurden. Für die Untersuchung des Einflusses auf PdNiP wurden aus zwei Gründen relaxierte Proben verwendet. Zum einen ist PdNiP im "as-cast" Zustand bezüglich 3-Punkt-Biegeversuchen sehr stabil und die Messungen unterliegen größeren Schwankungen, was eine Interpretation erschwert (vgl. [125]). Zum anderen wurde bei teilrelaxierten Proben ein deutlich größerer Effekt durch das kryogene Verjüngen zugunsten der Plastizität beobachtet [90].

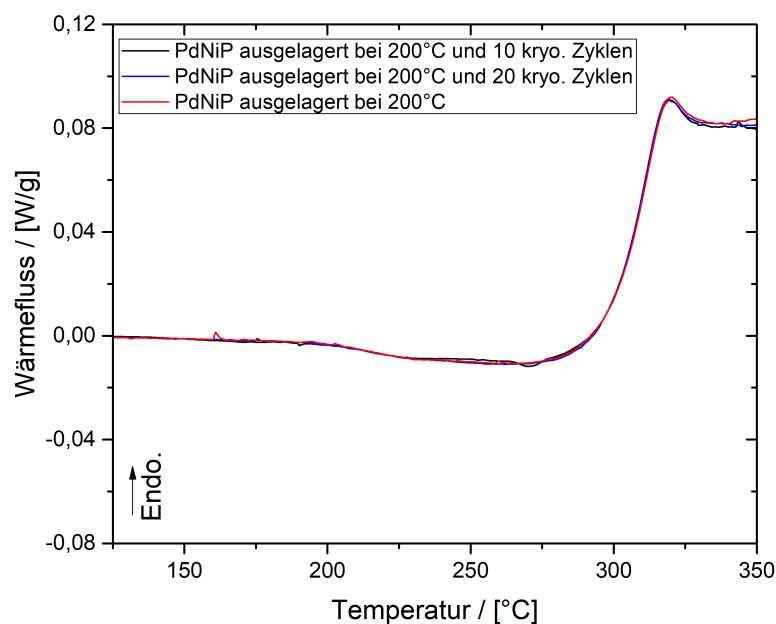


Abbildung 97: Kryogen zyklisierte PdNiP Proben, die zuvor bei 200°C relaxiert wurden

Aufgrund der Analysen aus dem Kapitel zuvor wurden die PdNiP-Proben bei 200°C und 250°C ausgelagert, was einer partiellen Relaxation entspricht. Die DSC-Messungen an den zyklerten Proben, die bei 200°C ausgelagert wurden, sind in Abbildung 97 dargestellt.

Im Vergleich zu der Referenzmessung zeigt sich, dass die kryogene Verjüngung bis 20 Zyklen keinen Einfluss auf PdNiP hat. Die DSC-Messungen sind vollkommen deckungsgleich, es gibt keine messbare Verbesserung bezüglich des freien Volumens. Da die bei niedrigen Temperaturen relaxierten PdNiP-Proben nur einen Anteil ihres freien Volumens verloren haben, wurden zusätzlich zum Vergleich PdNiP-Bänder, die für das Materialphysikpraktikum mit dem Schmelzspinnverfahren hergestellt wurden, mit dem DSC vermessen. Durch die deutlich höheren Abkühlraten sollte auch mehr freies Volumen im Vergleich zu den Massivgläsern vorhanden sein [99, 201]. Die DSC-Ergebnisse sind in Abbildung 98 gezeigt.

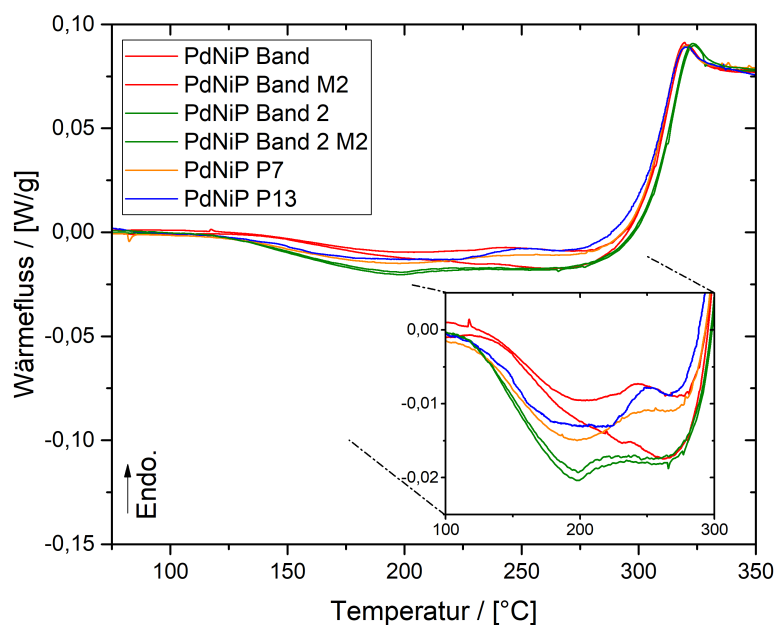


Abbildung 98: DSC-Messungen zum Vergleich von PdNiP Massivgläsern und Bändern

Wie zu erwarten, haben die beiden PdNiP-Bänder ein größeres freies Volumen, der Bereich der α - β -Relaxation ist deutlich ausgeprägter. Vor allem das frisch hergestellte PdNiP Band 2 zeigt im Gegensatz zu den Massivgläsern deutlich mehr freies Volumen. Somit ist es durch kryogenes Verjüngen theoretisch möglich, das amorphe PdNiP in einen Zustand mit mehr freiem Volumen zu überführen, da für PdNiP ein Zustand existiert, der mehr freies Volumen aufweist als die verwendeten Massivgläser. Jedoch führt das kryogene Verjüngen, der bei 200°C relaxierten Proben, zu keiner Veränderung.

Als nächster Schritt wurden die Proben bei 250°C ausgelagert, so ist es auch möglich, den Effekt der kryogenen Verjüngung mit 3-Punkt-Biegeversuchen zu untersuchen (siehe Kapitel 5.5). Die DSC-Messungen hierzu sind in Abbildung 99 gezeigt. S1 bis S9 bezeichnen dabei die unterschiedlichen Schnittproben, die von derselben PdNiP-Probe abgeschnitten wurden.

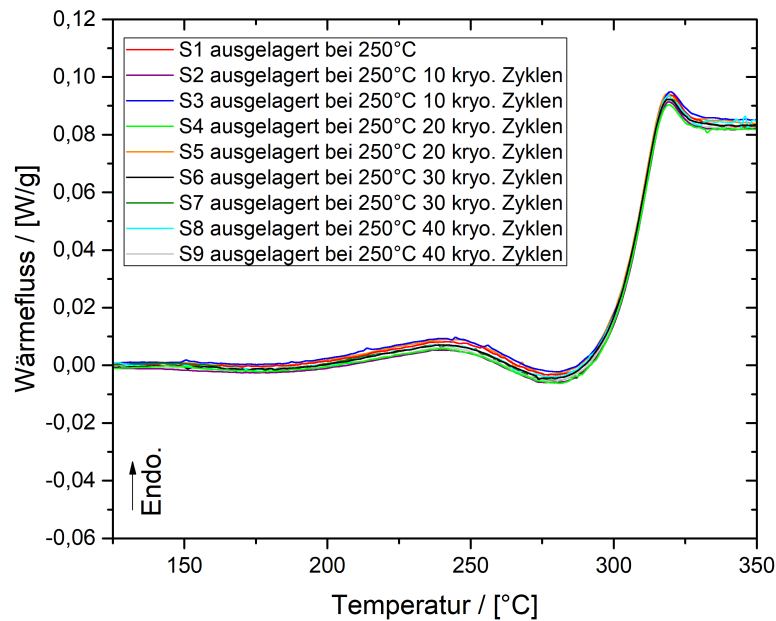


Abbildung 99: Kryogen zyklisierte PdNiP Proben, die zuvor bei 250°C relaxiert wurden

Wie schon zuvor hat die kryogene Verjüngung auch keinen Einfluss auf die Proben, die bei 250°C relaxiert wurden. Die Messkurven der unterschiedlichen Zyklen stimmen exakt mit denen der unbehandelten Referenz überein. Bis zu 40 Zyklen gibt es keinen messbaren Einfluss der kryogenen Verjüngung auf PdNiP, das freie Volumen ändert sich nicht.

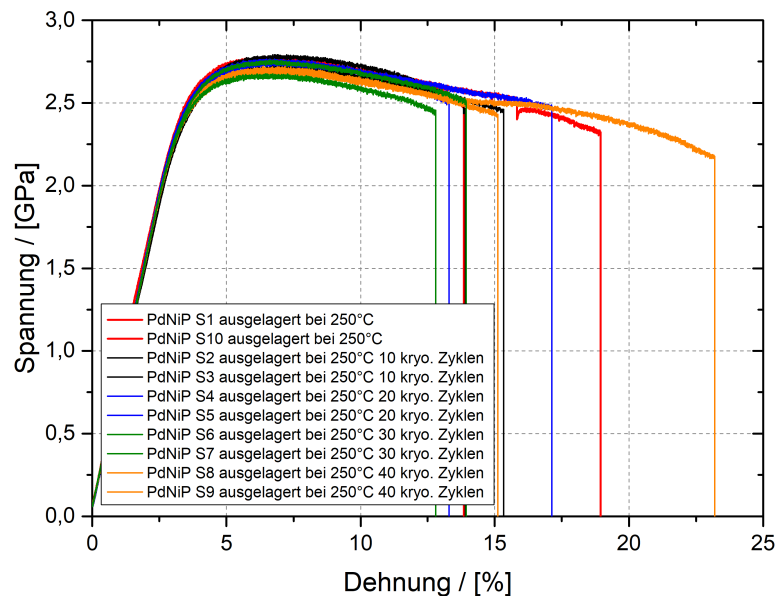


Abbildung 100: 3-Punkt-Biegeversuche an den kryogen zyklisierten PdNiP Proben, die zuvor bei 250°C relaxiert wurden

In der Abbildung 100 sind die dazugehörigen 3-Punkt-Biegeversuche abgebildet. Die zuvor gezeigten DSC-Messungen wurden an den undeformierten Enden der einzelnen

3-Punkt-Biegeproben S1-S10 gemacht, so ist ein direkter Vergleich sichergestellt. Ein Einfluss der Deformation konnte durch Vergleichsmessungen ausgeschlossen werden. Die 3-Punkt-Biegeversuche zeigen keine Verbesserung der Plastizität, die durch eine erfolgreiche kryogene Verjüngung zu erwarten gewesen wäre [90]. Die Probe S8 mit 40 Zyklen zeigt zwar eine Verbesserung ($\varepsilon = 23\%$), jedoch liegt die Probe S9 mit ebenfalls 40 Zyklen wieder deutlich darunter. Diese großen Schwankungen sind auch schon bei den Referenzproben S1 und S10 zu beobachten und liegen somit im Bereich des Fehlers. Dies deckt sich mit den DSC-Messungen, die keine Unterschiede zwischen den Proben S8 und S9 zeigen. Die kryogene Verjüngung sollte aber zu einer deutlich größeren linearen Verbesserung der Plastizität führen, was nicht der Fall ist [90].

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die kryogene Verjüngung bis zu 40 Zyklen keinen Effekt auf $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ hat. Sowohl die DSC-Messungen als auch die 3-Punkt-Biegeversuche zeigen nicht die gewünschte Verbesserung. Mehr als 40 Zyklen wurden nicht untersucht, eine Vergrößerung des freien Volumens ist bei mehr Zyklen auch nicht zwingend zu erwarten. Zudem sollte sich die Plastizität nach Ketov et al. linear verbessern, dies ist eindeutig nicht der Fall [90].

5.7 Kritische fiktive Temperatur

Zu guter Letzt wurde noch die kritische fiktive Temperatur untersucht, bei der die Auslagerung von Proben mit dem Verhalten im 3-Punkt-Biegeversuch kombiniert wird. Mit diesem Konzept kann der Einfluss der Auslagerung auf die Plastizität abgeschätzt werden. Die Relaxierung erfolgte hierbei bei höheren Temperaturen, um das freie Volumen und somit die fiktive Temperatur T_f deutlich zu reduzieren. Das Ergebnis der Auslagerung für PdNiP, PdNiPFe und PdNiPCo ist in Abbildung 101 gezeigt.

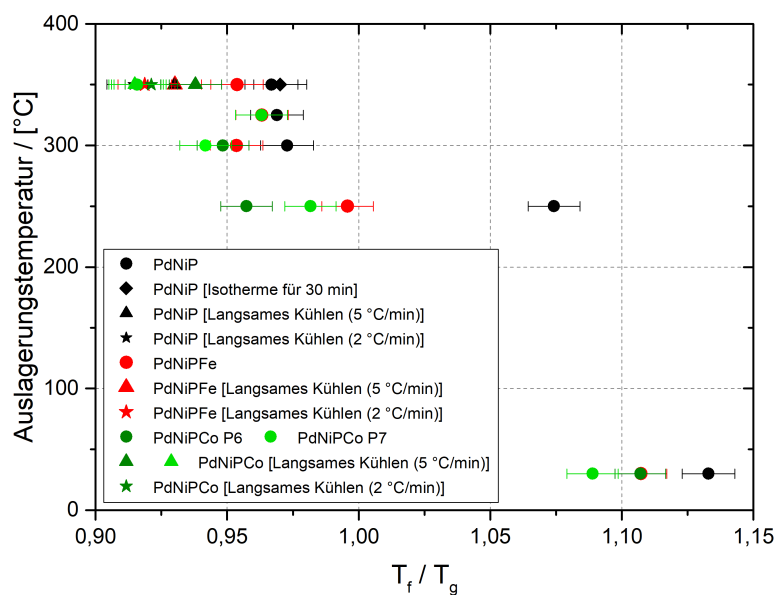


Abbildung 101: Normierte fiktive Temperatur aufgetragen gegen die Auslagerungstemperatur der verschiedenen Proben

Die Auslagerungstemperatur ist hier gegen die normierte fiktive Temperatur T_f/T_g aufgetragen. Zunächst ist festzustellen, dass im "as-cast" Zustand für alle Legierungen das freie Volumen vergleichbar ist. Dies war nicht zu erwarten, da PdNiPFe, wie in Kapitel 5.1 und 5.2 gezeigt, deutlich spröder ist als PdNiPCo und PdNiP, auch war ein Unterschied zwischen PdNiPCo und PdNiP zu erwarten. Das freie Volumen der "as-cast" Zustände der drei Zusammensetzungen PdNiP, PdNiPFe und PdNiPCo kann folglich als gleich angesehen werden. Daraus folgt, dass das absolute freie Volumen für die unterschiedlichen Plastizitäten weniger relevant ist. Vielmehr erscheint die lokale Verteilung des freien Volumens und somit das Spektrum der lokalen atomaren Konfigurationen von Bedeutung [127, 148].

Außerdem fällt auf, dass die beiden PdNiPCo Proben (6,7) und auch PdNiPFe sensitiver auf die Relaxation reagieren als PdNiP. Bei einer Auslagerungstemperatur von 250°C ist die normierte fiktive Temperatur wesentlich kleiner im Vergleich zum "as-cast" Zustand. PdNiP ist stabiler gegenüber Temperaturbehandlungen unterhalb des Glasüberganges T_g . Im Bereich der unterkühlten Schmelze macht es bezüglich der normierten fiktiven Temperatur T_f/T_g keinen Unterschied, ob die PdNiP basierte Legierung bei 300°C oder 350°C ausgelagert wurde. Dies lässt sich durch die hohe Mobilität der Atome im Bereich der unterkühlten Schmelze erklären. Ein Unterschied zwischen den einzelnen Legierungen lässt sich nicht feststellen, alle liegen im Bereich des Fehlers. Das PdNiP-Glas ist dabei so stabil, dass es 30 min bei 350°C gehalten werden kann (kurz vor T_x), ohne zu kristallisieren. Auch die normierte fiktive Temperatur ändert sich dabei, wie erwartet, nicht, erst durch das Abkühlen mit 50 °C/min stellt sich ein definierter Zustand ein [188]. Mit Hilfe von kleineren Kühlraten (5/2 °C/min) aus der unterkühlten Schmelze ist es möglich, Glaszustände mit einem noch kleineren Anteil von freiem Volumen zu erreichen [118]. Der Zusammenhang zwischen der Kühlrate und der fiktiven Temperatur T_f ist diesbezüglich für alle untersuchten Legierungen fast linear (vgl. Abbildung 136) [148]. Auch die Zustände, die dadurch eingestellt wurden, sind bezüglich der normierten fiktiven Temperatur T_f/T_g , für die unterschiedlichen Zusammensetzungen gleich. PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe lassen sich dann bezüglich ihres gemessenen freien Volumens nicht mehr unterscheiden. Ein abweichendes Verhalten für die Auslagerung bei 350°C zeigt hingegen PdNiPCo P7, wo die normierte fiktive Temperatur im Vergleich deutlich kleiner ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass PdNiPCo P7 im Gegensatz zu PdNiPCo P6 einen zweiten Glasübergang besitzt (siehe Tabelle 11). Die Auslagerungstemperatur von 350°C liegt am Beginn des zweiten Glasübergangs T_{g2} , der diesbezüglich einen Einfluss auf das Relaxationsverhalten von PdNiPCo P7 hat (vgl. Abbildung 35).

Die Abbildung 102 zeigt die 3-Punkt-Biegemessungen, zu den, wie zuvor beschriebenen, relaxierten Proben. Die maximale Biegedehnung stimmt dabei sehr gut mit den Daten der normierten fiktiven Temperatur überein. PdNiP hat bei einer Auslagerungstemperatur von 250°C noch immer einen relativ großen Anteil an Plastizität. Außerdem haben die im Bereich der unterkühlten Schmelze ausgelagerten und mit derselben Rate abgeschreckten Proben, wie erwartet, eine vergleichbare Bruchdehnung. Erstaunlich ist jedoch, dass auch bei einer Kühlrate von 2°C/min aus der unterkühlten Schmelze immer noch Plastizität vorhanden ist. Dies spricht für die sehr gute thermische Stabilität des Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ Massivglases.

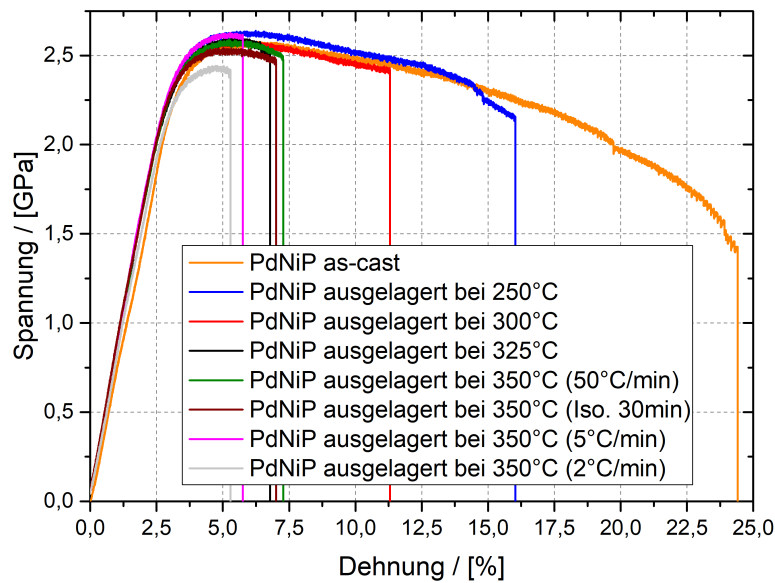


Abbildung 102: Biegekurven, der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten PdNiP Proben

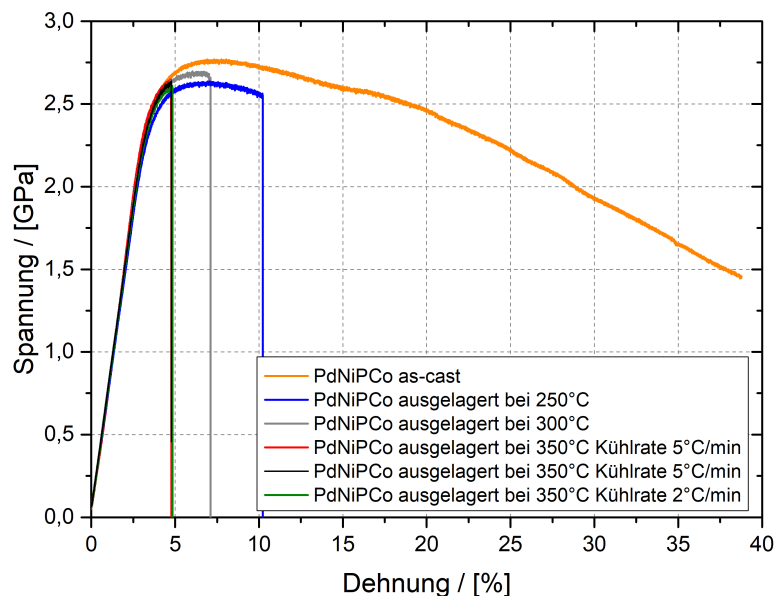


Abbildung 103: Biegekurven, der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten Proben PdNiPCo P6

In der Abbildung 103 sind die Biegekurven zu den ausgelagerten PdNiPCo P6 Proben aufgetragen. Hier führt die Auslagerung bei 250°C fast zu einem kompletten Verlust der Plastizität, was sich mit dem Wert der normierten fiktiven Temperatur deckt. Die Relaxation der Proben hat somit einen größeren Einfluss auf PdNiPCo als auf PdNiP. Aber auch bei einer Kühlrate von 2°C/min ist ein gewisser Anteil von Plastizität übrig. Ein Vergleich der 3-Punkt-Biegemessungen von PdNiPCo P6 mit

denen von PdNiPCo P7 in Abbildung 104 bestätigt die gemessenen Werte für die normierte fiktive Temperatur. Die Auslagerungen bei 350°C haben einen größeren Einfluss auf die Plastizität als bei der PdNiPCo P6 Probe. Bei einer Kühlrate von 2°C/min aus der unterkühlten Schmelze ist keine Plastizität mehr vorhanden, die Probe bricht am Ende des elastischen Bereichs. Die Bruchdehnung bei einer Auslagerung von 250°C ($\varepsilon_b = 10\%$) stimmt aber exakt mit der von PdNiPCo P6 überein. Dies bestätigt einen Einfluss des zweiten Glasüberganges auf die Relaxation von PdNiPCo.

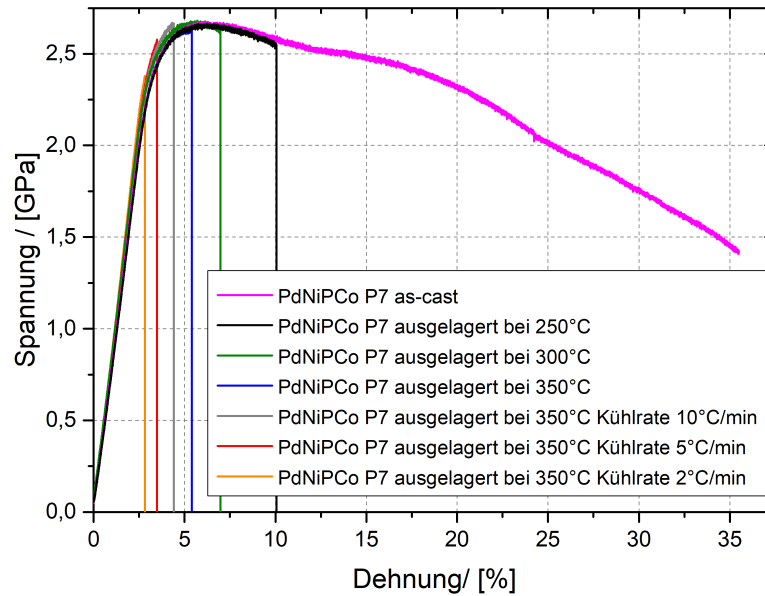


Abbildung 104: Biegekurven, der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten Proben PdNiPCo P7

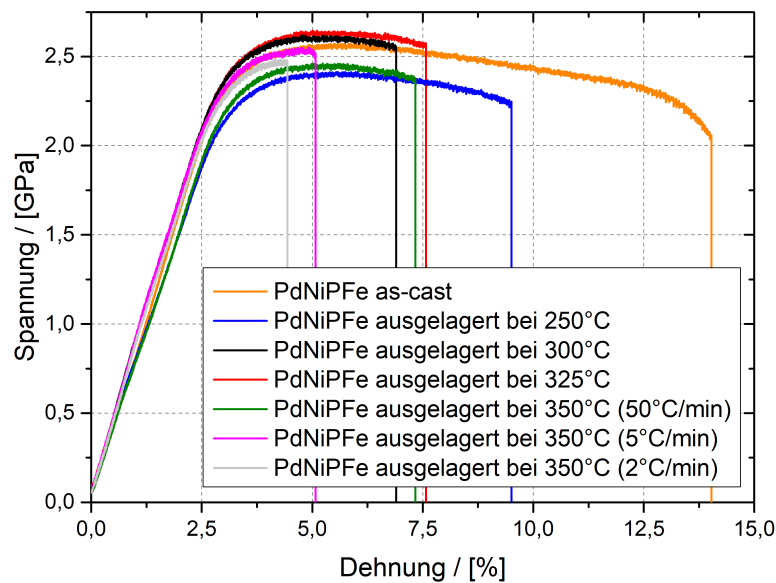


Abbildung 105: Biegekurven, der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten PdNiPFe Proben

In Abbildung 105 sind schließlich die Biegeversuche an der PdNiPFe Legierung dargestellt. Für PdNiPFe ergibt sich ein ähnliches Bild wie für PdNiPCo P6, auch bei einer Kühlrate von nur 2°C/min hat die Probe immer noch einen plastischen Bereich. Die Änderung der Plastizität ist aufgrund der schlechten Stabilität des "as-cast" Zustandes jedoch sehr klein. Vergleicht man die absoluten Werte der Bruchdehnung der ausgelagerten Proben, so stehen diese mit denen von PdNiPCo P6 im Einklang. Ein Vergleich aller Legierungen in Abbildung 106 verdeutlicht dies noch besser, PdNiPCo P7 wurde dabei außer Acht gelassen.

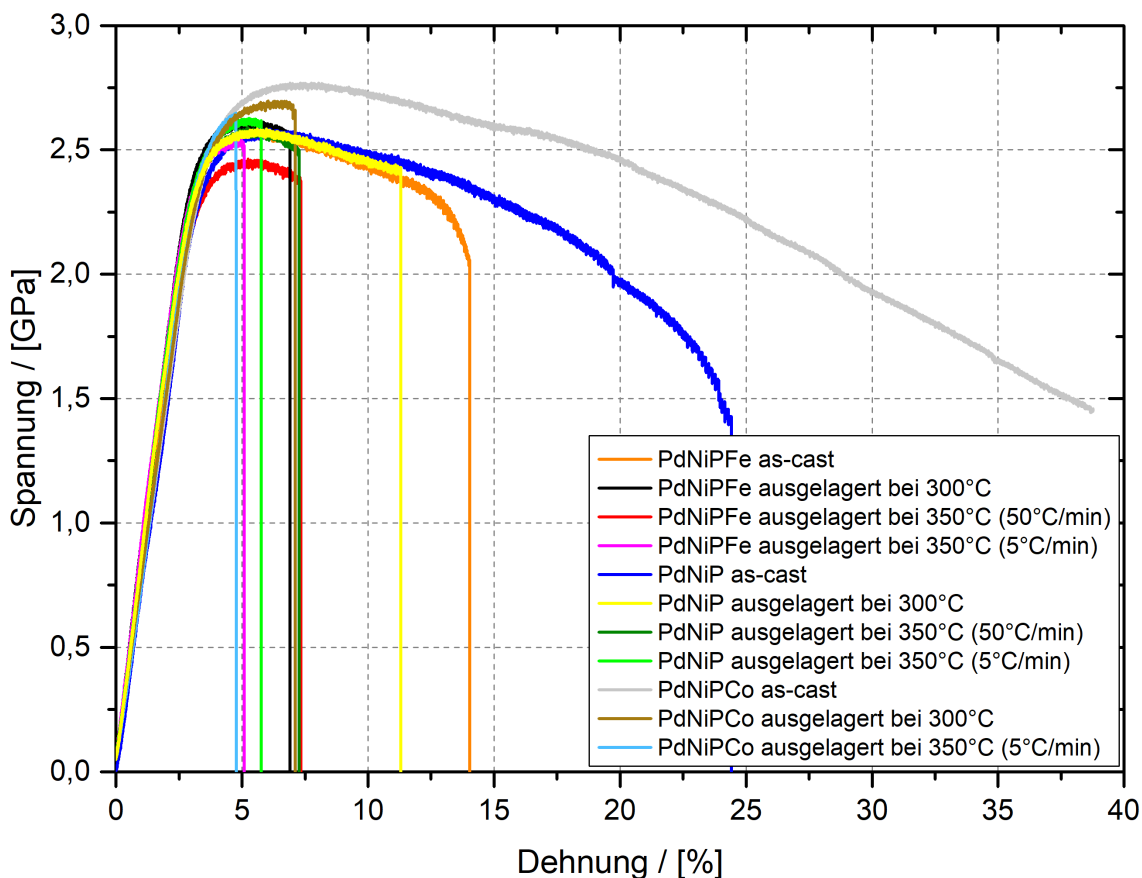


Abbildung 106: Biegekurven, der bei verschiedenen Temperaturen ausgelagerten Proben für PdNiP, PdNiPCo und PdNiPCoFe

Die Auslagerung der unterschiedlichen Massivgläser im Bereich der unterkühlten Schmelze führt zu der exakt gleichen Bruchdehnung. Für alle Proben liegt diese bei 7,5% Dehnung. Dies deutet darauf hin, dass die thermische Vergangenheit bzw. der Einfluss der Legierungen auf den Erstarrungsprozess einen großen Einfluss auf die unterschiedlichen Plastizitäten der Massivgläser hat. Auch eine Abkühlrate von 5°C/min aus der unterkühlten Schmelze führt zu einer gleichen Bruchdehnung im Bereich des anzunehmenden Fehlers. Nur bei einer Auslagerung unterhalb der unterkühlten Schmelze bis 300°C ist die Plastizität von PdNiP, wie schon erwähnt, höher als die der übrigen Legierungen. Aus der normierten fiktiven Temperatur T_f/T_g und den

ermittelten Bruchdehnungen für die verschiedenen PdNiP basierten Proben ergibt sich die Auftragung in Abbildung 107. Für die beiden Cobalt-Proben (P6, P7) wurden jeweils zwei lineare Regressionen gemacht, da zur Bestimmung der kritischen fiktiven Temperatur T_{fc} eigentlich die Bruchdehnung aufgetragen wird, jedoch sind die PdNiPCo-Proben im "as-cast" Zustand nicht gebrochen (siehe Kapitel 1.8). Daher wurde für beide ein Fit mit und ohne der "as-cast" Proben zur Gegenüberstellung gemacht. Der Beginn des plastischen Bereichs wurde zur Berechnung der kritischen fiktiven Temperatur bei 3% angesetzt.

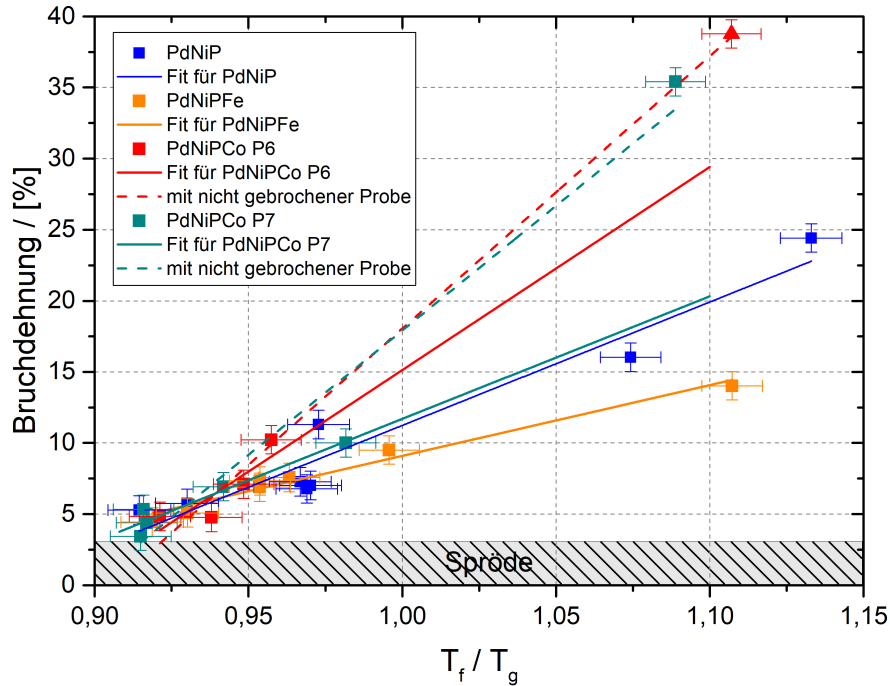


Abbildung 107: Normierte fiktive Temperatur gegen die Bruchdehnung für verschiedene PdNiP basierte Proben

Die Regressionsgeraden von PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe zeigen alle, dass diese metallischen Massivgläser sehr stabil gegenüber thermischen Behandlungen sind. Aus den Fits in Abbildung 107 ergeben sich folgende Werte für die kritischen fiktiven Temperaturen T_{fc} :

Legierung	T_{fc}	T_{fc} (mit nicht gebrochener "as-cast" Probe)
PdNiP	$0,91 T_g$	-
PdNiPFe	$0,88 T_g$	-
PdNiPCo P6	$0,92 T_g$	$0,92 T_g$
PdNiPCo P7	$0,90 T_g$	$0,91 T_g$

Tabelle 17: Normierte kritische fiktive Temperaturen T_{fc}/T_g für die unterschiedlichen Legierungen

Vergleicht man die normierten kritischen fiktiven Temperaturen zunächst mit denen von Kumar et al. bestimmten Werten für andere Gläser, so liegen sie im Bereich von $\text{Pt}_{57,5}\text{Cu}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}\text{P}_{22,5}$ mit $T_{fc(\text{PtCuNiP})} = 0,89 T_g$ (siehe Tabelle 1). Dieses Platin basierte Massivglas war mit Abstand das beständigste gegen Versprödung durch Auslagerung. Kumar war es auch nicht möglich, das metallische Glas durch Relaxation zu verspröden (vgl. Abbildung 18), wobei der genaue Auslagerungsprozess nicht beschrieben wird [99]. Alle untersuchten PdNiP basierten Gläser gehören somit zu den Typ II. Massivgläsern bezüglich der kritischen fiktiven Temperatur. Die kritische Kühlrate für die Versprödung des Materials R_e ist kleiner als die kritische Kühlrate R_c , die Massivgläser lassen sich also im "as-cast" Zustand immer plastisch verformen, unabhängig von der Kühlrate. Im Vergleich zu PtCuNiP hat PdNiP dabei sogar noch eine kleinere kritische Kühlrate R_c [42, 104, 106, 169, 194, 204]. Obwohl PdNiPFe im Gegensatz zu den anderen untersuchten Gläsern sehr spröde ist, ist die normierte kritische fiktive Temperatur mit $T_{fc(\text{PdNiPFe})} = 0,88 T_g$ am niedrigsten. PdNiP und PdNiP haben dabei fast identische normierte kritische fiktive Temperaturen. Sowohl bei PdNiPCo P6 als auch bei PdNiPCo P7 macht es keinen Unterschied, ob die nicht gebrochenen "as-cast" Proben berücksichtigt werden oder nicht.

Trotz alledem liegen die kritischen fiktiven Temperaturen für PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe alle im selben Bereich, vor allem im Vergleich zu anderen Massivgläsern [99].

6 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Mikro-Legieren : Einfluss und mögliche Ursachen

In dieser Arbeit wurde das Mikro-Legieren am Massivglas $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ analysiert. Dafür wurde das schon bekannte PdNiPCo weiter untersucht, auch bezüglich Kompositionsänderungen, und zudem konnte PdNiPFe mit 0,5% Eisen erstmals als neues Massivglas hergestellt werden [147,148]. Die Untersuchung der Glasbildungsfähigkeiten der neuen Legierungen zeigt, dass das Zulegieren von Cobalt und auch von Eisen keinen messbaren Einfluss auf die unterschiedlichen Massivgläser hat. Die abgeschätzte kritische Kühlrate R_c ist für alle vergleichbar. Ultraschallmessungen zeigten darüber hinaus, dass sich auch das Elastizitätsmodul E , das Schermodul G und die Poissonzahl ν durch das Mikro-Legieren nicht ändern.

Zur Untersuchung der Plastizität, die durch das Mikro-Legieren verbessert werden sollte, wurden Kompressionsmessungen und 3-Punkt-Biegeversuche gemacht. Es zeigt sich, dass das Zulegieren von nur 0,5% Eisen zu PdNiP zu einem deutlichen Verlust an Plastizität führte. Vergleicht man PdNiP und PdNiPCo , so verbessert das Zulegieren von 1% Cobalt die Duktilität signifikant, keine der PdNiPCo Proben ist z.B. im Biegeversuch gebrochen. Aber auch PdNiP -Proben sind im Biegeversuch stabil geblieben. Im Großen und Ganzen verbessert PdNiPCo aber die Plastizität sowohl in der Kompression als auch im 3-Punkt-Biegeversuch. Für den Mittelwert des plastischen Bereichs ε_{bp} bei den Biegeversuchen ergibt sich daraus für die drei Standardlegierungen: PdNiP : $\varepsilon_{bp} = 21\%$, PdNiPCo : $\varepsilon_{bp} = 27\%$ und PdNiPFe : $\varepsilon_{bp} = 10\%$.

Ein möglicher Grund für die verbesserte Plastizität zeigt sich beim Vergleich der unterschiedlichen $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Proben. Zwar zeigen die einzelnen Proben keinen eindeutigen Trend bezüglich der Elementzusammensetzung in Bezug zur Plastizität. Betrachtet man aber die absoluten Abweichungen aller Elemente zusammen, so gibt es einen kleinen Trend. PdNiP P8, die gebrochen ist, weicht mit rund 2,5 % absolut am wenigsten von der idealen Zusammensetzung $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ ab. Die beiden stabilen Proben P13 und P6 weichen dazu im Vergleich mehr ab (um 3,5-4%). Das wiederum andere spröde PdNiP P5 Glas weicht dann mit 6,5% schon deutlicher von der idealen Zusammensetzung ab. Hierbei muss jedoch auch angenommen werden, dass selbst der mit ASS korrigierte Fehler der EDX-Messungen relativ groß ist und eine vergleichbare Größenordnung hat. Dies lässt dennoch die Hypothese zu, dass die ideale Komposition spröde ist, jedoch eine kleine Abweichung wie beim Mikro-Legieren die Plastizität verbessert. Eine größere Abweichung von der idealen Zusammensetzung führt hingegen nicht zu diesem Effekt. Dies bestätigt auch PdNiP P4, das, wie schon in Kapitel 3.3.1 gezeigt, unerwartet stark abweicht und ein mit P5 vergleichbares schlechtes Biegeverhalten zeigt (siehe Abbildung 73).

Somit gibt es je nach Stärke der Abweichung von der Idealkomposition erst eine Zunahme und dann eine Abnahme der Plastizität. Dies passt auch zu der Beobachtung von Jonas Lübke, der eine verbesserte Plastizität für eine leicht veränderte $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Komposition zeigen konnte [125]. Dass die Abweichung von der idealen Komposition einen Einfluss auch auf andere Eigenschaften von $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ hat, konnten schon weitere Arbeiten zeigen [13,134].

Zu der Hypothese für das plastische Verhalten von $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ passen auch die Cobalt-Proben. Alle PdNiPCo-Massivgläser mit einem Anteil von 1% Cobalt zeigen eine verbesserte Plastizität. Die Proben mit weniger als 1% Cobalt weisen jedoch keine eindeutige Verbesserung der Plastizität auf, sie weichen somit wohl nicht stark genug von der idealen $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Zusammensetzung ab. Der Effekt, dass einige eine Verbesserung zeigen und andere nicht, ist wohl mit dem von $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ vergleichbar, für einen genauen Vergleich ist die Statistik jedoch zu klein. Die PdNiPCo-Proben mit 4% Cobalt haben eine sehr kleine Plastizität, was sich mit der stark abweichenden $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Probe Nummer 4 deckt. Die DSC-Messungen der PdNiPCo 4% Proben zeigen darüber hinaus ein abweichendes Verhalten wie PdNiP P4 (siehe Kapitel 5.4.2). Ein zu großer Cobalt-Anteil und somit eine starke Änderung, weg von der idealen Komposition, führt auch hier wie bei PdNiP zu einem Verlust der Plastizität. Vergleicht man nur die $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ -Proben mit den 1% Cobalt-Proben, so stabilisierte Cobalt das System bezüglich der Plastizität noch zusätzlich, da alle Cobalt-Proben im 3-Punkt-Biegeversuch nicht gebrochen sind. Sie sind somit nicht so sensitiv auf kleinere Änderungen der Zusammensetzung wie PdNiP.

Die Verbesserung der Plastizität durch Cobalt könnte im Zusammenhang mit dem beobachteten zweiten Glasübergang T_{g2} stehen (siehe Abbildung 88). Diesbezüglich ist noch anzumerken, dass dieser so stark ausgeprägt ist, dass ein mögliches Messartefakt, wie von Yuriy Mitrofanov beschrieben (Gespräch am 17.4.2018 in Münster) ausgeschlossen werden kann. Dieser konnte zeigen, dass es bei DSC-Messungen im Bereich der unterkühlten Schmelze zu einem Fließen der Proben gekommen war und sich somit die Kontaktfläche der Probe geändert hatte. Durch diese Änderung kam es zu einem Messartefakt, vergleichbar mit einem zweiten Glasübergang. 5 von 12 PdNiPCo-Proben, aber keine PdNiP-Probe in dieser Arbeit, zeigen einen zweiten Glasübergang T_{g2} . Bei PdNiPCo haben bevorzugt die größeren Proben mit den kleineren Abkühlraten einen zweiten Glasübergang, was sich mit der Annahme deckt, dass dieser von der thermischen Vergangenheit beeinflusst wird [129, 150]. Diese versteckte zusätzliche amorphe Phase könnte die Scherbänder daran hindern, durch das metallische Glas zu propagieren. Die Scherbänder werden blockiert und es kommt zu einer feinen ausgeprägten Scherbandstruktur, was für PdNiPCo auch beobachtet werden konnte (siehe Kapitel 5.2.1). Dieses Verhalten wäre damit mit der Verbesserung der Plastizität durch Nanokristallite vergleichbar, hier wird auch angenommen, dass diese die Scherbänder behindern [47, 48, 208]. Ein Problem dieser Annahme ist jedoch, dass nicht vollständig geklärt ist, ob diese zusätzliche Phase überhaupt im "as-cast" Zustand vorhanden ist. Bis jetzt konnte diese nur eindeutig mittels "in situ" Messungen im Bereich der unterkühlten Schmelze identifiziert werden [103]. Außerdem konnte im Zuge der Messung der kritischen fiktiven Temperatur festgestellt werden, dass die Relaxation von PdNiPCo im Bereich des zweiten Glasüberganges einen Einfluss auf die Plastizität hat. PdNiPCo P7 mit einem deutlich ausgeprägten zweiten Glasübergang versprödete durch Auslagerung im Bereich von T_{g2} früher als das Cobalt-basierte Massivglas ohne diesen. Bei Relaxationen unterhalb der unterkühlten Schmelze und somit nicht im Bereich von T_{g2} konnte kein Unterschied festgestellt werden. Im Fall von PdNiPCo P7 konnte der zweite Glasübergang bei Relaxationen bei hohen Temperaturen und kleinen Kühlraten sogar in zwei Glasübergänge aufgespalten werden (siehe Abbildung

95). Diese Aufspaltung zeigt, dass sich wohl drei amorphe Phasen ausgebildet haben und es drei Glasübergänge gibt, was auch schon in anderen Untersuchungen beobachtet wurde [24, 129]. Dies würde eher dafür sprechen, dass es, durch Relaxation in der unterkühlten Schmelze, zu Strukturänderungen kommt, welche eine Phasenseparation hervorrufen, die dann zu unterschiedlichen amorphen Phasen, mit unterschiedlichen Glasübergängen führt. Die schnelle Versprödung würde in diesem Hinblick auf einen Nachteil dieser weiteren Phasen hindeuten. Durch die koexistierenden unterkühlten Schmelzen bei der Auslagerung kommt es zu einer Änderung der mittelreichweitigen atomaren Struktur [103]. Dieser Prozess könnte mit dem der schnellen und reversiblen β -Relaxation vergleichbar sein, der in kleinen Bereichen abläuft [81]. Es stellt sich wie bei der β -Relaxation ein leicht veränderter Zustand mit einer kleineren potentiellen Energie ein [103, 105]. Durch diese strukturellen Änderungen wird die Plastizität des Massivglases verringert. Zudem zeigten auch einige der spröden PdNiPFe Proben einen zweiten Glasübergang T_{g2} , wobei er nicht so stark ausgeprägt war. Diesbezüglich wäre es hilfreich, das PdNiPFe Massivglas z.B. mit Synchrotron-Streuexperimenten zu vermessen, um die Struktur genauer zu untersuchen. Fasst man diese Beobachtungen zusammen, ist der zweite Glasübergang nicht in erster Linie für die Unterschiede im "as-cast" Zustand verantwortlich.

Der negative Einfluss von nur 0,5% steht im Gegensatz zu dem Einfluss von Cobalt. Aber auch wie im Fall von PdNiPCo gibt es im Vergleich mit PdNiP keine signifikanten Unterschiede, die diesen Verlust der Plastizität rechtfertigen könnten. Es zeigt sich vielmehr, dass die relaxierten Proben der unterschiedlichen Legierungen auch in der Plastizität keine messbare Abweichung zeigen, alle Biegeversuche ergeben die gleiche Bruchdehnung (vgl. Abbildung 106). Der positive Einfluss von Cobalt und der negative von Eisen haben ihren Ursprung daher vielmehr im Verlauf des Abschreckungsprozesses aus der Schmelze. Cobalt begünstigt diesen Prozess, wohingegen Eisen scheinbar zu einer Störung beiträgt. Diesbezüglich muss berücksichtigt werden, dass das freie Volumen der einzelnen Legierungen im "as-cast"-Zustand vergleichbar ist. Trotz der stark unterschiedlichen Plastizitäten, vor allem von PdNiPFe, gibt es keinen messbaren Unterschied. Dies zeigt, dass nicht nur das gesamte freie Volumen, sondern auch die Verteilung dieses einen großen Einfluss auf die Plastizität im "as-cast"-Zustand im Hinblick auf das Mikro-Legieren hat. Im Laufe des Abschreckungsprozesses aus der Schmelze stellen sich somit wohl unterschiedliche Zustände evtl. struktureller Art ein, die je nach Legierung zu unterschiedlichen "as-cast"-Plastizitäten führen. Auch die Abweichung von der idealen eutektischen Zusammensetzung Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ beeinflusst schon diesen Prozess. Eisen ist darüber hinaus noch dafür bekannt, die Glasbildungsfähigkeit zu verschlechtern und außerdem weisen die bekannten Fe-basierten Massivgläser nur eine kleine Plastizität auf [194]. Auch bei PdNiPFe bilden sich keine feinen Scherbänder wie bei PdNiPCo aus, die die Proben stabilisieren könnten. Vielmehr kommt es zu einem frühen spröden Bruch der Probe durch ein großes Scherband, wobei die Bruchkante dabei regelrecht absplittert.

In Kapitel 4.4 wurde schon angesprochen, dass eine hohe Poissonzahl im Bereich von 0,4 nach Lewandowski et al. ein Indikator für ein plastisches Massivglas sein soll [110]. Vergleicht man jedoch PdNiP und PdNiPCo mit PdNiPFe, so haben alle eine hohe Poissonzahl ν , aber Deformationsversuche in dieser Arbeit haben gezeigt, dass PdNiPFe

trotzdem sehr spröde im Vergleich zu den anderen Legierungen ist. Eine Poissonzahl im Bereich von 0,4 ist somit kein eindeutiges Kriterium für ein plastisches metallisches Glas. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit anderen Untersuchungen überein, die dieses Kriterium ebenfalls widerlegt haben [98, 100, 198]. Es ist somit nicht so einfach, nur aufgrund der Poissonzahl ν Gläser in Kategorien bezüglich der Plastizität einzuordnen, dies gilt vor allem im Hinblick auf das Mikro-Legieren.

Für das Mikro-Legieren gilt also zusammenfassend, dass kleine Abweichungen vom idealen $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Massivglas eine Auswirkung auf das plastische Verhalten haben und mit dem Mikro-Legieren vergleichbar sind, was auch schon in anderen Untersuchungen angedeutet wurde [13, 125, 134]. Die Zugabe von 1% Cobalt stabilisiert das System zusätzlich. Wohingegen das Zulegieren von nur 0,5% Eisen zu einer wesentlich schlechteren Plastizität führt. Alle übrigen neben der Verformbarkeit gemessenen Parameter ändern sich nicht signifikant.

Deformationseinfluss auf elastische Konstanten : Nicht messbar

Bei den durch Kaltwalzen deformierten $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Proben konnten keine Änderungen des Elastischen-Moduls E , des Scher-Moduls G und der Poissonzahl ν im Verlauf der Deformation bis 50% festgestellt werden. Zu erwarten wäre jedoch eine Änderung aufgrund der großen Verformung gewesen, da andere Parameter wie z.B. die atomare Selbstdiffusion deutliche Änderungen im Verlauf der Deformation erfahren [12]. Die elastischen Konstanten deuten also an, dass es keine Strukturänderung innerhalb der Probe gibt, die diese makroskopisch beeinflussen könnten, oder das Verfahren der Ultraschallmessung ist nicht sensitiv genug. Auch die Dichte, die in E und G mit eingeht, ändert sich bis zur finalen Deformation nicht. Es muss somit vielmehr zu einer Umverteilung des freien Volumens durch die Scherbandbildung kommen.

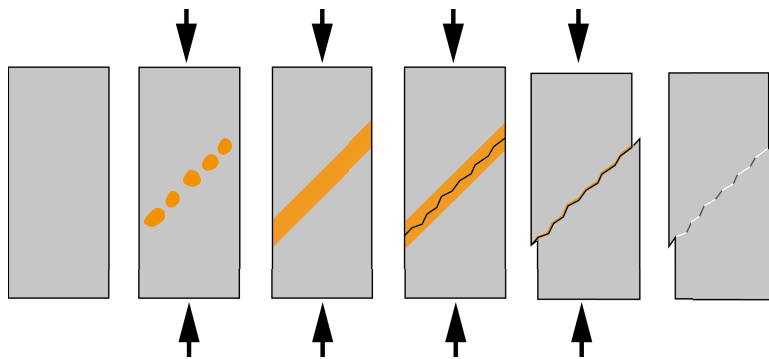


Abbildung 108: Schematische Darstellung der Kompression eines metallischen Massivglases

Das Schema, welches in Abbildung 108 dargestellt ist, versucht, dieses unerwartete Verhalten zu erklären. Es zeigt die Kompression eines metallischen Glases und die damit einhergehende Scherbandbildung. Nachdem eine Spannung, in diesem Fall eine Kompressionsspannung, an die Probe angelegt wurde, kommt es zu einer Aktivierung und/oder Bildung von mehreren Schertransformationszonen (STZs). Diese bilden sich in einem Winkel von circa 45 Grad in Bezug zur Spannungsrichtung und laufen durch

die ganze Probe. Im Verlauf bilden sie eine zusammenhängende Zone, die zu einer sehr lokalen Erweichung und Scherung des Materials führt. Nachdem sich das Scherband gebildet hat und die Spannung so abgebaut wurde, ist die das Scherband umgebende Matrix frei von Spannungen und gleich dem Ausgangszustand. Die Spannung der Schertransformationszonen hat sich im Scherband lokalisiert. Nachdem die Probe deformiert wurde, führt dies zu sehr lokalen Dichteänderungen und somit zu einer Änderung des freien Volumens im Scherband [72, 163, 166]. Wie genau die Scherbandbildung abläuft, ist dabei bis heute nicht geklärt. Es besteht die Möglichkeit, dass sich das Scherband instantan über den gesamten Bereich bildet oder dass es von einem oder beiden Enden durch das metallische Glas propagiert. So könnte es auch zu den kleinen Richtungsänderungen im Verlauf des Scherbandes kommen, die im TEM beobachtet wurden [72, 166]. Die dabei festgestellten Dichteänderungen können durch Eshelby ähnliche Quadrupolfelder beschrieben werden, die periodisch entlang des Scherbandverlaufs zu finden sind [72, 78]. Da jedoch die absolute Dichteänderung des Scherbandes unter einem Prozent liegt, hat diese keinen Einfluss auf die elastischen Konstanten, die gesamte Dichte der Probe und somit das freie Volumen haben sich nicht geändert. Das nach der Deformation entstandene Scherband in Abbildung 108 ist also durch eine alternierende Dichteveriation geprägt, die jedoch absolut, im Hinblick auf die Matrix, vernachlässigt werden kann.

Nach der größten im Experiment eingebrachten Deformation, liegt demnach das anzunehmende Scherbandvolumen bei rund einem Prozent, die mit Ultraschall bestimmten Elastizitätsmoduli weisen jedoch keine spannungsinduzierten Modifikationen auf. Diese Tatsache legt nahe, dass trotz einer Veränderung des spezifischen Volumens ohne Änderung der elastischen Konstanten diese nicht empfindlich gegenüber den lokalen atomaren Konfigurationen sind, sondern die durchschnittliche interatomare Wechselwirkung im gesamten Volumen wiedergegeben wird. Zieht man noch neueste Untersuchungen in Betracht, die davon ausgehen, dass es langreichweitige weiche Zonen um das Scherband herum gibt, die einige hundert Mikrometer groß sind, so müsste es bei einer Deformation von 50% keine unberührte Matrix mehr geben und sich dies auf das Experiment auswirken [128, 172, 173]. Dies wird noch dadurch bekräftigt, dass Maaß et al. durch Nanoindentermessungen zeigen konnten, dass das E-Modul in diesen weichen Zonen merklich um 6-8% abnimmt [128]. Vor allem aufgrund der hohen Scherbanddichte, sollte eine solche Änderung mit Ultraschallmessungen eigentlich messbar sein.

Die in den Experimenten an $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ gewonnenen Erkenntnisse können durch Simulationsdaten der Arbeitsgruppe von Professor Horbach (Universität Düsseldorf) untermauert werden. Die Molekulardynamik-Simulation (MD) an einer $\text{Ni}_{80}\text{Pd}_{20}$ Matrix ist in Abbildung 137 dargestellt, die Simulationsbox besteht dabei aus 38400 Atomen und es wurden 50 unabhängige Durchläufe gemacht. Das genutzte zweikomponentige metallische Glas lässt sich gut mit $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ vergleichen. Bei den Simulationen wurde ein ähnliches Protokoll wie bei den Experimenten angewandt. Die Proben wurden erst bis 50% geschert und nach dem Entlasten wurden die elastischen Konstanten bestimmt. So entsteht in der Simulationsbox ein großes Scherband, das durch die gesamte Probe verläuft, die umgebende nicht gescherte Matrix ist dabei spannungsfrei. Betrachtet man das gesamte Volumen der Proben, so ist im Fall der Simulation der Anteil vom

Scherband im Vergleich zur Matrix natürlich viel größer und die Längenskala ist deutlich kleiner. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Simulation im Vergleich zum Experiment dargestellt. Als Fehler für die Simulationsdaten wurde dabei der statistische Fehler angenommen, bei den Experimenten ist es die Fehlerfortpflanzung. Für die Experimente wurden zum Vergleich die Ergebnisse bei einer Deformation von 50% gewählt.

Elastische Konstanten	Undeformiertes Glas		Deformiertes Glas	
	Sim. [GPa]	Exp. [GPa]	Sim. [GPa]	Exp. [GPa]
E	$104,7 \pm 2,5$	101 ± 2	$99,2 \pm 2,8$	100 ± 2
G	$37,3 \pm 0,9$	$36,1 \pm 0,7$	$35,2 \pm 1,1$	$35,5 \pm 0,7$
ν	$0,402 \pm 0,002$	$0,404 \pm 0,003$	$0,408 \pm 0,002$	$0,403 \pm 0,003$

Tabelle 18: Einfluss der Deformation (50%) auf die elastischen Konstanten im Experiment und in der Simulation

Experiment und MD-Simulation stimmen in den Ergebnissen sehr gut überein. Auch bei den MD-Simulationen hat die Deformation keinen signifikanten Einfluss auf die elastischen Konstanten. Das Elastizitätsmodul E , Schermodul G und die Poissonzahl ν liegen nahezu im Bereich der Fehler, wobei diese nur dem statistischen Fehler entsprechen. Zumal lagen bei einer wesentlich kleineren Simulationsbox (1200 Atome) mit mehr Durchläufen (600) alle elastischen Konstanten vor und nach der Deformation im Bereich des Fehlers. Der große Anteil des Scherbandes am Gesamtvolumen im Vergleich zum Experiment führt auch nicht zu den erwarteten Änderungen, bei einem Einfluss der Verformung hätten diese deutlich größer ausfallen müssen. Die Simulationen bestätigen damit, dass sogar, im sehr lokalen mikroskopischen Bereich des Scherbandes, lokale atomare Konfigurationsänderungen keinen signifikanten Einfluss auf die elastischen Konstanten haben. Diese Erkenntnis steht im Einklang mit der zuvor gemachten Beobachtung, dass die Poissonzahl ν nicht mit einem duktilen oder spröden Verhalten in Zusammenhang steht.

Zusammenfassend hat also die Verformung eines metallischen Glases keinen messbaren Einfluss auf die makroskopischen und mikroskopischen elastischen Konstanten. Dies zeigt, dass die Rolle dieser Eigenschaften für das Verständnis der nichtlinearen Reaktion eines amorphen Metalls auf eine mechanische Belastung in neueren Studien überschätzt wurde [58].

Für zukünftige Messungen wäre es sehr interessant, sich die deformierten PdNiPFe Proben mit dem TEM genauer anzuschauen. So kann festgestellt werden, ob das Mikrolegieren einen Einfluss auf den Abstand zwischen den einzelnen Quadrupolfeldern hat. Im Vergleich zu PdNiP/PdNiPCo ist PdNiPFe deutlich spröder und könnte die Annahme bestätigen, dass ein weniger stabiles metallisches Glas eine größere Korrelationslänge zwischen den Quadrupolfeldern aufweist [72].

α/β -Relaxation : Trennung der Prozesse möglich

Zur Untersuchung des bis heute nicht vollständig verstandenen Relaxationsprozesses in metallischen Gläsern wurden Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bei niedrigen Temperaturen unterhalb

von T_g ausgelagert [21, 135, 215]. Der Relaxationsprozess besteht dabei aus der α -Relaxation und der β -Relaxation. Bei allen drei Legierungen PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe konnte so die Umkehr der β -Relaxation und deren Abhängigkeit von der Auslagerung im DSC sichtbar gemacht werden. Nach relativ kurzen Relaxationszeiten bzw. niedrigen Relaxationstemperaturen ist diese Umkehr der β -Relaxation nicht mehr vom Glasübergang zu trennen und kann nicht aufgelöst werden. Daher wurde das Verhalten der β -Relaxation für Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bisher nicht so genau wie in dieser Arbeit untersucht [21, 135].

Durch die Auslagerung bei niedrigen Temperaturen ist eine Trennung der beiden Relaxationsprozesse möglich. Ab einer Auslagerungstemperatur von 125°C kommt es zu einer Veränderung des DSC-Signals und so zu einem Einfluss auf die α/β -Relaxation mit einer einhergehenden Vernichtung von freiem Volumen. Die nicht reversible α -Relaxation ist dann ab einer Auslagerungstemperatur von 200°C in größten Teilen abgeschlossen, und ab ungefähr 225°C hat das endotherme Signal der Umkehr der β -Relaxation einen positiven Beitrag im korrigierten DSC-Signal. Eine Verknüpfung mit 3-Punkt-Biegeversuchen konnte zeigen, dass es genau im Bereich dieser Auslagerungstemperatur zu einem sprunghaften Verlust der Plastizität kommt. Die β -Relaxation konnte also nach meinem Wissen zum ersten Mal mit der Plastizität eines amorphen Metalls durch experimentelle Messungen verknüpft werden. Dies bestätigt die Annahme von anderen Untersuchungen, die die β -Relaxation z.B. durch die vergleichbare Größe der Aktivierungsenergie dieser mit der Potentialenergiebarriere der STZ, mit der Plastizität verknüpft haben [105, 215]. Diese sehr kleinen lokalen Umstrukturierungen der Atome (in einem "festen Käfig") durch die β -Relaxation haben demnach im Vergleich zu den Clusterbewegungen der α -Relaxation einen großen Einfluss auf das mechanische Verhalten der metallischen Gläser. Dadurch hat auch ein großer Teil des freien Volumens keinen direkten Einfluss auf die Plastizität. Dies stützt auch die schon zuvor geäußerte Annahme, dass nicht das gesamte freie Volumen, sondern die Verteilung dessen einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. So kann es auch sein, dass bei vergleichbarem freiem Volumen im "as-cast" Zustand PdNiPFe viel spröder ist. Das Eisen könnte einen Einfluss auf die lokale Atomstruktur haben und somit einen vergleichbaren Effekt wie die β -Relaxation zeigen.

Abschließend kann somit festgestellt werden, dass die Veränderung der Struktur eines metallischen Glases in einem Bereich kleiner als ein Atomabstand wohl einen größeren Einfluss auf die Plastizität hat als eine globale Umordnung der Atome. Da die α - und die β -Relaxation immer noch Untersuchungsgrundlage vieler Arbeiten sind und die Prozesse nicht vollständig physikalisch erklärt werden können, kann vielleicht in Zukunft mit der erreichten besseren Trennung der Relaxationsprozesse in dieser Arbeit die Relaxation besser verstanden werden.

Kryogene Verjüngung : Keine Verbesserungen

Neben dem Mikro-Legieren wurde auch versucht, die Plastizität von Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ durch kryogenes Verjüngen zu vergrößern [61, 63, 90]. Es konnte jedoch keine Verbesserung durch kryogenes Zyklieren festgestellt werden, es hatte keinen messbaren Einfluss auf PdNiP. Sowohl die DSC-Messungen als auch die 3-Punkt-Biegeversuche wiesen keine Abweichungen zur gemessenen unbehandelten Referenz auf. Um den Effekt

des kryogenen Verjüngens zu verbessern, wurden ausgelagerte Proben verwendet, so konnten auch herstellungsbedingte Schwankungen der "as-cast"-Proben ausgeschlossen werden (vgl. [125]). Es wurden zwei teilrelaxierte Zustände untersucht, da eine "vollständige" Relaxation den Effekt der kryogenen Verjüngung zerstört [90]. Der Bereich der α -Relaxation und der β -Relaxation wurde durch die kryogene Verjüngung jedoch überhaupt nicht beeinflusst. Bei allen Zyklen und Messungen war dieser identisch zur Referenzprobe, das freie Volumen wurde somit nicht vergrößert. Ketov et al. konnten bei einem Lanthan basierten Glas eine Vergrößerung des freien Volumens im DSC messen. Diese ist jedoch abhängig von der Zyklenanzahl und nimmt nach einer gewissen Anzahl von Zyklen wieder ab. Bei den gezeigten Verbesserungen der Plastizität ist der Trend hingegen linear und nimmt mit der Zyklenanzahl immer weiter zu. Darüber hinaus wurde für diese Deformationsversuche mit ZrCuFeAl ein völlig anderes Massivglas verwendet. Für die gleiche Legierung konnten Ketov et al. erstaunlicherweise keine beide Methoden verknüpfende Messungen darbieten. Guo et al. konnten 2018 sowohl eine Verbesserung der Plastizität als auch eine Vergrößerung des freien Volumens im DSC für $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ messen, aber es wurden in diesem Fall nur explizit 30 Zyklen untersucht und keine Abhängigkeit [63]. Im Gegensatz dazu untersuchten Grell et al. die zyklische Abhängigkeit für $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Al_{10}Ni_{14,6}Ti_5$ (Vitreylo 105), jedoch wiederum nur im Deformationsversuch. Sie konnten wie Ketov einen linearen Zusammenhang feststellen, die Verbesserung der absoluten Plastizität lag jedoch nur bei rund einem Prozent, knapp außerhalb des Messfehlers [61].

Fasst man diese wenigen vorhandenen Untersuchungen zusammen, so gibt es keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen den DSC-Messungen und den Deformationsversuchen, was sehr unerwartet ist. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es, wie auch schon vorher bekannt, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem freien Volumen, das über DSC-Messungen bestimmt wird, und der Plastizität gibt, wenn man eine spezielle Legierung betrachtet [98, 99]. Bei den Untersuchungen von Ketov wirkt es so, als ob er für jede untersuchte Messmethode das passende metallische Glas gewählt hätte [90]. Der lineare Anstieg bei der Plastizität stimmt nicht mit dem Peak bei der Verbesserung des freien Volumens überein. In Anbetracht der Plastizität scheint der Prozess additiver Natur zu sein, je mehr Zyklen desto größer die Plastizität. Ob dies in eine Sättigung läuft, ist nicht geklärt. Im Fall des freien Volumens scheint es erst eine vielleicht durch Spannungen induzierte Vergrößerung zu geben, diese verschwindet aber nach weiteren Zyklen wieder. Vielleicht sind die Spannungen dann zu groß und werden durch größere Entspannungen wieder abgebaut, die freies Volumen vernichten. Im Großen und Ganzen scheint dieser Prozess aber noch nicht hinreichend verstanden zu sein und es gibt gravierende Unterschiede zwischen den einzelnen metallischen Gläsern. Vergleicht man alle Gläser, die bis jetzt eine Verbesserung durch das kryogene Verjüngen zeigten, so sind dies ausnahmslos schlechtere Glasbildner im Vergleich zu PdNiP [85, 111, 143]. PdNiP ist im Vergleich zu ihnen wesentlich stabiler und lässt sich mit kleineren kritischen Abkühlraten herstellen, was ein Schlüssel für das Gelingen der kryogenen Verjüngung sein könnte. Betrachtet man diesbezüglich noch einmal die maximale Anzahl von Zyklen, so äußerte Professor Greer in einem Gespräch (RQ-Konferenz 2017 in Leoben; Österreich), dass sie bei einem Pt-basierten Massivglas mehrere hundert Zyklen gebraucht hätten, um einen kleinen Effekt zu

sehen, weitere Untersuchungen ständen aber noch aus. Dieses Massivglas ist wie PdNiP ein sehr stabiles mit guter Glasbildungseigenschaft [169]. Bis heute gibt es jedoch diesbezüglich keine Veröffentlichung. So viele Zyklen sind für eine Anwendung jedoch auch eher unpraktikabel. Zudem sollte sich die Plastizität nach Ketov et al. linear verbessern, dies ist eindeutig nicht der Fall [90]. Zuletzt ist noch anzumerken, dass der von Ketov et al. mit dem DSC bestimmte Energiegewinn unerwartet hoch war und in Bereichen liegt, die sonst nur durch große plastische Verformungen erreicht werden konnten [90, 132]. Dieser Energiegewinn ist sogar höher als die eigentliche mechanische Energie, die beim kryogenen Zyklieren im Material gespeichert wird. Professor Greer erklärt dies dadurch, dass das metallische Glas während der einzelnen Zyklen der Umgebung zusätzlich Energie entzieht und so die Umgebungstemperatur noch weiter abgekühlt wird (ISMANAM-Konferenz 2017 in San Sebastian; Spanien).

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass für Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ die kryogene Verjüngung bis zu 40 Zyklen keinen Effekt hat.

Kritische fiktive Temperatur : Unausgereiftes Konzept

In dieser Arbeit wurde erstmals die kritische fiktive Temperatur T_{fc} für PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe bestimmt. Dabei weisen alle PdNiP-basierten Massivgläser eine sehr niedrige kritische fiktive Temperatur auf und lassen sich dem Typ II zuordnen. Dieses von Kumar et al. entwickelte Konzept mag im Vergleich zu anderen metallischen Massivgläsern sinnvoll sein, da auch ein niedriger Wert für PdNiP aufgrund der guten Stabilität erwartet und letztendlich gefunden wurde [99]. Jedoch ist es für die unterschiedlichen PdNiP-basierten Gläser nicht praktikabel. Im Bereich der Ungenauigkeit gibt es keine relevanten Unterschiede bei den berechneten kritischen fiktiven Temperaturen. Aufgrund der großen Unterschiede der "as-cast"-Zustände zwischen PdNiPFe und PdNiP/Co müsste bzw. sollte dies zu einem anderen Ergebnis führen. Der "as-cast"-Zustand hat keinen entscheidenden Einfluss auf den berechneten Wert. Wider der Erwartungen hat das spröde PdNiPFe die kleinste normierte kritische fiktive Temperatur, obwohl die 3-Punkt-Biegeversuche eher dargelegt haben, dass die PdNiP-Grundlegierung thermisch am stabilsten ist. Zudem wird von Kumar keinerlei Fehler der Messung angegeben, dies könnte auch an einem Einfluss der Dicke der Proben liegen, welcher absolut bei rund 10 Kelvin liegt. Kumar hat z.B. nur Proben im Bereich von 0,3 und 0,8 mm vermessen und das ausschließlich für das Zirkon basierte Massivglas. Der Unterschied von 10 Kelvin, den er dabei feststellte, wurde außerdem als irrelevant eingestuft. Die fiktiven Temperaturen T_f wurden zudem bei Kumar nicht so akkurat wie in dieser Arbeit bestimmt, sie wurden lediglich durch Auslagerung bei den fiktiven Temperaturen T_f eingestellt, ohne den Abschreckprozess zu berücksichtigen. Bezüglich der genauen Bestimmung von T_g macht Kumar ebenfalls keine spezifischen Angaben (vgl. Kapitel 1.2 zur Bestimmung von T_g) [99]. Zumal gibt es außer den Messungen von Kumar et al. und denen in dieser Arbeit keine weiteren Messungen zur kritischen fiktiven Temperatur an anderen metallischen Gläsern. Dies spricht für ein nicht unbedingt akzeptiertes Konzept, was auch an dem aufwendigen Prozess liegen kann.

Abschließend kann festgestellt werden, dass das Konzept der kritischen fiktiven Temperatur unausgereift und unpraktikabel ist und sich nicht sicher auf metallische

Gläser mit vergleichbarer Zusammensetzung anwenden lässt. Vor allem gegenüber Mikro-Legieren ist das Konzept nicht hinreichend präzise. Vielleicht lassen sich vollkommen unterschiedliche metallische Gläser untereinander vergleichen, jedoch reichen die bis jetzt nur vier verschiedenen untersuchten Gläser nicht aus, um eine aussagekräftige Prognose zu machen. Das Konzept mag jedoch sinnvoll sein, um die Gläser in die zwei unterschiedlichen Klassen Typ I und Typ II einzuordnen, mehr jedoch nicht. Nur die absoluten Werte der kritischen fiktiven Temperatur haben wenig bis keine Aussagekraft über eine Legierung und können nicht zu einem direkten Vergleich mit anderen metallischen Gläsern genutzt werden. Mit der normierten kritischen fiktiven Temperatur lässt sich nicht, wie von Kumar et al. behauptet, das mechanische Verhalten bei Raumtemperatur vorhersagen [99].

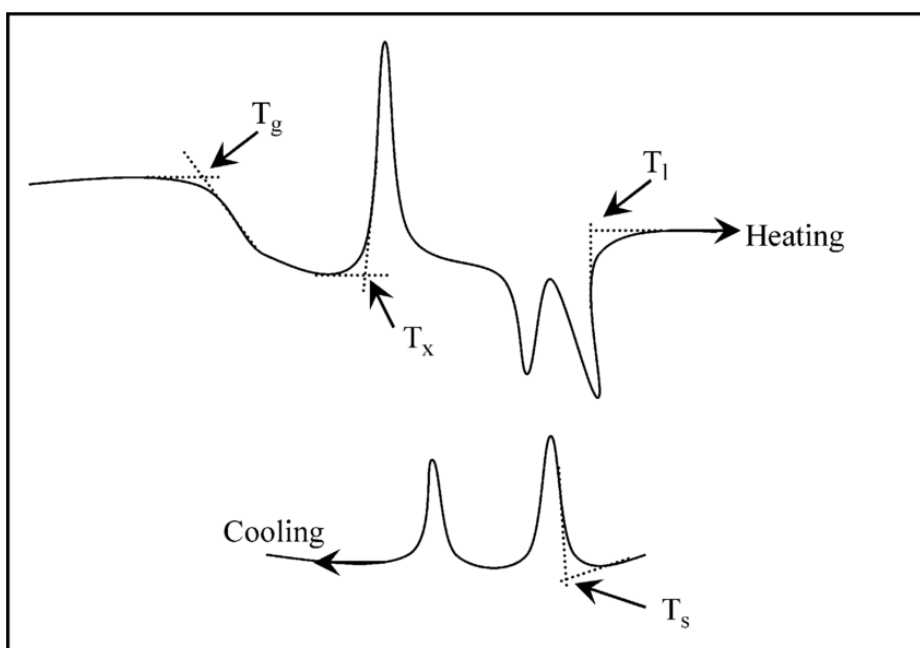


Abbildung 110: Typische DSC-Kurven, die die Definitionen der Parameter zur Abschätzung von R_c zeigen [124]

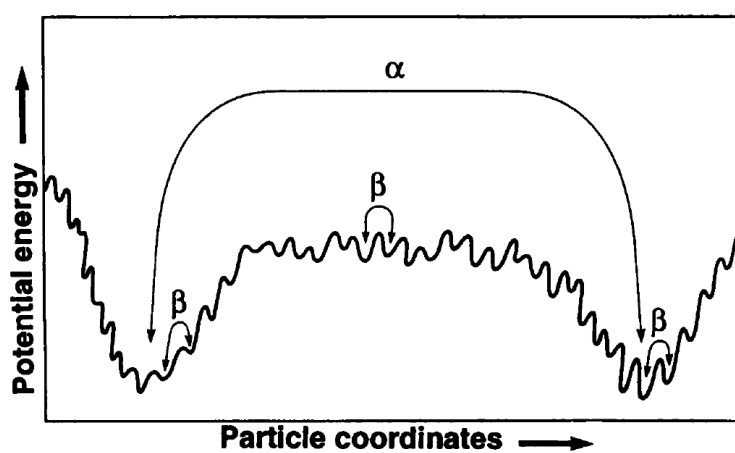


Abbildung 111: Potentiallandschaft zur Verdeutlichung der α - und β -Relaxation [179]

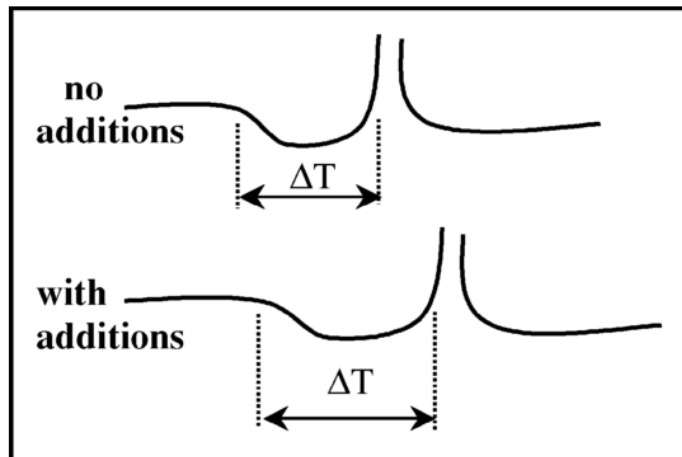


Abbildung 112: Schematischer Plot, der den Einfluss von Mikro-Legieren auf eine DSC-Messung verdeutlicht [122]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 1
<i>Altmaterial</i> [mg]		0
m_{Pd} [mg]	2239,18	2239,22
Δm_{Pd} [mg]		0,040
Δm_{Pd} [%]		0,002
m_{Ni2P} [mg]	1560,82	1560,78
Δm_{Ni2P} [mg]		-0,040
Δm_{Ni2P} [%]		-0,003

Tabelle 19: Eingewogene Massen von Ni₂P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert (1mm dick 30mm lang)[PdNiP P1]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 2
<i>Altmaterial</i> [mg]		1101,21
m_{Pd} [mg]	1590,28	1590,32
Δm_{Pd} [mg]		0,040
Δm_{Pd} [%]		0,003
m_{Ni2P} [mg]	1108,50	1142,60
Δm_{Ni2P} [mg]		34,100
Δm_{Ni2P} [%]		3,085

Tabelle 20: Eingewogene Massen von Ni₂P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes Altmaterial von Probe PdNiP P1 (1mm dick 30mm lang)[PdNiP P2]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 3
<i>Altmaterial</i> [mg]		3829,16

Tabelle 21: Eingewogene Masse von PdNiP-Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiP P3]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 5
<i>Altmaterial</i> [mg]		3142,48
m_{Pd} [mg]	387,45	387,48
Δm_{Pd} [mg]		0,030
Δm_{Pd} [%]		0,008
m_{Ni2P} [mg]	270,07	274,48
Δm_{Ni2P} [mg]		4,410
Δm_{Ni2P} [%]		1,633

Tabelle 22: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiP P5]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 6
<i>Altmaterial</i> [mg]		1350,47
m_{Pd} [mg]	1443,40	1443,49
Δm_{Pd} [mg]		-0,090
Δm_{Pd} [%]		0,006
m_{Ni2P} [mg]	1006,13	1021,27
Δm_{Ni2P} [mg]		15,140
Δm_{Ni2P} [%]		1,505

Tabelle 23: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiP P6]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 7
<i>Altmaterial</i> [mg]		1194,36
m_{Pd} [mg]	3421,01	3421,11
Δm_{Pd} [mg]		-0,095
Δm_{Pd} [%]		0,003
m_{Ni2P} [mg]	2384,63	2391,24
Δm_{Ni2P} [mg]		6,615
Δm_{Ni2P} [%]		0,277

Tabelle 24: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (2mm dick 30mm lang)[PdNiP P7]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 8
<i>Altmaterial</i> [mg]		2535,15
m_{Pd} [mg]	745,32	745,37
Δm_{Pd} [mg]		-0,048
Δm_{Pd} [%]		0,006
m_{Ni2P} [mg]	519,53	520,88
Δm_{Ni2P} [mg]		1,352
Δm_{Ni2P} [%]		0,260

Tabelle 25: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiP P8]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 9
<i>Altmaterial</i> [mg]		1197,1
m_{Pd} [mg]	3419,40	3419,39
Δm_{Pd} [mg]		0,010
Δm_{Pd} [%]		0,001
m_{Ni2P} [mg]	2383,50	2383,63
Δm_{Ni2P} [mg]		0,130
Δm_{Ni2P} [%]		0,005

Tabelle 26: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (2mm dick 30mm lang)[PdNiP P9]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 10
<i>Altmaterial</i> [mg]		0
m_{Pd} [mg]	6481,83	6481,88
Δm_{Pd} [mg]		-0,050
Δm_{Pd} [%]		0,001
m_{Ni2P} [mg]	4518,17	4518,15
Δm_{Ni2P} [mg]		-0,020
Δm_{Ni2P} [%]		0,001

Tabelle 27: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (2mm dick 40mm lang)[PdNiP P10]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 11
<i>Altmaterial</i> [mg]		3482,79
m_{Pd} [mg]	4429,57	4429,60
Δm_{Pd} [mg]		-0,030
Δm_{Pd} [%]		0,001
m_{Ni2P} [mg]	3087,64	3087,73
Δm_{Ni2P} [mg]		0,090
Δm_{Ni2P} [%]		0,003

Tabelle 28: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (2mm dick 40mm lang)[PdNiP P11]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 12
<i>Altmaterial</i> [mg]		1625,38
m_{Pd} [mg]	2283,15	2283,22
Δm_{Pd} [mg]		-0,070
Δm_{Pd} [%]		0,003
m_{Ni2P} [mg]	1591,47	1591,51
Δm_{Ni2P} [mg]		0,040
Δm_{Ni2P} [%]		0,003

Tabelle 29: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 40mm lang)[PdNiP P12]

	Sollwert	PdNiP Probe Nr. 14
<i>Altmaterial</i> [mg]		2245,56
m_{Pd} [mg]	1917,70	1917,69
Δm_{Pd} [mg]		0,010
Δm_{Pd} [%]		-0,001
m_{Ni2P} [mg]	1336,74	1336,72
Δm_{Ni2P} [mg]		-0,020
Δm_{Ni2P} [%]		-0,001

Tabelle 30: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 40mm lang)[PdNiP P14]

	Sollwert	PdNiP rund Probe Nr. 1
<i>Altmaterial</i> [mg]		2612,13

Tabelle 31: Eingewogene Masse von PdNiP-Altmaterial (3mm Durchmesser 30mm lang)[PdNiP Pr1]

	Sollwert	PdNiP rund Probe Nr. 2
<i>Altmaterial</i> [mg]		1505,77
m_{Pd} [mg]	585,86	585,85
Δm_{Pd} [mg]		0,010
Δm_{Pd} [%]		0,002
m_{Ni2P} [mg]	408,37	414,40
Δm_{Ni2P} [mg]		6,030
Δm_{Ni2P} [%]		1,477

Tabelle 32: Eingewogene Massen von Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (3mm Durchmesser 30mm lang)[PdNiP Pr2]

	Sollwert	PdNiP rund Probe Nr. 3
<i>Altmaterial</i> [mg]		2512,23

Tabelle 33: Eingewogene Masse von PdNiP-Altmaterial (3mm Durchmesser 30mm lang)[PdNiP Pr3]

	Sollwert	PdNiPCo Probe Nr. 1
<i>PdNiP – Alt.</i> [mg]		249,96
m_{Pd} [mg]	2069,49	2069,58
Δm_{Pd} [mg]		0,090
Δm_{Pd} [%]		0,004
m_{Ni2P} [mg]	1442,54	1464,31
Δm_{Ni2P} [mg]		21,770
Δm_{Ni2P} [%]		1,509
m_{Co} [mg]	38,00	38,02
Δm_{Co} [mg]		0,020
Δm_{Co} [%]		0,052

Tabelle 34: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiPCo P1]

	Sollwert	PdNiPCo Probe Nr. 2
$PdNiP - Alt.$ [mg]		254,58
m_{Pd} [mg]	2066,77	2066,75
Δm_{Pd} [mg]		0,020
Δm_{Pd} [%]		0,001
m_{Ni2P} [mg]	1440,65	1465,25
Δm_{Ni2P} [mg]		24,600
Δm_{Ni2P} [%]		1,707
m_{Co} [mg]	38,00	38,14
Δm_{Co} [mg]		0,140
Δm_{Co} [%]		0,368

Tabelle 35: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiPCo P2]

	Sollwert	PdNiPCo Probe Nr. 3
$PdNiP - Alt.$ [mg]		3511,31
m_{Co} [mg]	35,11	35,22
Δm_{Co} [mg]		0,110
Δm_{Co} [%]		0,313

Tabelle 36: Eingewogene Masse von Co mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiPCo P3]

	Sollwert	PdNiPCo Probe Nr. 4
$PdNiPCo - Alt.$ [mg]		3549,37

Tabelle 37: Eingewogene Masse von Resten der PdNiPCo Proben 1, 2 und 3 (1mm dick 30mm lang)[PdNiPCo P4]

	Sollwert	PdNiPCo Probe Nr. 5
$PdNiP - Alt.$ [mg]		3271,09
m_{Pd} [mg]	989,31	989,26
Δm_{Pd} [mg]		0,050
Δm_{Pd} [%]		-0,005
m_{Ni2P} [mg]	689,60	689,49
Δm_{Ni2P} [mg]		-0,110
Δm_{Ni2P} [%]		-0,016
m_{Co} [mg]	50,00	50,11
Δm_{Co} [mg]		0,11
Δm_{Co} [%]		0,22

Tabelle 38: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 40mm lang)[PdNiPCo P5]

	Sollwert	PdNiPCo Probe Nr. 6
$PdNiP - Alt.$ [mg]		752,28
m_{Pd} [mg]	1773,50	1773,58
Δm_{Pd} [mg]		-0,081
Δm_{Pd} [%]		-0,005
m_{Ni2P} [mg]	1236,22	1236,43
Δm_{Ni2P} [mg]		0,209
Δm_{Ni2P} [%]		0,017
m_{Co} [mg]	38,00	38,04
Δm_{Co} [mg]		0,04
Δm_{Co} [%]		0,11

Tabelle 39: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiPCo P6]

	Sollwert	PdNiPCo Probe Nr. 7
$PdNiP - Alt$ [mg]		896,91
m_{Pd} [mg]	2504,99	2505,09
Δm_{Pd} [mg]		-0,100
Δm_{Pd} [%]		0,004
m_{Ni2P} [mg]	1746,10	1746,28
Δm_{Ni2P} [mg]		0,180
Δm_{Ni2P} [%]		0,010
m_{Co} [mg]	52,00	52,02
Δm_{Co} [mg]		0,02
Δm_{Co} [%]		0,04

Tabelle 40: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 40mm lang)[PdNiPCo P7]

	Sollwert	PdNiPCo rund Probe Nr. 1
$PdNiP - Alt$ [mg]		123,25
m_{Pd} [mg]	1385,79	1385,84
Δm_{Pd} [mg]		0,050
Δm_{Pd} [%]		0,004
m_{Ni2P} [mg]	965,96	980,74
Δm_{Ni2P} [mg]		14,780
Δm_{Ni2P} [%]		1,530
m_{Co} [mg]	25,00	25,08
Δm_{Co} [mg]		0,080
Δm_{Co} [%]		0,320

Tabelle 41: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (3mm Durchmesser 30mm lang)[PdNiPCo Pr1]

	Sollwert	PdNiPCo Probe rund Nr. 3
$PdNiPCo - Alt$ [mg]		2432,56

Tabelle 42: Eingewogene Massen von Resten der PdNiPCo Probe Nr.4) (3mm Durchmesser 30mm lang)[PdNiPCo Pr3]

	Sollwert	PdNiPCo 4% Probe Nr. 1
<i>PdNiP – Alt.</i>		765,2
m_{Pd} [mg]	1698,71	1698,66
Δm_{Pd} [mg]		0,050
Δm_{Pd} [%]		0,003
m_{Ni2P} [mg]	1184,09	1202,07
Δm_{Ni2P} [mg]		17,980
Δm_{Ni2P} [%]		1,518
m_{Co} [mg]	152,00	152,70
Δm_{Co} [mg]		0,7
Δm_{Co} [%]		0,46

Tabelle 43: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiPCo 4% P1]

	Sollwert	PdNiPCo 4% Probe Nr. 2
<i>PdNiPCo4%–Alt</i> [mg]		3639,96

Tabelle 44: Eingewogene Massen von Resten der PdNiPCo 4 % Probe Nr.1 und der PdNiPCo 4 % rund Probe Nr.1[PdNiPCo 4% P2]

	Sollwert	PdNiPCo 4% Probe rund Nr. 1
<i>PdNiP – Alt.</i>		432,22
m_{Pd} [mg]	1159,53	1159,57
Δm_{Pd} [mg]		-0,040
Δm_{Pd} [%]		-0,003
m_{Ni2P} [mg]	808,25	820,37
Δm_{Ni2P} [mg]		12,120
Δm_{Ni2P} [%]		1,500
m_{Co} [mg]	100,00	100,10
Δm_{Co} [mg]		0,1
Δm_{Co} [%]		0,10

Tabelle 45: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (3mm Durchmesser 30mm lang)[PdNiPCo 4% Pr1]

	Sollwert	PdNiPCo 0,5 % Probe Nr. 1
<i>PdNiP – Alt.</i> [mg]		851,22
<i>PdNiPCo – Alt.</i> [mg]		487,77
m_{Pd} [mg]	1088,62	1088,60
Δm_{Pd} [mg]		0,020
Δm_{Pd} [%]		0,002
m_{Ni2P} [mg]	758,83	771,23
Δm_{Ni2P} [mg]		12,400
Δm_{Ni2P} [%]		1,634
m_{Co} [mg]	13,56	13,68
Δm_{Co} [mg]		0,12
Δm_{Co} [%]		0,88

Tabelle 46: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiPCo 0,5% P1]

	Sollwert	PdNiPCo 0,5 % Probe Nr.2
<i>PdNiPCo0,5%–Alt.</i> [mg]		3807,13

Tabelle 47: Eingewogene Massen von Resten der PdNiPCo 0,5 % Probe Nr.1 und der runden PdNiPCo 0,5 % Probe Nr.1(1mm dick 30mm lang)[PdNiPCo 0,5% P2]

	Sollwert	PdNiPCo 0,5% rund Probe Nr. 1
<i>PdNiP – Alt.</i> [mg]		959,02
m_{Pd} [mg]	900,67	900,61
Δm_{Pd} [mg]		0,060
Δm_{Pd} [%]		0,007
m_{Ni2P} [mg]	627,81	635,10
Δm_{Ni2P} [mg]		7,290
Δm_{Ni2P} [%]		1,161
m_{Co} [mg]	12,50	12,65
Δm_{Co} [mg]		0,15
Δm_{Co} [%]		1,20

Tabelle 48: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (3mm Durchmesser 30mm lang)[PdNiPCo 0,5% Pr1]

	Sollwert	PdNiPCo 0,25% Probe Nr. 1
$PdNiP - Alt.$ [mg]		607,6
m_{Pd} [mg]	1875,55	1875,63
Δm_{Pd} [mg]		0,080
Δm_{Pd} [%]		0,004
m_{Ni2P} [mg]	1307,35	1327,86
Δm_{Ni2P} [mg]		20,510
Δm_{Ni2P} [%]		1,569
m_{Co} [mg]	9,50	9,61
Δm_{Co} [mg]		0,11
Δm_{Co} [%]		1,16

Tabelle 49: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiPCo 0,25% P1]

	Sollwert	PdNiPCo 0,2% rund Probe Nr. 1
$PdNiP - Alt.$ [mg]		186,21
m_{Pd} [mg]	1360,48	1360,44
Δm_{Pd} [mg]		0,040
Δm_{Pd} [%]		0,003
m_{Ni2P} [mg]	948,32	962,30
Δm_{Ni2P} [mg]		13,980
Δm_{Ni2P} [%]		1,474
m_{Co} [mg]	4,99	5,06
Δm_{Co} [mg]		0,07
Δm_{Co} [%]		1,40

Tabelle 50: Eingewogene Massen von Co, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (3mm Durchmesser 30mm lang)[PdNiPCo 0,2% Pr1]

	Sollwert	PdNiPFe Probe Nr. 2
$PdNiPFe - Alt$ [mg]		3801,05

Tabelle 51: Eingewogene Massen von Resten der PdNiPFe Probe Nr.1 und der runden PdNiPFe Probe Nr.1 (1mm dick 30mm lang)[PdNiPFe P2]

	Sollwert	PdNiPFe Probe Nr. 3
$PdNiP - Alt$ [mg]		401,23
m_{Pd} [mg]	1991,55	1991,49
Δm_{Pd} [mg]		0,060
Δm_{Pd} [%]		0,003
m_{Ni2P} [mg]	1388,22	1388,19
Δm_{Ni2P} [mg]		-0,030
Δm_{Ni2P} [%]		-0,002
m_{Fe} [mg]	19,00	19,08
Δm_{Fe} [mg]		0,08
Δm_{Fe} [%]		0,42

Tabelle 52: Eingewogene Massen von Fe, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (1mm dick 30mm lang)[PdNiPFe P3]

	Sollwert	PdNiPFe Probe Nr. 4
$PdNiPFe - Alt$ [mg]		1419,85
m_{Pd} [mg]	5616,95	5616,97
Δm_{Pd} [mg]		-0,020
Δm_{Pd} [%]		0,001
m_{Ni2P} [mg]	3915,30	3915,64
Δm_{Ni2P} [mg] 0,340		
Δm_{Ni2P} [%] 0,009		
m_{Fe} [mg]	47,90	47,93
Δm_{Fe} [mg]		0,03
Δm_{Fe} [%]		0,06

Tabelle 53: Eingewogene Massen von Fe, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiPFe Altmaterial (2mm dick 40mm lang)[PdNiPFe P4]

	Sollwert	PdNiPFe Probe Nr. 5
$PdNiPFe - Alt$ [mg]		6339,42
m_{Pd} [mg]	2732,55	2732,59
Δm_{Pd} [mg]		-0,040
Δm_{Pd} [%]		0,001
m_{Ni2P} [mg]	1904,73	1904,63
Δm_{Ni2P} [mg]		-0,100
Δm_{Ni2P} [%]		-0,005
m_{Fe} [mg]	23,30	23,28
Δm_{Fe} [mg]		-0,02
Δm_{Fe} [%]		-0,09

Tabelle 54: Eingewogene Massen von Fe, Ni2P und Pd mit Abweichungen zum Sollwert und genutztes PdNiPFe Altmaterial (2mm dick 40mm lang)[PdNiPFe P5]

	Sollwert	PdNiPCo 0,2% rund Probe Nr. 1
$PdNiP - Alt.$ [mg]		2492,76
m_{Co} [mg]	12,46	12,52
Δm_{Co} [mg]		0,06
Δm_{Co} [%]		0,48

Tabelle 55: Eingewogene Masse von Fe mit Abweichung zum Sollwert und genutztes PdNiP Altmaterial (3mm Durchmesser 30mm lang)[PdNiPFe Pr1]

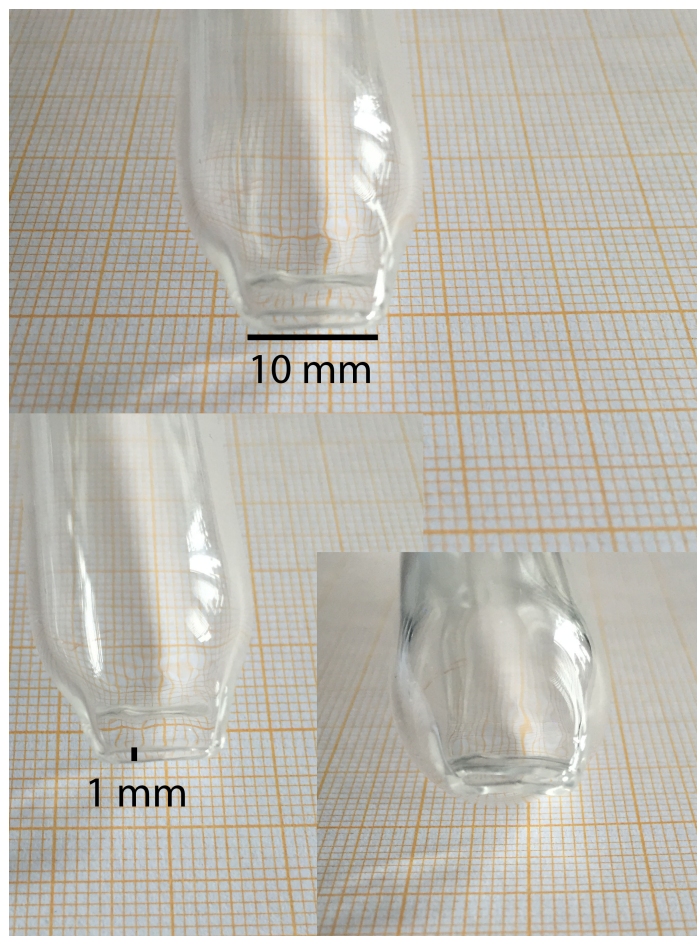
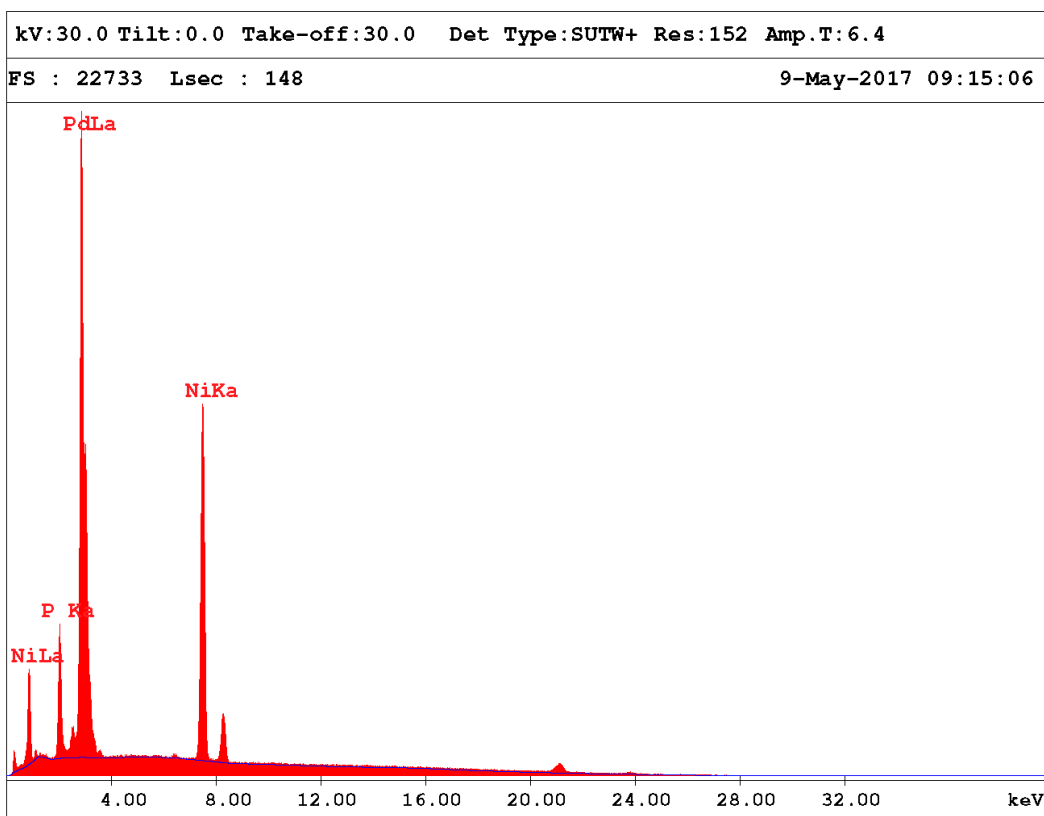


Abbildung 113: Gusstiegel aus Quarzglas mit einem unbrauchbaren Tiegel (unten rechts) mit einer in der Mitte verjüngten Öffnung



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
P K	6.79	16.40	0.0300	1.1052	0.3935	1.0171
PdL	61.58	43.30	0.5040	0.9456	0.8655	1.0000
NiK	31.63	40.30	0.2994	1.0647	0.8890	1.0000
Total	100.00	100.00				

Abbildung 114: Beispiel für ein aufgenommenes EDX-Spektrum (PdNiP P12)

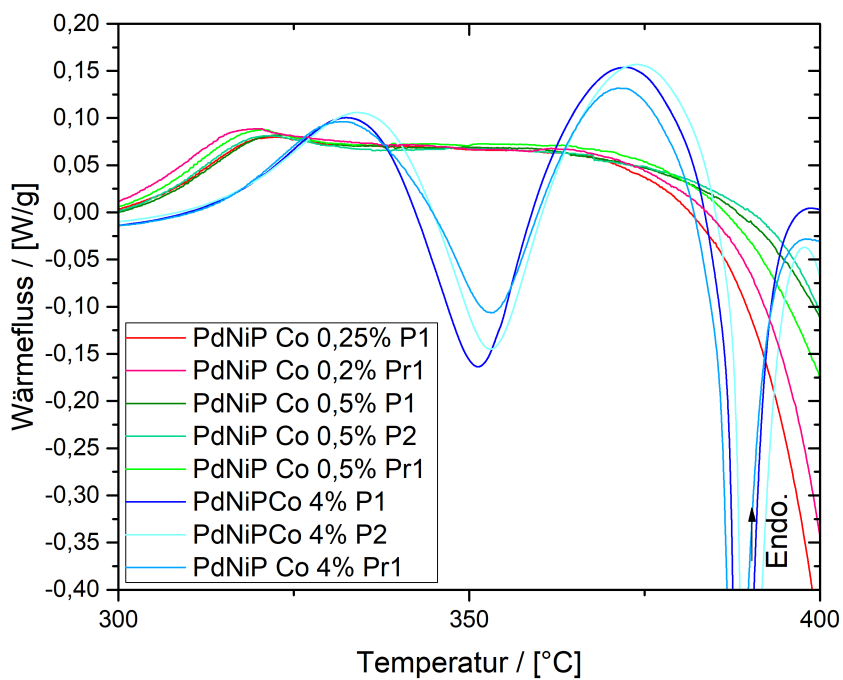


Abbildung 115: DSC-Messungen der PdNiPCo Proben mit alternativem Cobalt Anteil im Bereich der unterkühlten Schmelze

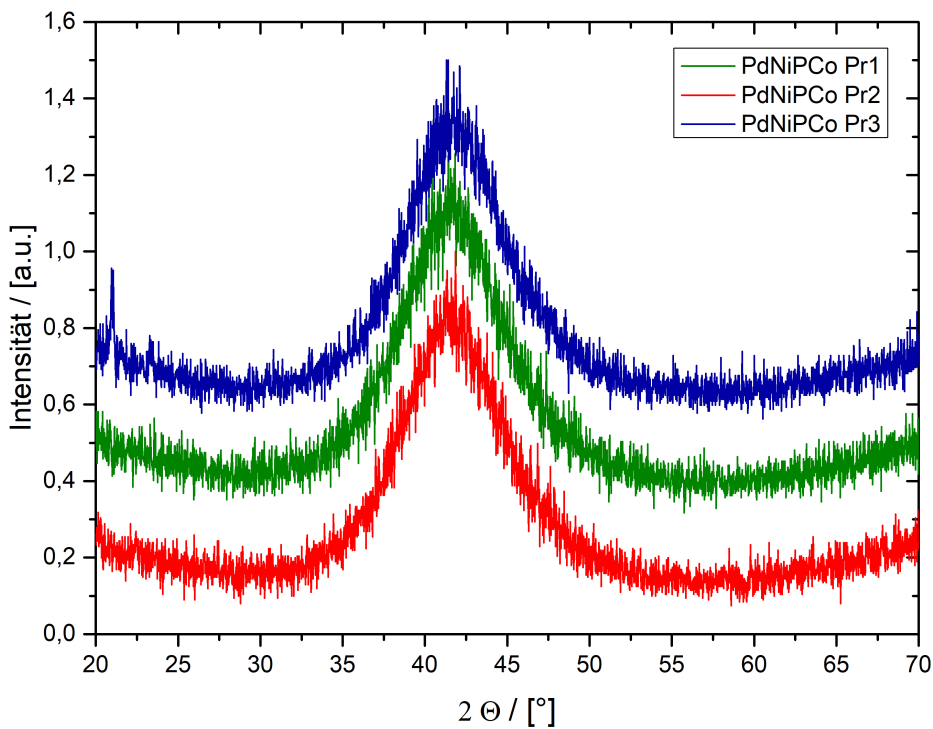


Abbildung 116: Röntgendiffraktogramme der runden PdNiPCo-Proben Pr1 bis Pr3

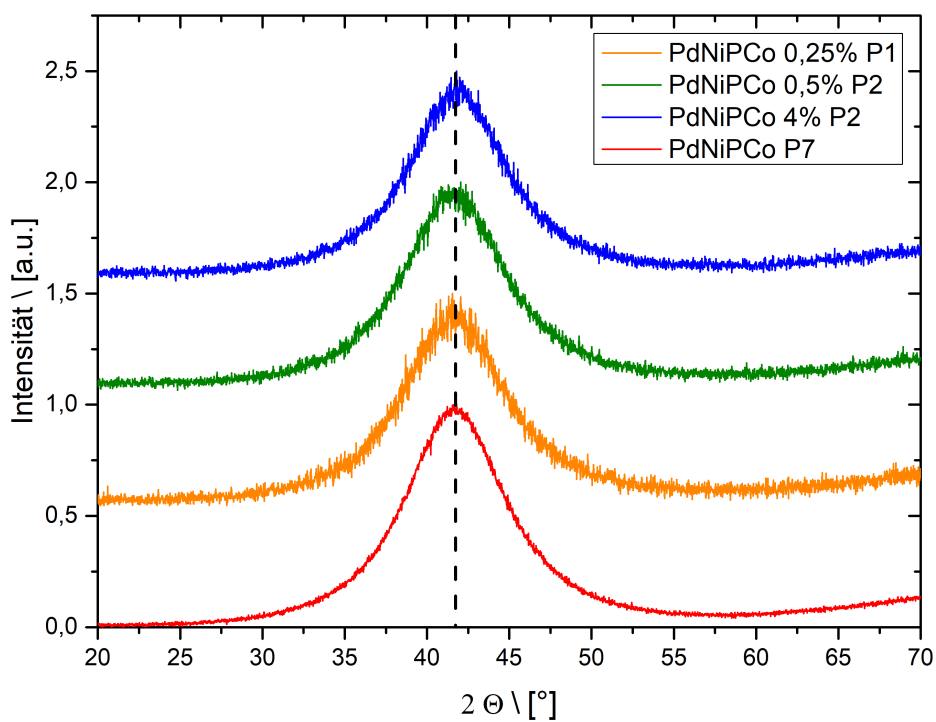


Abbildung 117: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Proben mit unterschiedlichem Cobalt-Anteil bezüglich der Peakposition

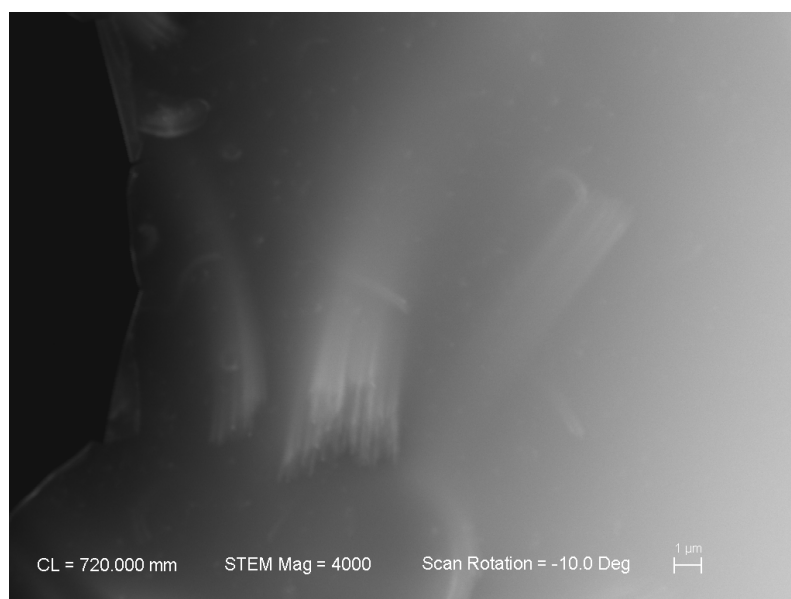


Abbildung 118: Dunkelfeld-Übersichtsaufnahme einer elektropolierten PdNiPCo 4% Probe

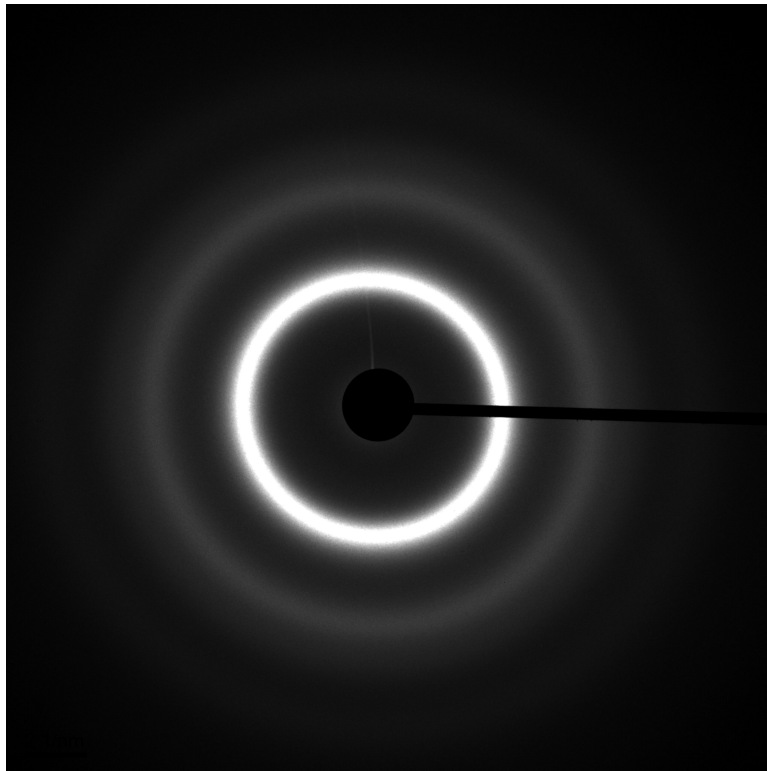


Abbildung 119: Beugungsbild in einem Bereich ohne Ausscheidungen der PdNiPCo 4% Probe

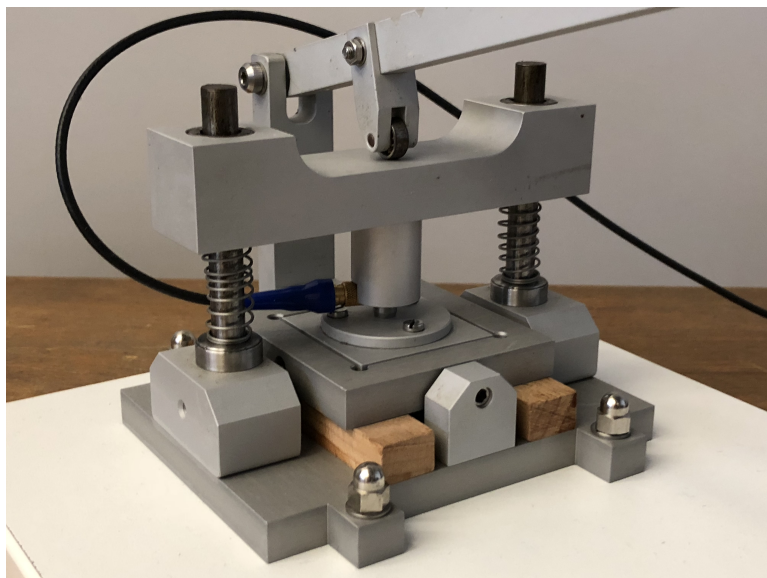


Abbildung 120: Probenposition beim Aufbau für die Ultraschallmessungen



Abbildung 121: Schleifhalter für die Präparation der Kompressionsproben

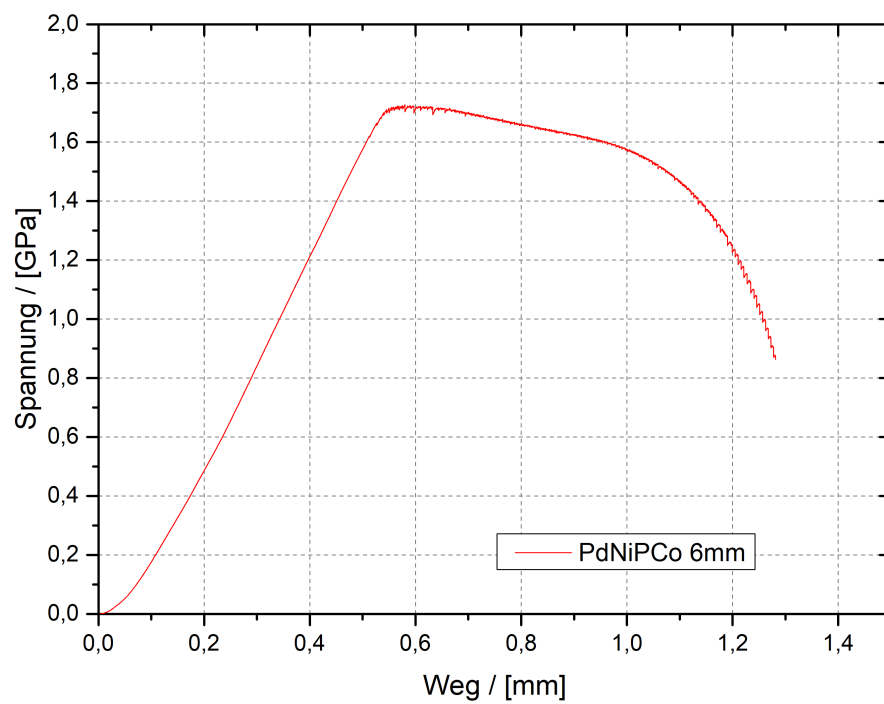


Abbildung 122: Kompressionsmessungen einer abgescherten 6 mm langen PdNiPCo Probe

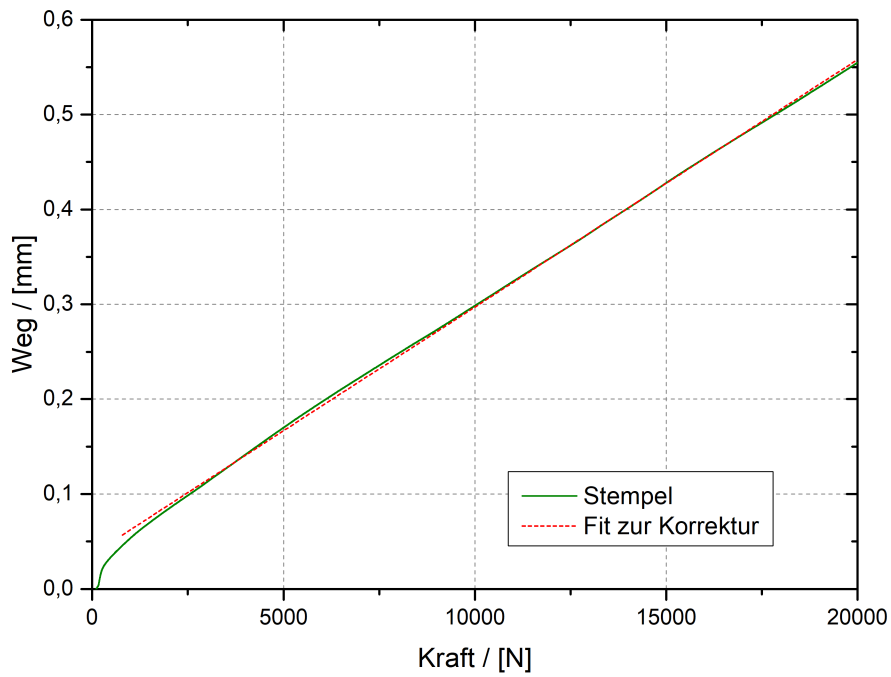


Abbildung 123: Fit zur Korrektur des Stempels für die Kompressionsversuche

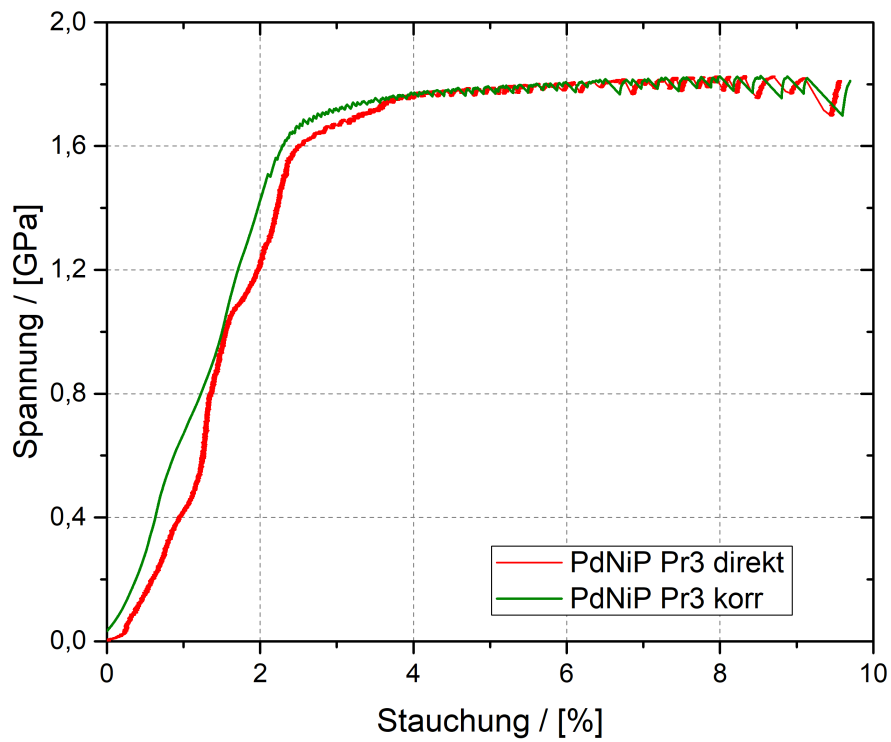


Abbildung 124: Vergleich der direkten mit der indirekten korrigierten Messkurve einer PdNiP Pr3 Messung

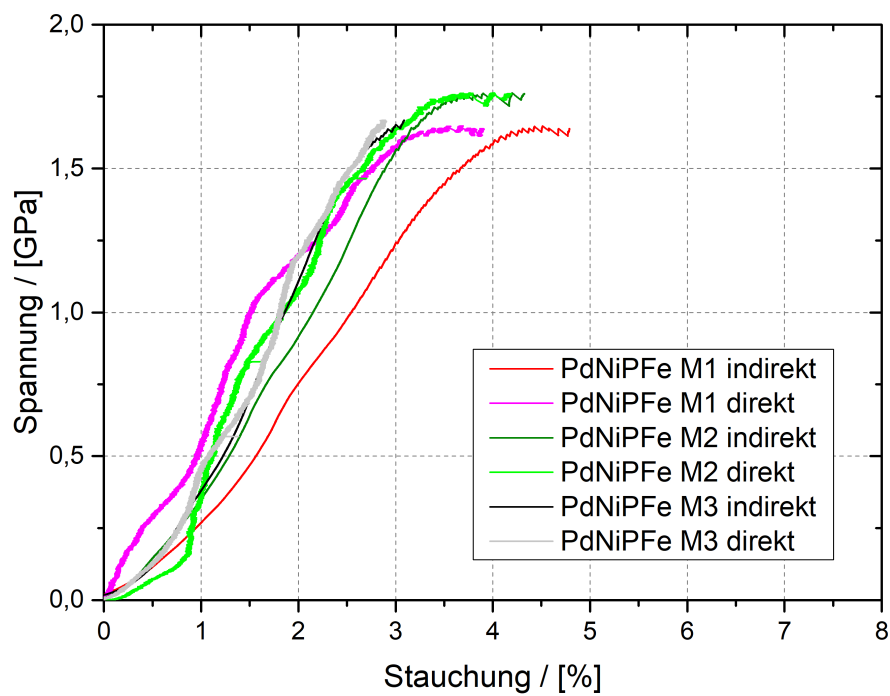


Abbildung 125: Vergleich der unterschiedlichen PdNiPFe Messungen mit direkter und indirekter korrigierter Messkurve



Abbildung 126: Schleifhalter für die Präparation der Biegeproben

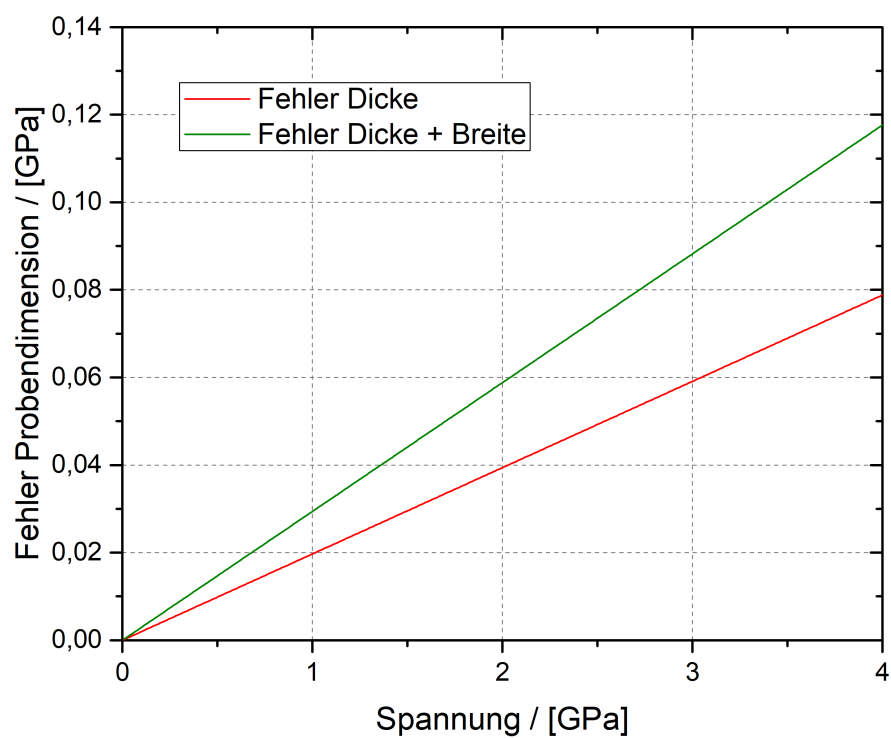


Abbildung 127: Fehler beim 3-Punkt-Biegeversuch bezüglich des Fehlers bei der Probedimension

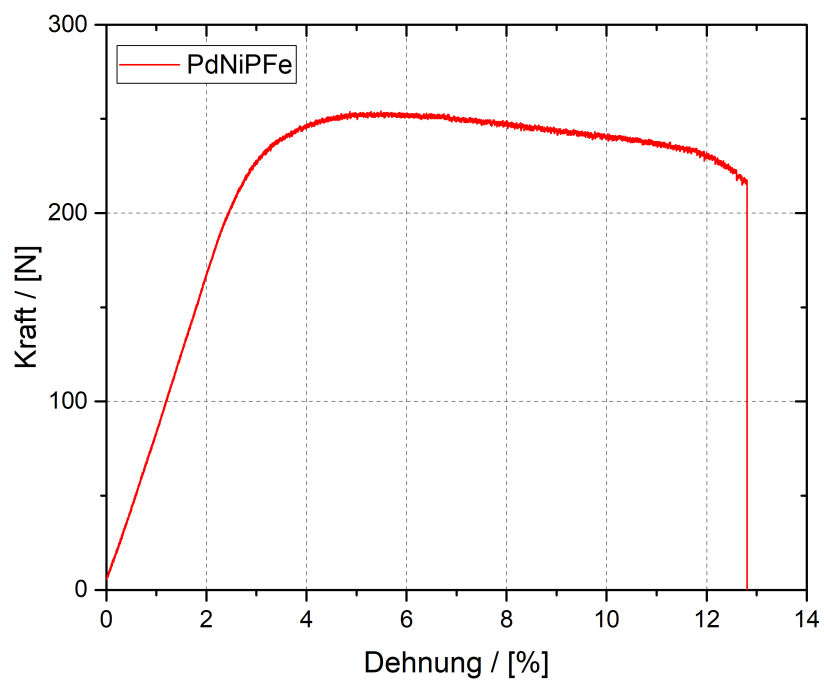


Abbildung 128: Biegekurve einer PdNiPFe Messung

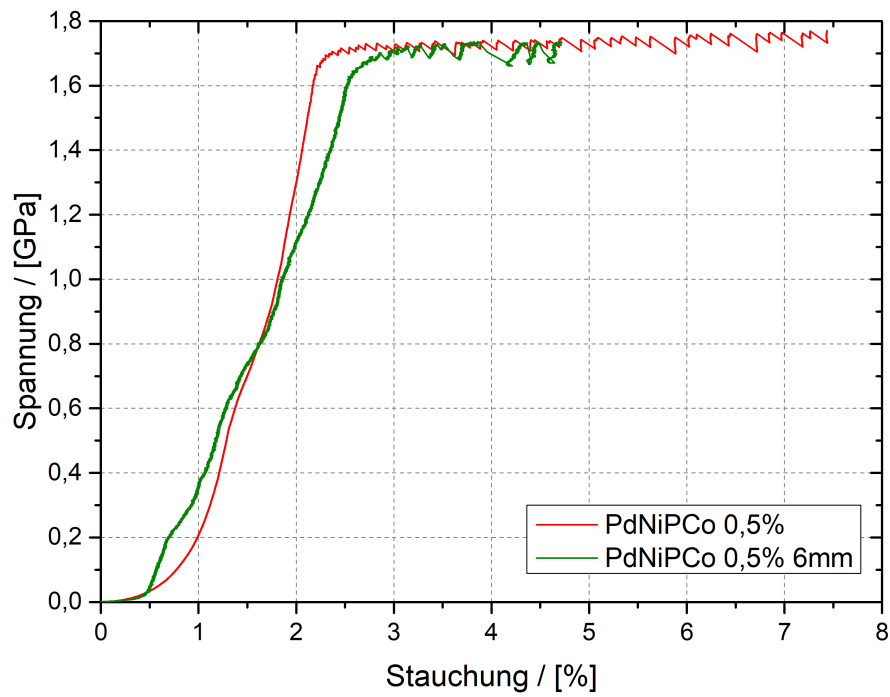


Abbildung 129: PdNiPCo 0,5% Probe im Kompressionsversuch mit zusätzlich einer 6mm hohen Probe zum Vergleich

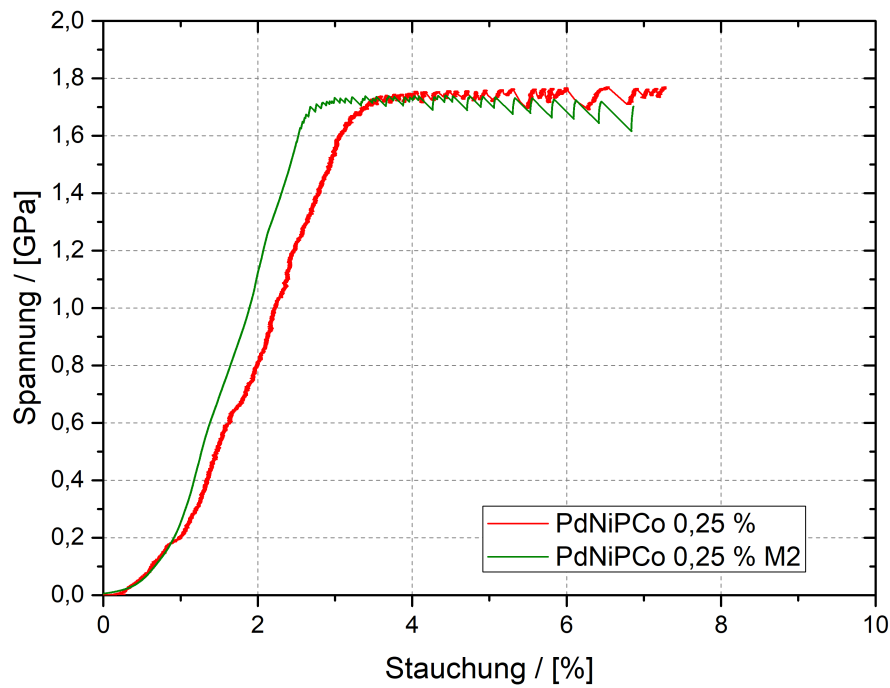


Abbildung 130: Vergleich der PdNiPCo 0,2% Proben im Kompressionsversuch

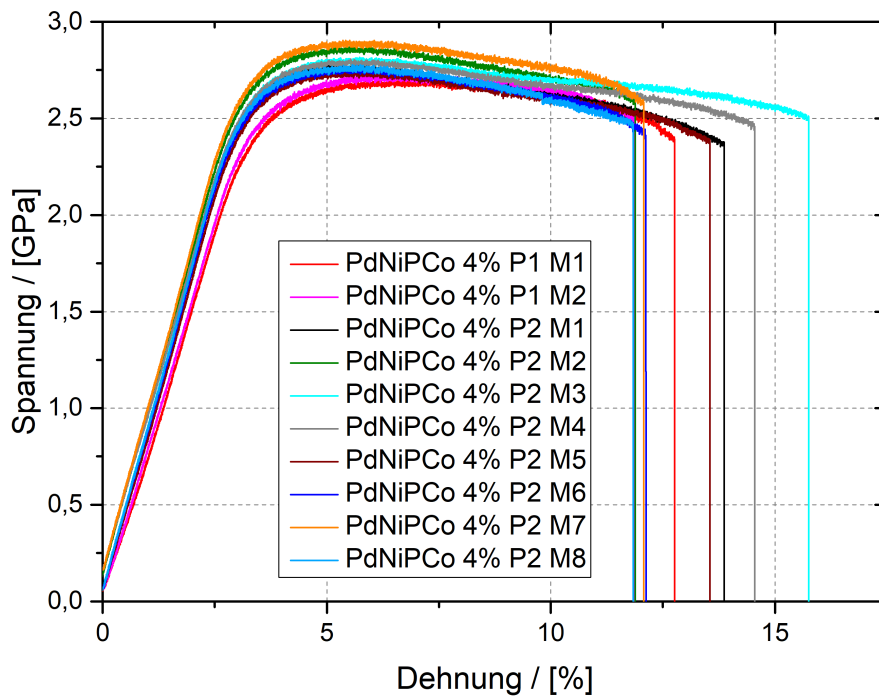


Abbildung 131: Biegeversuche an den PdNiPCo 4% Proben

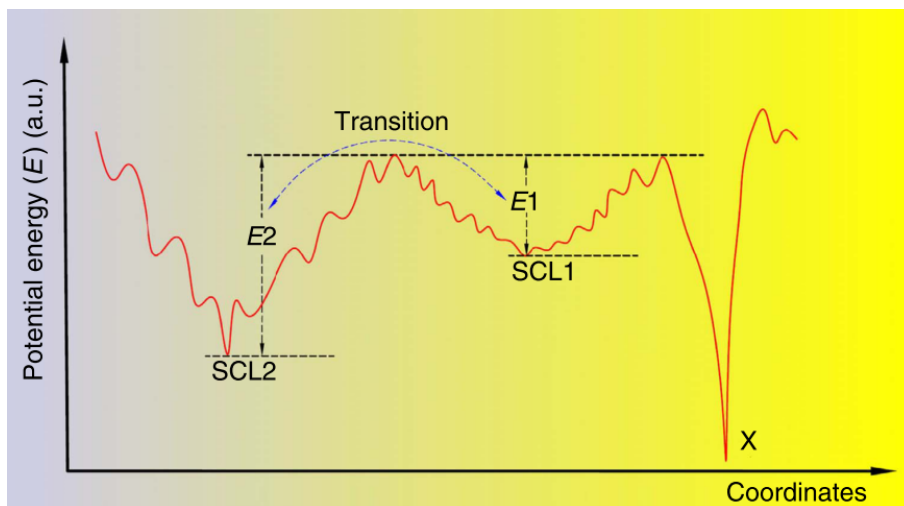


Abbildung 132: Angenommene Potentiallandschaft für $\text{Pd}_{41,25}\text{Ni}_{41,25}\text{P}_{17,5}$ im Bereich der unterkühlten Schmelze; $SCL1$ und $SCL2$ sind dabei zwei unterschiedliche Minima/Phasen, X ist die kristalline Phase [103]

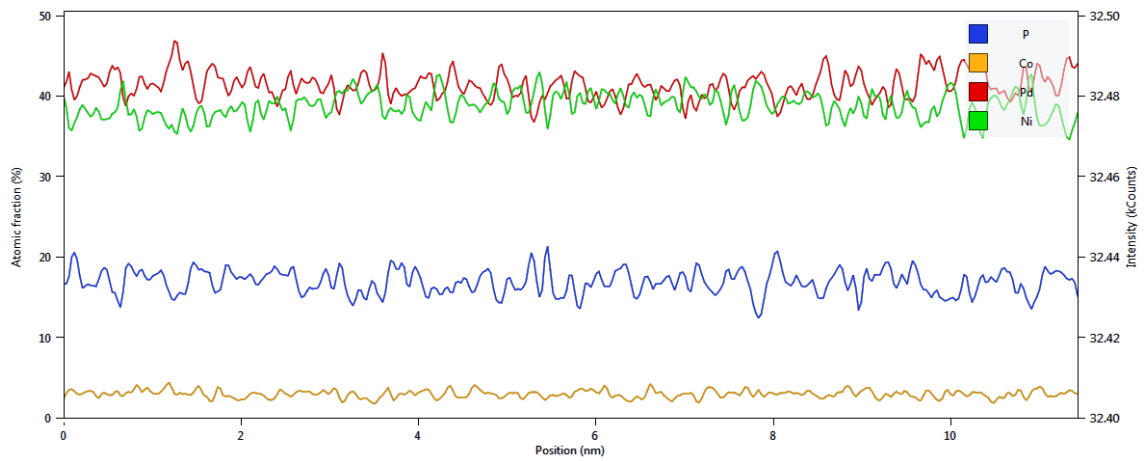


Abbildung 133: Linienspektrum zur EDX-Farbkarte an PdNiPCo P9 (siehe Abbildung 89) aufgenommen mit dem TEM

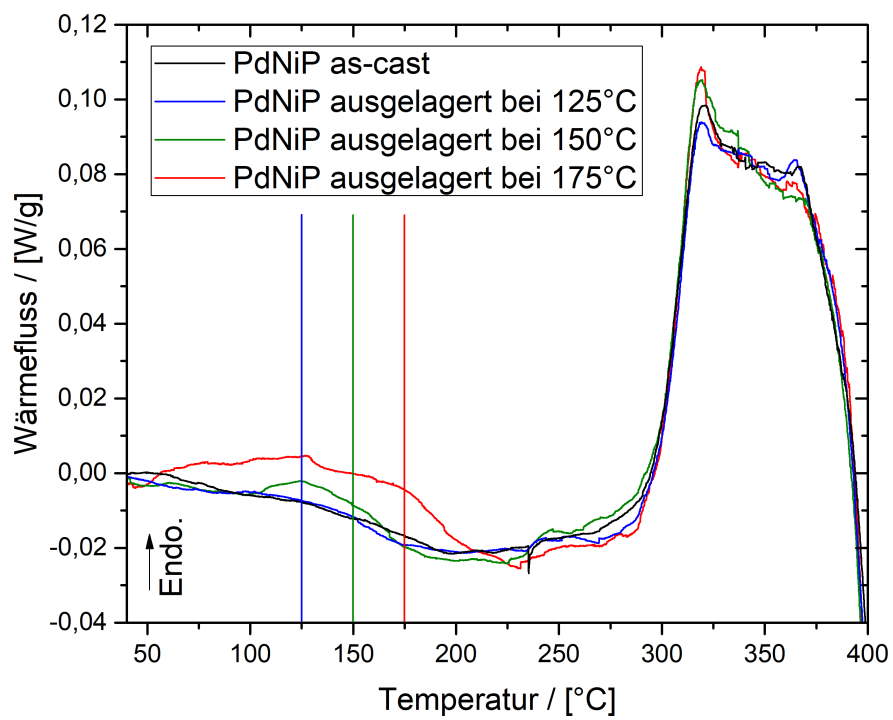


Abbildung 134: Weitere DSC-Messungen an bei niedrigeren Temperaturen ausgelagerten PdNiP-Proben

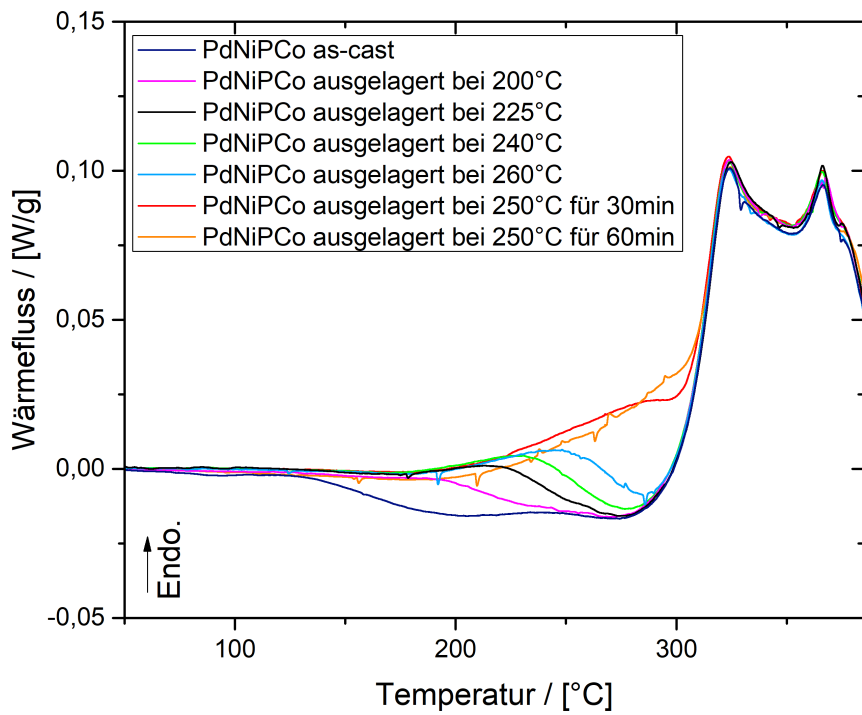


Abbildung 135: DSC-Messungen an bei hohen Temperaturen ausgelagerten PdNiPCo-Proben (zweite Messreihe mit korrigierter Kalibration)

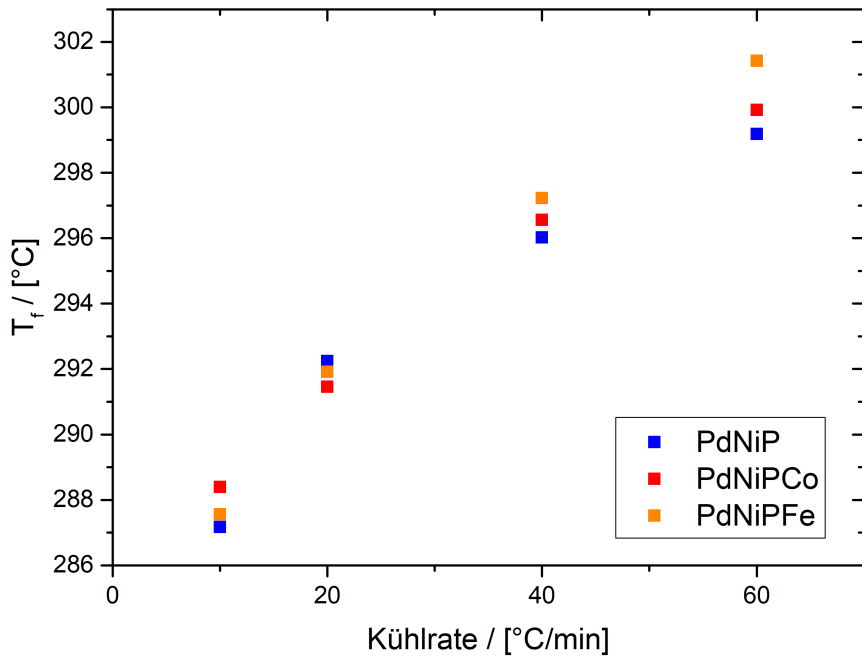


Abbildung 136: Abhängigkeit der fiktiven Temperatur T_f von der Kühlrate aus der unterkühlten Schmelze [148]

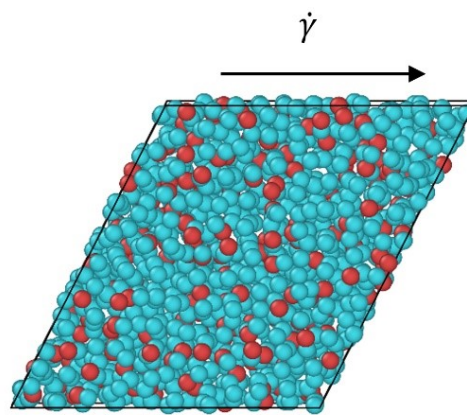


Abbildung 137: Darstellung der gescherten Matrix bei der Simulation an $\text{Ni}_{80}\text{Pd}_{20}$
(Arbeitsgruppe Prof. Horbach)

Literatur

- [1] *Diffraktometer D5000 Handbuch*. Siemens Aktiengesellschaft, 1989.
- [2] G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev und V.A. Khonik. On the origin of heat effects and shear modulus changes upon structural relaxation and crystallization of metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 475:48–52, 2017.
- [3] A. S. Argon. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 27(1):47–58, 1979.
- [4] A.S. Argon. Mechanisms of inelastic deformation in metallic glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 43(10):945–961, 1982.
- [5] M Ashby und A Greer. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, 54(3):321–326, 2006.
- [6] Prashanth Badrinarayanan, Wei Zheng, Qingxiu Li und Sindee L. Simon. The glass transition temperature versus the fictive temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(26):2603–2612, 2007.
- [7] M. Ballauff, J. M. Brader, S. U. Egelhaaf, M. Fuchs, J. Horbach, N. Koumakis, M. Krüger, M. Laurati, K. J. Mutch, G. Petekidis, M. Siebenbürger, Th Voigtmann und J. Zausch. Residual stresses in glasses. *Physical Review Letters*, 110(21):215701, 2013.
- [8] J. M. Barandiarán und J. Colmenero. Continuous cooling approximation for the formation of a glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 46(3):277–287, 1981.
- [9] Hj Bargel und G Schulze. *Werkstoffkunde*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [10] A.J. Batschinski. Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Physik*, 84:643, 1913.
- [11] O. A. Bauchau und J. I. Craig. *Structural Analysis: With Applications to Aerospace Structures*. Springer, 2009.
- [12] I. Binkowski, G.P. Shrivastav, J. Horbach, S.V. Divinski und G. Wilde. Shear band relaxation in a deformed bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 109:330–340, 2016.
- [13] Isabelle Binkowski. *Structures and atomic mobilities in a Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bulk metallic glass*. Doktorarbeit, WWU Münster, 2017.
- [14] Horst Blumenauer. *Werkstoffprüfung*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1989.

- [15] Bruce Bower. Glassmaking may have begun in Egypt, not Mesopotamia. *Science News*, 190(13):9, 2016.
- [16] W.L. Bragg. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17:43–57, 1913.
- [17] G Buchalla, U Dersch, W Götze und L Sjögren. α - and β -relaxation for single-particle motion near the glass transition. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(23):4239–4249, 1988.
- [18] Stephen. R. Byrn, George Zografi und Xiaoming Sean Chen. *Solid-State Properties of Pharmaceutical Materials*. John Wiley & Sons, 2017.
- [19] R.W. W. Cahn, N.A. A. Pratten, M.G. G. Scott, H.R. R. Sinning und L. Leonardsson. Studies of Relaxation of Metallic Glasses by Dilatometry and Density Measurements. *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 28:241–252, 1984.
- [20] Richard Chait und Ralph Papirno. *Compression Testing of Homogeneous Materials and Composites*. American Society for Testing and Materials, 1983.
- [21] H. S. Chen. On mechanisms of structural relaxation in a Pd₄₈Ni₃₂P₂₀ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 46(3):289–305, 1981.
- [22] H. S. Chen und C. E. Miller. A rapid quenching technique for the preparation of thin uniform films of amorphous solids. *Review of Scientific Instruments*, 41(8):1237–1238, 1970.
- [23] H.S Chen. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 22(12):1505–1511, 1974.
- [24] H.S. Chen. Glass Temperature, Formation and Stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt Based Glasses. *Materials Science and Engineering*, 23:151–154, 1976.
- [25] H.S. Chen, J.T. Krause und E. Coleman. Elastic constants, hardness and their implications to flow properties of metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 18(2):157–171, 1975.
- [26] H.S Chen und D Turnbull. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. *Acta Metallurgica*, 17(8):1021–1031, 1969.
- [27] L. Y. Chen, Z. D. Fu, G. Q. Zhang, X. P. Hao, Q. K. Jiang, X. D. Wang, Q. P. Cao, H. Franz, Y. G. Liu, H. S. Xie, S. L. Zhang, B. Y. Wang, Y. W. Zeng und J. Z. Jiang. New class of plastic bulk metallic glass. *Physical Review Letters*, 100(7):1–4, 2008.
- [28] W. Chen, K. C. Chan, S. F. Guo und P. Yu. Plasticity improvement of an Fe-based bulk metallic glass by geometric confinement. *Materials Letters*, 65(8):1172–1175, 2011.

- [29] Y.M. Chen, T. Ohkubo, T. Mukai und Kazuhiro Hono. Structure of shear bands in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ bulk metallic glass. *Journal of Materials Research*, 24(1):1–9, 2009.
- [30] Morrel H. Cohen und G. S. Grest. Liquid-glass transition, a free-volume approach. *Physical Review B*, 20(3), 1979.
- [31] Morrel H. Cohen und David Turnbull. Molecular Transport in Liquids and Glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31(5):1164, 1959.
- [32] A. Concustell, F. O. Méar, S. Suriñach, M. D. Baró und A. L. Greer. Structural relaxation and rejuvenation in a metallic glass induced by shot-peening. *Philosophical Magazine Letters*, 89(12):831–840, 2009.
- [33] R. D. Conner, W. L. Johnson, N. E. Paton und W. D. Nix. Shear bands and cracking of metallic glass plates in bending. *Journal of Applied Physics*, 94(2):904–911, 2003.
- [34] Jayanta Das, Mei Bo Tang, Ki Buem Kim, Ralf Theissmann, Falko Baier, Wei Hua Wang und Jürgen Eckert. "Work-Hardenable" Ductile Bulk Metallic Glass. *Physical Review Letters*, 94(20):1–4, 2005.
- [35] Shiyang Ding, Yanhui Liu, Yanglin Li, Ze Liu, Sungwoo Sohn, Fred J. Walker und Jan Schroers. Combinatorial development of bulk metallic glasses. *Nature Materials*, 13(5):494–500, 2014.
- [36] P. E. Donovan. A yield criterion for Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass. *Acta Metallurgica*, 37(2):445–456, 1989.
- [37] P.E. Donovan. Compressive deformation of amorphous Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. *Materials Science and Engineering*, 98:487–490, 1988.
- [38] Ernst-Joachim Donth. *The glass transition: relaxation dynamics in liquids and disordered materials*. Springer, 2001.
- [39] Arthur K. Doolittle. Studies in Newtonian Flow. I. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Temperature. *Journal of Applied Physics*, 22(8):1031, 1951.
- [40] Arthur K. Doolittle und Dortha B. Doolittle. Studies in newtonian flow. V. further verification of the free-space viscosity equation. *Journal of Applied Physics*, 28(8):901–905, 1957.
- [41] Dirk Drechsel und Franz Vetter. *Wäge-, Abfüll- und Verpackungsprozesse*. Oldenbourg Industrieverlag, 2008.
- [42] A. J. Drehman, A. L. Greer und D. Turnbull. Bulk formation of a metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. *Applied Physics Letters*, 41(8):716–717, 1982.

- [43] AJ Drehman und AL Greer. Kinetics of crystal nucleation and growth in Pd 40 Ni 40 P 20 glass. *Acta Metallurgica*, 32(3):323–332, 1984.
- [44] Lucas P. Durand. *Composite Materials Research Progress*. Nova Science Publishers, 2008.
- [45] T. Egami. Structural Relaxation in Metallic Glasses. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 371(1):238–251, 1981.
- [46] J.D. Eshelby. The Continuum Theory of Lattice Defects. *Solid State Physics*, 3:79–144, 1956.
- [47] C Fan, C Li, A Inoue und V Haas. Deformation Behavior of Zr-Based Bulk Nanocrystalline Amorphous Alloys. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 61(6):3761–3763, 2000.
- [48] Cang Fan und Akihisa Inoue. Ductility of bulk nanocrystalline composites and metallic glasses at room temperature. *Applied Physics Letters*, 77(1):46–48, 2000.
- [49] Franz Faupel, Klaus Rätzke und Björn Gojdka. *Metallische Gläser - robust und extrem vielseitig*, 2010.
- [50] K. M. Flores, E. Sherer, A. Bharathula, H. Chen und Y. C. Jean. Sub-nanometer open volume regions in a bulk metallic glass investigated by positron annihilation. *Acta Materialia*, 55(10):3403–3411, 2007.
- [51] Joseph H. Flynn. Thermodynamic properties from differential scanning calorimetry by calorimetric methods. *Thermochimica Acta*, 8(1-2):69–81, 1974.
- [52] Achim Frick und Claudia Stern, editors. *DSC-Prüfung in der Anwendung*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2013.
- [53] Gordon S. Fulcher. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6):339–355, 1925.
- [54] A. Gebert, K. Mummert, J. Eckert, L. Schultz und A. Inoue. Electrochemical investigations on the bulk glass forming Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ alloy. *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion*, 48(5):293–297, 1997.
- [55] Douglas C. Giancoli. *Physik: Lehr- und Übungsbuch*. Pearson Deutschland GmbH, 2010.
- [56] Günter Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialphysik*. Springer-Verlag, 2007.
- [57] Dwight E. Gray. *American Institute of Physics Handbook*. McGraw-Hill Book Company, 1972.
- [58] G N Greaves, A L Greer, R S Lakes und T Rouxel. Poisson’s ratio and modern materials. *Nat Mater*, 10(11):823–837, 2011.

- [59] A.L. Greer, Y.Q. Cheng und E. Ma. Shear bands in metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(4):71–132, 2013.
- [60] Alan Lindsay Greer. Metallic Glasses. *Science*, 267(5206):1947–1953, 1995.
- [61] D Grell, F. Dabrock und E. Kerscher. Cyclic cryogenic pretreatments influencing the mechanical properties of a bulk glassy Zr-based alloy. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 41(6):1330–1343, 2018.
- [62] H. Guo, P. F. Yan, Y. B. Wang, J. Tan, Z. F. Zhang, M. L. Sui und E. Ma. Tensile ductility and necking of metallic glass. *Nature Materials*, 6(10):735–739, 2007.
- [63] Wei Guo, Rui Yamada und Junji Saida. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment. *Intermetallics*, 93(November 2017):141–147, 2018.
- [64] C. C. Hays, C. P. Kim und W. L. Johnson. Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions. *Physical Review Letters*, 84(13):2901–2904, 2000.
- [65] Bob B. He. *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. Wiley, 2009.
- [66] M.K. He, S.H. Chen, P. Yu und L. Xia. Enhanced mechanical properties of Ni₆₂Nb₃₈ bulk metallic glasses by Ta substitution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471(May):452–455, 2017.
- [67] Qiang He und Jian Xu. Locating Malleable Bulk Metallic Glasses in Zr-Ti-Cu-Al Alloys with Calorimetric Glass Transition Temperature as an Indicator. *Journal of Materials Science and Technology*, 28(12):1109–1122, 2012.
- [68] Y. He, R. B. Schwarz und J. I. Archuleta. Bulk glass formation in the Pd-Ni-P system. *Applied Physics Letters*, 69(13):1861–1863, 1996.
- [69] Yi He, Tongde Shen und R. B. Schwarz. Bulk amorphous metallic alloys: Synthesis by fluxing techniques and properties. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(7):1795–1804, 1998.
- [70] Marc Heggen, Frans Spaepen und Michael Feuerbacher. Creation and annihilation of free volume during homogeneous flow of a metallic glass. *Journal of Applied Physics*, 97(3):033506, 2005.
- [71] Dieter M. Herlach. Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 12:177–272, 1994.
- [72] Vitalij Hieronymus-Schmidt, Harald Rösner, Gerhard Wilde und Alessio Zaccane. Shear banding in metallic glasses described by alignments of Eshelby quadrupoles. *Physical Review B*, 95(13):134111, 2017.

- [73] Masahiko Hirao und Hirotsugu Ogi. *Electromagnetic Acoustic Transducers*. Springer, 2017.
- [74] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger und H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag, 2003.
- [75] X. M. Huang, X. D. Wang, Y. He, Q. P. Cao und J. Z. Jiang. Are there two glass transitions in Fe-M-Y-B (M = Mo, W, Nb) bulk metallic glasses? *Scripta Materialia*, 60(3):152–155, 2009.
- [76] Yong-jiang Huang, Peng Xue, Xiang Cheng, Ya-ming Wang, Fu-yang Gao, Zhi-liang Ning und Jian-fei Sun. Plasticity improvement of a Zr-based bulk metallic glass by micro-arc oxidation. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 24(4):416–420, 2017.
- [77] Todd C. Hufnagel. Metallic glasses: Cryogenic rejuvenation. *Nature Materials*, 14(9):867–868, 2015.
- [78] Todd C. Hufnagel, Christopher A. Schuh und Michael L. Falk. Deformation of metallic glasses: Recent developments in theory, simulations, and experiments. *Acta Materialia*, 109:375–393, 2016.
- [79] A Inoue. High-strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates, 1995.
- [80] A Inoue. Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties. *Materials Science and Engineering: A*, 226-228:357–363, 1997.
- [81] A Inoue, T Masumoto und H.S Chen. The effect of transition M metals on the two-stage enthalpy relaxation behavior of (Fe-M)₈₃P₁₇ amorphous alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 83(3):297–316, 1986.
- [82] Akihisa Inoue. Stabilization and high strain-rate superplasticity of metallic supercooled liquid. *Materials Science and Engineering: A*, 267(2):171–183, 1999.
- [83] Akihisa Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48(1):279–306, 2000.
- [84] Akihisa Inoue, Nobuyuki Nishiyama und Hisamichi Kimura. Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ Alloy Cylinder of 72 mm in Diameter. *Materials Transactions, JIM*, 38(2):179–183, 1997.
- [85] Akihisa Inoue, Tao Zhang, Kazuhiro Ohba und Toshiharu Shibata. Continuous-Cooling-Transformation (CCT) Curves for Zr-Al-Ni-Cu Supercooled Liquids to Amorphous or Crystalline Phase. *Journal of Materials Transactions*, 36(7):876–878, 1995.

- [86] J S C Jang, S R Jian, C F Chang, L J Chang, Y C Huang, T H Li, J C Huang und C T Liu. Thermal and mechanical properties of the Zr₅₃Cu₃₀Ni₉Al₈ based bulk metallic glass microalloyed with silicon. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2):215–219, 2009.
- [87] J. Z. Jiang, K. Saksl, N. Nishiyama und A. Inoue. Crystallization in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ glass. *Journal of Applied Physics*, 92(7):3651–3656, 2002.
- [88] Gyan P. Johari und Martin Goldstein. Viscous Liquids and the Glass Transition. III. Secondary Relaxations in Aliphatic Alcohols and Other Nonrigid Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 55(9):4245–4252, 1971.
- [89] Y Kawamura, T Nakamura und A Inoue. Superplasticity in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ Metallic Glass. *Scripta Materialia*, 39(3):301–306, 1998.
- [90] S. V. Ketov, Y. H. Sun, S. Nachum, Z. Lu, A. Checchi, A. R. Beraldin, H. Y. Bai, W. H. Wang, D. V. Louzguine-Luzgin, M. A. Carpenter und A. L. Greer. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain. *Nature*, 524(7564):200–203, 2015.
- [91] D. Klaumünzer, A. Lazarev, R. Maaß, F. H. Dalla Torre, A. Vinogradov und J. F. Löffler. Probing Shear-Band Initiation in Metallic Glasses. *Physical Review Letters*, 107(18):185502, 2011.
- [92] W. Klement, R. H. Willens und P. Duwez. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature*, 187(4740):869–870, 1960.
- [93] Stefan Kocis und Zdenko Figura. *Ultrasonic Measurements and Technologies*. Springer, 1996.
- [94] G.W. Koebrugge, J. Sietsma und A. van den Beukel. Structural relaxation in amorphous Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(4):753–760, 1992.
- [95] U. Kühn, J. Eckert, N. Mattern und L. Schultz. ZrNbCuNiAl bulk metallic glass matrix composites containing dendritic bcc phase precipitates. *Applied Physics Letters*, 80(14):2478–2480, 2002.
- [96] H. W. Kui, a. L. Greer und D. Turnbull. Formation of bulk metallic glass by fluxing. *Applied Physics Letters*, 45(6):615–616, 1984.
- [97] Anish Kumar, T. Jayakumar, Baldev Raj und K. K. Ray. Correlation between ultrasonic shear wave velocity and Poisson’s ratio for isotropic solid materials. *Acta Materialia*, 51(8):2417–2426, 2003.
- [98] G. Kumar, D. Rector, R. D. Conner und J. Schroers. Embrittlement of Zr-based bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 57(12):3572–3583, 2009.
- [99] Golden Kumar, Pascal Neibecker, Yan Hui Liu und Jan Schroers. Critical fictive temperature for plasticity in metallic glasses. *Nature communications*, 4:1536, 2013.

- [100] Golden Kumar, Silke Prades-Rodel, Andreas Blatter und Jan Schroers. Unusual brittle behavior of Pd-based bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 65(7):585–587, 2011.
- [101] Chu-Kun Kuo, Zu-Xiang Lin und Dong-Sheng Yan. *High temperature phase equilibria and phase diagrams*. Elsevier, 2013.
- [102] E. Lambson, W. Lambson, J. Macdonald, M. Gibbs, G. Saunders und D. Turnbull. Elastic behavior and vibrational anharmonicity of a bulk Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass. *Physical Review B*, 33(4):2380–2385, 1986.
- [103] S. Lan, Y. Ren, X. Y. Wei, B. Wang, E. P. Gilbert, T. Shibayama, S. Watanabe, M. Ohnuma und X. L. Wang. Hidden amorphous phase and reentrant supercooled liquid in Pd-Ni-P metallic glasses. *Nature Communications*, 8:14679, 2017.
- [104] C. F. Lau und H. W. Kui. Critical cooling rate of amorphous Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. *Journal of Applied Physics*, 73(5):2599–2601, 1993.
- [105] Jae Chul Lee. Calorimetric study of β -relaxation in an amorphous alloy: An experimental technique for measuring the activation energy for shear transformation. *Intermetallics*, 44:116–120, 2014.
- [106] Benjamin A. Legg, Jan Schroers und Ralf Busch. Thermodynamics, kinetics, and crystallization of Pt_{57.3}Cu_{14.6}Ni_{5.3}P_{22.8} bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 55(3):1109–1116, 2007.
- [107] M Leonowicz und M Lasocka. The presence of double Tg and phase separation in Te₈₀Si_{20-x}P_x glasses. *Journal of Materials Science*, 15(6):1586–1588, 1980.
- [108] M Leonowicz und M Lasocka. Crystallization of Te-Si-Pb glasses exhibiting double Tg effect. *Journal of Materials Science*, 16:2290–2296, 1981.
- [109] J. J. Lewandowski. Effects of Annealing and Changes in Stress State on Fracture Toughness of Bulk Metallic Glass, 2001.
- [110] J. J. Lewandowski und A. L. Greer. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nature Materials*, 5(1):15–18, 2006.
- [111] Y. Li, S.C. Ng, Z.P. Lu und Y.P. Feng. Easy glass formation in La₅₅Ni₂₀Al₂₅ by Bridgman solidification. *Materials Letters*, 34(3-6):318–321, 1998.
- [112] Yanglin Li, Shaofan Zhao, Yanhui Liu, Pan Gong und Jan Schroers. How Many Bulk Metallic Glasses Are There? *ACS Combinatorial Science*, 2017.
- [113] Alethea Liens, Aurélien Etienne, Pascaline Rivory, Sandra Balvay, Jean-Marc Pelletier, Sandrine Cardinal, Damien Fabrègue, Hidemi Kato, Philippe Steyer, Tais Munhoz, Jerome Adrien, Nicolas Courtois, Daniel Hartmann und Jérôme Chevalier. On the Potential of Bulk Metallic Glasses for Dental Implantology: Case Study on Ti₄₀Zr₁₀Cu₃₆Pd₁₄. *Materials*, 11(2):249, 2018.

- [114] C T Liu, L Heatherly, D S Easton, C A Carmichael, J H Schneibel, C.H. Chen, J.L. Wright, M.H. Yoo, J. A. Horton und A. Inoue. Test Environments and Mechanical Properties of Zr-Base Bulk Amorphous Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*, 29(July):1811–1820, 1998.
- [115] J. W. Liu, Q. P. Cao, L. Y. Chen, X. D. Wang und J. Z. Jiang. Shear band evolution and hardness change in cold-rolled bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 58(14):4827–4840, 2010.
- [116] Ruiliang Liu, Peter Bray, A.M. Pollard und Peter Hommel. Chemical analysis of ancient Chinese copper-based objects: Past, present and future. *Archaeological Research in Asia*, 3:1–8, 2015.
- [117] D. V. Louzguine. *Metallic Glasses and Their Composites*. Materials Research Forum LLC, 2018.
- [118] I. R. Lu, G. P. Görlner, H. J. Fecht und R. Willnecker. Investigation of specific heat and thermal expansion in the glass-transition regime of Pd-based metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274(1):294–300, 2000.
- [119] I. R. Lu, G. Wilde, G. P. Görlner und R. Willnecker. Thermodynamic properties of Pd-based glass-forming alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250-252:577–581, 1999.
- [120] Z. P. Lu und C. T. Liu. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 50(13):3501–3512, 2002.
- [121] Z. P. Lu und C. T. Liu. Glass Formation Criterion for Various Glass-Forming Systems. *Physical Review Letters*, 91(11):115505, 2003.
- [122] Z. P. Lu und C. T. Liu. Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A review. *Journal of Materials Science*, 39(12):3965–3974, 2004.
- [123] Z.P. Lu, Y. Li und S.C. Ng. Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 270(1-3):103–114, 2000.
- [124] Z.P. Lu und C.T. Liu. A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials. *Intermetallics*, 12(10-11):1035–1043, 2004.
- [125] Jonas Lübke. *Cryogenic Cycling of Bulk Metallic Glasses*. Masterarbeit, WWU Münster, 2017.
- [126] William C. Lyons, Gary J . Plisga und Michael D. Lorenz. *Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering*. Gulf Professional Publishing, 2015.
- [127] Evan Ma. Tuning order in disorder. *Nature Materials*, 14(6):547–552, 2015.

- [128] R. Maaß, P. Birckigt, C. Borchers, K. Samwer und C. A. Volkert. Long range stress fields and cavitation along a shear band in a metallic glass: The local origin of fracture. *Acta Materialia*, 98:94–102, 2015.
- [129] S. V. Madge, H. Rösner und G. Wilde. Transformations in supercooled Pd_{40.5}Ni_{40.5}P₁₉. *Scripta Materialia*, 53(10):1147–1151, 2005.
- [130] Vincent B. F. Mathot und L Benoist. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. Hanser Publishers, 1994.
- [131] J.N. Mei, J.L. Soubeyroux, J.J. Blandin, J.S. Li, H.C. Kou, H.Z. Fu und L. Zhou. Structural relaxation of Ti₄₀Zr₂₅Ni₈Cu₉Be₁₈ bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(1):110–115, 2011.
- [132] Fanqiang Meng, Koichi Tsuchiya, Seiichiro und Yoshihiko Yokoyama. Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, 101(12):121914, 2012.
- [133] Michael Miller und Peter Liaw. *Bulk Metallic Glasses*. Springer, 2008.
- [134] Yu.P. Mitrofanov, M. Peterlechner, I. Binkowski, M.Yu. Zadorozhnyy, I.S. Golovin, S.V. Divinski und G. Wilde. The impact of elastic and plastic strain on relaxation and crystallization of Pd-Ni-P-based bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 90:318–329, 2015.
- [135] C. Mitsch, G.P. Görler, G. Wilde und R. Willnecker. Heat capacity of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ in the deeply undercooled liquid state determined by relaxation experiments in the glass transition region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 270(1-3):172–180, 2000.
- [136] K. Mondal, T. Ohkubo, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa und K. Hono. The effect of nanocrystallization and free volume on the room temperature plasticity of Zr-based bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 56(18):5329–5339, 2008.
- [137] Charles Moosbrugger, editor. *Atlas of Stress-Strain Curves*. ASM International, 2006.
- [138] E. Morintale, A. Harabor, C. Constantinescu und P. Rotaru. Use of heat flows from DSC curve for calculation of specific heat of the solid materials. *Annals of the University of Craiova, Physics*, 23:89–94, 2013.
- [139] Rodrigo Miguel Ojeda Mota, T. E. Graedel, Evgenia Pekarskaya und Jan Schroers. Criticality in Bulk Metallic Glass Constituent Elements. *JOM*, 69(11):2156–2163, 2017.
- [140] Cornelius T. Moynihan, Allan J. Easteal, Mary Ann DeBolt und Joseph Tucker. Dependence of the Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(1-2):12–16, 1976.

- [141] Toshiji Mukai, T. G. Nieh, Yoshihito Kawamura, Akihisa Inoue und Kenji Higashi. Dynamic response of a Pd40Ni40P20 bulk metallic glass in tension. *Scripta Materialia*, 46(1):43–47, 2002.
- [142] Toshiji Mukai, T. G. Nieh, Yoshihito Kawamura, Akihisa Inoue und Kenji Higashi. Effect of strain rate on compressive behavior of a Pd40Ni40P20 bulk metallic glass. *Intermetallics*, 10(11-12):1071–1077, 2002.
- [143] S. Mukherjee, J. Schroers, Z. Zhou, W.L Johnson und W.-K Rhim. Viscosity and specific volume of bulk metallic glass-forming alloys and their correlation with glass forming ability. *Acta Materialia*, 52(12):3689–3695, 2004.
- [144] P Murali und U Ramamurty. Embrittlement of a bulk metallic glass due to sub-annealing. *Acta Materialia*, 53(5):1467–1478, 2005.
- [145] Nobuyuki Nishiyama und Akihisa Inoue. Bulk Amorphous, Nano-Crystalline and Nano-Quasicrystalline Alloys IV. Direct Comparison between Critical Cooling Rate and Some Quantitative Parameters for Evaluation of Glass-Forming Ability in Pd-Cu-Ni-P Alloys. *Materials Transactions*, 43(8):1913–1917, 2002.
- [146] Nobuyuki Nishiyama, Kana Takenaka, Haruko Miura, Noriko Saidoh, Yuqiao Zeng und Akihisa Inoue. The world’s biggest glassy alloy ever made. *Intermetallics*, 30:19–24, 2012.
- [147] Niklas Nollmann. *Plastische Deformation und mechanische Eigenschaften von Palladium basierten metallischen Gläsern*. Masterarbeit, WWU Münster, 2014.
- [148] Niklas Nollmann, Isabelle Binkowski, Vitalij Schmidt, Harald Rösner und Gerhard Wilde. Impact of micro-alloying on the plasticity of Pd-based bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, 111:119–122, 2016.
- [149] Michael Oehring. Chemical homogeneity of NiPdP metallic glasses studied by atom probe-field ion microscopy. *Zeitschrift für Metallkunde*, 80(1):1–8, 1989.
- [150] Hiroshi Okumura, Akihisa Inoue und Tsuyoshi Masumoto. Heating rate dependence of two glass transitions and phase separation for a La55Al25Ni20 amorphous alloy. *Acta Metallurgica et Materialia*, 41(3):915–921, 1993.
- [151] Niklas Olschweski. *Auswirkung von Mikrolegierungszusätzen auf das mechanische Verhalten Pd-reicher metallischer Massivgläser*. Bachelorarbeit, WWU Münster, 2014.
- [152] D. Āzopu, A. Stukowski, M. Stoica und S. Scudino. Atomic-Level Processes of Shear Band Nucleation in Metallic Glasses. *Physical Review Letters*, 119(19):195503, 2017.
- [153] D. Pan, A. Inoue, T. Sakurai und M.W. Chen. Experimental characterization of shear transformation zones for plastic flow of bulk metallic glasses. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(39):14769–14772, 2008.

- [154] Giorgio Parisi und Francesco Sciortino. Structural glasses: Flying to the bottom. *Nature Materials*, 12(2):94–95, 2013.
- [155] E. S. Park, H. J. Chang und D. H. Kim. Effect of addition of Be on glass-forming ability, plasticity and structural change in Cu-Zr bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 56(13):3120–3131, 2008.
- [156] E. S. Park, J. Y. Lee und D. H. Kim. Effect of Ag addition on the improvement of glass-forming ability and plasticity of Mg-Cu-Gd bulk metallic glass. *Journal of Materials Research*, 20(9):2379–2385, 2005.
- [157] Sascha Peters. *Materialrevolution II: neue nachhaltige und multifunktionale Materialien für Design und Architektur*. Walter de Gruyter, 2014.
- [158] J. B. Qiang, W. Zhang, G. Q. Xie und A. Inoue. Unusual room temperature ductility of a Zr-based bulk metallic glass containing nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 90(23), 2007.
- [159] R. T. Qu, J. Eckert und Z. F. Zhang. Tensile fracture criterion of metallic glass. *Journal of Applied Physics*, 109(8), 2011.
- [160] P. Ramachandrarao, B. Cantor und R. W. Cahn. Free volume theories of the glass transition and the special case of metallic glasses. *Journal of Materials Science*, 12(12):2488–2502, 1977.
- [161] M. A. Rao, Syed S. H. Rizvi, Ashim K. Datta und Jasim Ahmed. *Engineering Properties of Foods*. CRC Press, 2014.
- [162] Zamaan Raza, Björn Alling und Igor A Abrikosov. Computer simulations of glasses: the potential energy landscape. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(29):293201, 2015.
- [163] Harald Rösner, Martin Peterlechner, Christian Kübel, Vitalij Schmidt und Gerhard Wilde. Density changes in shear bands of a metallic glass determined by correlative analytical transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 142:1–9, 2014.
- [164] Mohammed Saad und Marcel Poulain. Glass Forming Ability Criterion. *Materials Science Forum*, 19-20:11–18, 1987.
- [165] George W. Scherer. *Relaxation in glass and composites*. Wiley, 1986.
- [166] Vitalij Schmidt, Harald Rösner, Martin Peterlechner, Gerhard Wilde und Paul M. Voyles. Quantitative Measurement of Density in a Shear Band of Metallic Glass Monitored Along its Propagation Direction. *Physical Review Letters*, 115(3):035501, 2015.
- [167] Jan Schroers. Processing of bulk metallic glass. *Advanced Materials*, 22(14):1566–1597, 2010.

- [168] Jan Schroers und William L. Johnson. Ductile Bulk Metallic Glass. *Physical Review Letters*, 93(25):255506, 2004.
- [169] Jan Schroers und William L. Johnson. Highly processable bulk metallic glass-forming alloys in the Pt-Co-Ni-Cu-P system. *Applied Physics Letters*, 84(18):3666–3668, 2004.
- [170] Christopher A. Schuh und Alan C. Lund. Atomistic basis for the plastic yield criterion of metallic glass. *Nature Materials*, 2(7):449–452, 2003.
- [171] S. Scudino und K. B. Surreddi. Shear band morphology and fracture behavior of cold-rolled Zr_{52.5}Ti₅Cu₁₈Ni_{14.5}Al₁₀ bulk metallic glass under tensile loading. *Journal of Alloys and Compounds*, 708:722–727, 2017.
- [172] Sergio Scudino und Daniel Āžopu. Strain Distribution Across an Individual Shear Band in Real and Simulated Metallic Glasses. *Nano Letters*, 18(2):1221–1227, 2018.
- [173] Hamed Shakur Shahabi, Sergio Scudino, Ivan Kaban, Mihai Stoica, Benjamin Escher, Siegfried Menzel, Gavin Bm Vaughan, Uta Kühn und Jürgen Eckert. Mapping of residual strains around a shear band in bulk metallic glass by nanobeam X-ray diffraction. *Acta Materialia*, 111:187–193, 2016.
- [174] B L Shen und A Inoue. Bulk glassy Fe-Ga-P-C-B-Si alloys with high glass-forming ability, high saturation magnetization and good soft magnetic properties. *Materials Transactions*, 43(5):1235–1239, 2002.
- [175] A. Slipenyuk und J. Eckert. Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅metallic glass. *Scripta Materialia*, 50(1):39–44, 2004.
- [176] Raymond E. Smallman und J. Bishop, Ray. *Modern physical metallurgy and materials engineering*. Butterworth-Heinemann, 1999.
- [177] Frans Spaepen. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 25(4):407–415, 1977.
- [178] Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken und Christoph Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009.
- [179] F. H. Stillinger. A Topographic View of Supercooled Liquids and Glass Formation. *Science*, 267(5206):1935–1939, 1995.
- [180] M. Stolpe, J. J. Kruzic und R. Busch. Evolution of shear bands, free volume and hardness during cold rolling of a Zr-based bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 64:231–240, 2014.
- [181] Y J Sun, X S Wei, Y J Huang und J Shen. Effect of Gd addition on the glass forming ability and mechanical properties in a Zr-based bulk amorphous alloy. *Acta Metallurgica Sinica*, 45(2):243–248, 2009.

- [182] Akira Takeuchi und Akihisa Inoue. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*, 46(12):2817–2829, 2005.
- [183] Lee E. Tanner und Ranjan Ray. Phase separation in ZrTiBe metallic glasses. *Scripta Metallurgica*, 14(6):657–662, 1980.
- [184] Pamela D. Toler. *Mankind: The Story of All Of Us*. Running Press, 2012.
- [185] Morgana Martin Trexler und Naresh N. Thadhani. Mechanical properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 55(8):759–839, 2010.
- [186] S.S Tsao und F Spaepen. Structural relaxation of a metallic glass near equilibrium. *Acta Metallurgica*, 33(5):881–889, 1985.
- [187] David Turnbull. Under what conditions can a glass be formed? *Contemporary Physics*, 10(5):473–488, 1969.
- [188] A. Van den Beukel und J. Sietsma. The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon. *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(3):383–389, 1990.
- [189] J. D. van der Waals. *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*. Doktorarbeit, Leiden, 1873.
- [190] C.A. Volkert und F. Spaepen. Viscosity and structural relaxation in Pd40Ni40P19Si1. *Materials Science and Engineering*, 97:449–452, 1988.
- [191] Masato Wakeda, Junji Saida, Ju Li und Shigenobu Ogata. Controlled Rejuvenation of Amorphous Metals with Thermal Processing. *Scientific Reports*, 5(1):10545, 2015.
- [192] D. Wang, Y. Li, B. B. Sun, M. L. Sui, K. Lu und E. Ma. Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system. *Applied Physics Letters*, 84(20):4029–4031, 2004.
- [193] W Wang. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 52(4):540–596, 2007.
- [194] Wei Hua Wang. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 57(3):487–656, 2012.
- [195] Wei-hua Wang und Q Wei. Enhanced thermal stability and microhardness in Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk amorphous alloy by carbon addition. *Applied Physics Letters*, 71(July):58–60, 1997.
- [196] Wenlong Wang, Nicolas Roubier, Guillaume Puel, Jean-Marc Allain, Ingrid Infante, Jean-Pierre Attal und Elsa Vennat. A New Method Combining Finite Element Analysis and Digital Image Correlation to Assess Macroscopic Mechanical Properties of Dentin. *Materials*, 8(2):535–550, 2015.

- [197] W.H. Wang, C. Dong und C.H. Shek. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 44(2-3):45–89, 2004.
- [198] X. Wang, Q. P. Cao, Y. M. Chen, K. Hono, C. Zhong, Q. K. Jiang, X. P. Nie, L. Y. Chen, X. D. Wang und J. Z. Jiang. A plastic Zr-Cu-Ag-Al bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 59(3):1037–1047, 2011.
- [199] Xutong Wang, Zhuang Tian, Mo Zeng, Niklas Nollmann, Gerhard Wilde und Chengying Tang. Effect of soda lime flux on evaluation of the critical cooling rate of Pd 82 Si 18 amorphous ribbon. *AIP Advances*, 7(9):095308, 2017.
- [200] Theodore A. Waniuk, Jan Schroers und William L. Johnson. Critical cooling rate and thermal stability of Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloys. *Applied Physics Letters*, 78(9):1213–1215, 2001.
- [201] Hans Warlimon. Metallic glasses. *Physics in Technology*, 11:28–32, 1980.
- [202] G. Wilde, G. P. Görler, R. Willnecker und G. Dietz. Thermodynamic properties of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ in the glassy, liquid, and crystalline states. *Applied Physics Letters*, 65(4):397–399, 1994.
- [203] Gerhard Wilde. *Makroskopische Eigenschaftsänderungen unterkühlter metallischer Schmelzen*. Dissertation, DLR, Insitut für Raumsimulation, 1997.
- [204] R. Willnecker, K. Wittmann und G.P. Görler. Undercooling investigations and heat capacity measurements on PdNiP melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 156-158(PART 1):450–454, 1993.
- [205] Alan Wolfenden. *Dynamic elastic modulus measurements in materials*. ASTM International, 1990.
- [206] Wendelin J. Wright, Ricardo B. Schwarz und William D. Nix. Localized heating during serrated plastic flow in bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 319-321:229–232, 2001.
- [207] W. F. Wu, Y. Li und C. a. Schuh. Strength, plasticity and brittleness of bulk metallic glasses under compression: statistical and geometric effects. *Philosophical Magazine*, 88(1):71–89, 2008.
- [208] L.-Q. Xing, Y. Li, K. T. Ramesh, J. Li und T. C. Hufnagel. Enhanced plastic strain in Zr-based bulk amorphous alloys. *Physical Review B*, 64(18):180201, 2001.
- [209] Donghua Xu, Boonrat Lohwongwatana, Gang Duan, William L. Johnson und Carol Garland. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series - Cu_{100-x}Zr_x (x=34 , 36, 38.2, 40 at.%) and mechanical properties of bulk Cu₆₄Zr₃₆ glass. *Acta Materialia*, 52(9):2621–2624, 2004.

- [210] B. Yang, C.T. Liu, T.G. Nieh, M.L. Morrison, P.K. Liaw und R.a. Buchanan. Localized heating and fracture criterion for bulk metallic glasses. *Journal of Materials Research*, 21:915–922, 2006.
- [211] A. R. Yavari, K. Osamura, H. Okuda und Y. Amemia. Small-angle x-ray scattering study of phase separation in amorphous alloys during heating with use of synchrotron radiation. *Physical Review B*, 37(13):7759–7765, 1988.
- [212] Alain Reza Yavari, Alain Le Moulec, Akihisa Inoue, Nobuyuki Nishiyama, Nicoleta Lupu, Eiichiro Matsubara, Walter José Botta, Gavin Vaughan, Marco Di Michiel und Åke Kvick. Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction. *Acta Materialia*, 53(6):1611–1619, 2005.
- [213] Y Yokoyama, K Yamano, K Fukaura, H Sunada und A Inoue. Enhancement of ductility and plasticity of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk glassy alloy by cold rolling, 2001.
- [214] Yoshihiko Yokoyama. Ductility improvement of Zr-Cu-Ni-Al glassy alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316(1):104–113, 2003.
- [215] H. B. Yu, W. H. Wang, H. Y. Bai, Y. Wu und M. W. Chen. Relating activation of shear transformation zones to β relaxations in metallic glasses. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(22):1–4, 2010.
- [216] Hai Bin Yu, Wei Hua Wang, Hai Yang Bai und Konrad Samwer. The β -relaxation in metallic glasses. *National Science Review*, 1(3):429–461, 2014.
- [217] Hai Bin Yu, Wei Hua Wang und Konrad Samwer. The β relaxation in metallic glasses: An overview. *Materials Today*, 16(5):183–191, 2013.
- [218] Richard Zallen. *The physics of amorphous solids*. John Wiley & Sons, 2004.
- [219] Yuqiao Zeng, Nobuyuki Nishiyama, Tokujiro Yamamoto und Akihisa Inoue. Ni-Rich Bulk Metallic Glasses with High Glass-Forming Ability and Good Metallic Properties. *Material Transactions*, 50(10):2441–2445, 2009.
- [220] B. Zhang, R. J. Wang, D. Q. Zhao, M. X. Pan und W. H. Wang. Superior glass-forming ability through microalloying in cerium-based alloys. *Physical Review B*, 73(9):092201, 2006.
- [221] Y. Zhang und a. L. Greer. Thickness of shear bands in metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 89(7):071907, 2006.
- [222] Y Zhang, W H Wang und a L Greer. Making metallic glasses plastic by control of residual stress. *Nature materials*, 5(11):857–60, 2006.
- [223] Z. F. Zhang, J. Eckert und L. Schultz. Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of Zr₅₉Cu₂₀Al₁₀Ni₈Ti₃ bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 51(4):1167–1179, 2003.

- [224] Shengli Zhu, Guoqiang Xie, Fengxiang Qin, Xinmin Wang und Akihisa Inoue. Ni- and Be-free Zr-based bulk metallic glasses with high glass-forming ability and unusual plasticity. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 13:166–73, 2012.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die mechanischen und thermischen Eigenschaften von Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ basierten metallischen Gläsern analysiert. Neben der Grundlegierung wurden auch PdNiPCo und PdNiPFe im Hinblick auf den Einfluss von Mikro-Legieren untersucht. Für diese drei Legierungen konnte festgestellt werden, dass die thermodynamischen Eigenschaften nicht durch Mikro-Legieren beeinflusst werden. Auch das freie Volumen aller Massivgläser liegt im selben Bereich. Darüber hinaus zeigten Ultraschallmessungen, dass das Elastizitätsmodul E , das Schermodul G und die Poissonzahl ν unverändert bleiben. Dies war sehr erstaunlich, da sich die mechanischen Eigenschaften durch das Zulegieren stark ändern. Durch die Zugabe von 0,5% Eisen verliert die PdNiP-Probe einen Großteil ihrer Plastizität. Die Zugabe von 1% Cobalt stabilisiert das System hingegen. Für den plastischen Bereich ε_{bp} der 3-Punkt-Biegeversuche ergeben sich folgende Mittelwerte: PdNiP: $\varepsilon_{bp} = 21\%$, PdNiPCo: $\varepsilon_{bp} = 27\%$ und PdNiPFe: $\varepsilon_{bp} = 10\%$. Daraus kann geschlossen werden, dass nicht nur das gesamte freie Volumen, sondern vielmehr die Verteilung dieses die Plastizität im "as-cast"-Zustand im Hinblick auf das Mikro-Legieren beeinflusst. Die Relaxation der unterschiedlichen PdNiP basierten Massivgläser hat gezeigt, dass sich die Plastizität nur im "as-cast" Zustand unterscheidet. Der Abschreckungsprozess aus der Schmelze ist also entscheidend und ist ursächlich für die unterschiedlichen Plastizitäten.

Im Zug der Relaxation der metallischen Gläser gelang es, die Prozesse der α - und der β -Relaxation zu trennen. Hierfür wurden die Massivgläser bei niedrigen Temperaturen unterhalb des Glasübergangs ausgelagert. So war es auch möglich, durch 3-Punkt-Biegeversuche die Plastizität direkt mit der β -Relaxation zu verknüpfen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Strukturänderung eines metallischen Glases in Bereichen kleiner als ein Atomabstand wichtiger für die Plastizität ist als globale Umordnungen.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Deformation auf die elastischen Konstanten untersucht. Das Kaltwalzen von Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ Proben ergab, dass sich das Elastische-Modul E , das Scher-Modul G und die Poissonzahl ν im Verlauf der Deformation bis 50% nicht messbar ändern. Die unerwartete Beobachtung konnte auch mit Hilfe von Simulationsmessungen der Arbeitsgruppe von Professor Horbach untermauert werden. Die Verformung eines metallischen Glases hat somit keinen messbaren Einfluss auf die makroskopischen und mikroskopischen elastischen Konstanten. Hierzu passen die Messungen der unterschiedlichen PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe, die eine vergleichbare Poissonzahl $\nu \simeq 0,402$ im "as-cast" Zustand haben und dies trotz ihrer stark unterschiedlichen Plastizitäten. Eine Poissonzahl größer als 0,4 ist also kein eindeutiges Kriterium für ein plastisches metallisches Massivglas.

Neben dem Mikro-Legieren wurde auch versucht, die Plastizität von Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ durch kryogenes Verjüngen zu vergrößern, jedoch hat diese Prozedur keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Glasbildners. Die 3-Punkt-Biegeversuche und die DSC-Messungen zeigten keine Verbesserungen im Vergleich zur Referenz. Zur Vergrößerung des Effekts der kryogenen Verjüngung wurden sogar teilrelaxierte Proben vermessen. Die kryogene

Verjüngung lässt sich zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften somit wohl nicht auf alle metallischen Gläser anwenden.

Abschließend wurde erstmals die kritische fiktive Temperatur für PdNiP, PdNiP-Co und PdNiPFe bestimmt. Dabei weisen alle PdNiP-basierten Massivgläser eine sehr niedrige kritische fiktive Temperatur auf und lassen sich dem Typ II zuordnen. Dies war sehr unerwartet, da die unterschiedlichen Legierungen verschiedene Plastizitäten aufweisen. Das Konzept der kritischen fiktiven Temperatur ist somit unpraktikabel, nur der absolute Wert der kritischen fiktiven Temperatur hat keine Aussagekraft über eine Legierung und dient nicht zum direkten Vergleich mit anderen metallischen Gläsern.

Abstract

For this thesis the mechanical and thermal properties of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ based bulk metallic glasses (BMG) were investigated. In addition to the basic alloys, PdNiPCo and PdNiPFe were also measured with respect to the effect of micro-alloying. It was found for these three alloys that the thermodynamic properties are not affected by micro-alloying. Even the free volume of all metallic glasses is in the same range. In addition, ultrasound measurements showed that the elastic modulus E , the shear modulus G and the Poisson's ratio ν remain unchanged within the uncertainties. This was surprising, because the mechanical properties change drastically with the alloying. Adding 0.5% iron the PdNiP sample results in a huge loss of plasticity. Adding 1% of cobalt in contrast stabilizes the system. For the plastic range ε_{bp} of the 3-point bending tests the mean values are: PdNiP: $\varepsilon_{bp} = 21\%$, PdNiPCo: $\varepsilon_{bp} = 27\%$ und PdNiPFe: $\varepsilon_{bp} = 10\%$. Thus it can be concluded that not only the total amount of free volume, but rather its distribution affects the plasticity in the "as-cast" state with respect to the micro alloying.

By annealing the metallic glasses it was possible to separate the processes of α - and β -relaxation. For this purpose the BMGs were annealed at low temperatures below the glass transition. Additionally it was possible to connect the plasticity directly with the β -relaxation in 3-point-bending tests. This suggests that the structural changes of metallic glasses in the range smaller than one atomic distance are more important for the plasticity than global rearrangements.

In addition, the effect of deformation on the elastic constants was investigated. Cold rolling of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ samples revealed that the elastic modulus E , the shear modulus G and the Poisson's ratio ν , do not change during deformations up to 50 %. This unexpected observation was confirmed by simulations from the group of Professor Horbach. Thus, the deformation of a metallic glass has no measurable effect on the macroscopic and microscopic elastic constants. This fits well to the measurements of the Poisson's ratio of the different PdNiP, PdNiPCo and PdNiPFe alloys. Despite their very different plasticity they have a comparable Poisson's ratio of $\nu \simeq 0.402$ in the "as-cast" state. A Poisson's ratio higher than 0.4 is therefore no clear indicator for a plastically deformable BMG.

In addition to micro-alloying, another approach was to increase the plasticity of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ by cryogenic rejuvenation. But this procedure does not affect the properties of the metallic glass at all. To increase the effect of cryogenic rejuvenation even partially relaxed samples were investigated. 3-point bending tests and DSC measurements showed no improvement compared to the reference samples. This shows that the cryogenic rejuvenation is not applicable for every metallic glass.

Finally, the critical fictive temperatures of PdNiP, PdNiPCo and PdNiPFe were determined for the first time in this thesis. All PdNiP-based BMGs have a very low critical fictive temperature and they can be assigned to type II. This was unexpected, because the different alloys have opposing plasticity. Thus, the concept of critical fictive

ABSTRACT

temperature is not applicable. The absolute value of the critical fictive temperature itself has no significant meaning for the direct comparison with other metallic glasses.

Konferenzbeiträge und eingeladene Vorträge

Eingeladene Vorträge:

- Influence of micro alloying on Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, *Guilin University of Technology (Guilin, China)*, 2016
- Mechanical properties of Palladium based bulk metallic glasses, *Institutskolloquium im Institut für Materialphysik (Münster)*, 2018

Vorträge:

- Influence of micro alloying on the bulk metallic glass former PdNiP, *DPG-Konferenz (Berlin)*, 2015
- Ductility changes in the bulk metallic glass former PdNiP due to micro-alloying by adding Cobalt and Iron, *DPG-Konferenz (Regensburg)*, 2016
- The critical fictive temperature of the bulk metallic glass former PdNiP an the influence of micro-alloying, *LAM-Konferenz (Bonn)*, 2016
- Mechanical properties of Palladium based bulk metallic glasses during deformation, *DPG-Konferenz (Dresden)*, 2017
- Mechanical properties of deformed PdNiP based bulk metallic glass formers, *ISMANAM-Konferenz (San Sebastian, Spanien)*, 2017
- Mechanical and thermal properties of Palladium based bulk metallic glasses regarding relaxation and rejuvenation, *RQ-Konferenz (Leoben, Österreich)*, 2017
- Mechanical and thermal properties of PdNiP based bulk metallic glasses, *DPG-Konferenz (Berlin)*, 2018

Poster:

- Hardness measurements of shear bands in the bulk metallic glass Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ by Nanoindentation, *DPG-Konferenz (Dresden)*, 2014
- Impact of micro-alloying on the plasticity of Pd-based bulk metallic glasses, *3rd Sino-German workshop on metallic glasses (Hefei, China)*, 2015
- Impact of micro-alloying on the plasticity of Pd-based bulk metallic glasses, *ISMANAM-Konferenz (Paris, Frankreich)*, 2015
- Mechanical properties of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ based bulk metallic glasses, *Bridging the Scales in Glasses III (Mainz)*, 2017

Publikationen

- Anna Churakova, Dmitry Gunderov, Alexander Lukyanov und Niklas Nollmann. Transformation of the TiNi alloy microstructure and the mechanical properties caused by repeated B2-B190 martensitic transformations. *Acta Metallurgica Sinica(English Letters)*, 28(10):1230-1237, 2015.
- Igor S. Golovin, V. V. Palacheva, A. I. Bazlov, J. Cifre, Niklas Nollmann, Sergiy V. Divinski und Gerhard Wilde. Diffusionless nature of $D0_3 \rightarrow L1_2$ transition in Fe_3Ga alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 656:897-902, 2015.
- Niklas Nollmann, Isabelle Binkowski, Vitalij Schmidt, Harald Rösner und Gerhard Wilde. Impact of micro-alloying on the plasticity of Pd-based bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, 111:119-122, 2016.
- Xutong Wang, Mo Zeng, Niklas Nollmann, Gerhard Wilde, Jiang Wang und Chengying Tang. Thermal stability and non-isothermal crystallization kinetics of $Pd_{82}Si_{18}$ amorphous ribbon. *AIP Advances*, 7(6):065206, 2017.
- Xutong Wang, Zhuang Tian, Mo Zeng, Niklas Nollmann und Gerhard Wilde. Effect of soda lime flux on evaluation of the critical cooling rate of $Pd_{82}Si_{18}$ amorphous ribbon. *AIP Advances*, 7(9):095308, 2017.
- Xutong Wang, Mo Zeng, Niklas Nollmann, Gerhard Wilde, Zhuang Tian und Chengying Tang. Effect of copper addition on the glass forming ability in Pd-Si binary amorphous alloying system. *AIP Advances*, 7(9):095108, 2017.
- Niklas Nollmann, Vitalij Hieronymus-Schmidt, Harald Rösner, Mehrdad Golkia, Gaurav P. Shrivastav, Jürgen Horbach und Gerhard Wilde. The elastic moduli of a deformed bulk metallic glass. *Eingereicht*, 2018.

Lebenslauf

Danksagung

Vor allem möchte ich Prof. Gerhard Wilde für die tolle Betreuung und die Übernahme meiner Arbeit danken. Er hat mich immer tatkräftig unterstützt und war immer bereit für konstruktive Gespräche. Bei Herrn Prof. Busch und Herrn Prof. Kuhn möchte ich mich für die Übernahme der weiteren Gutachten bedanken.

Auch bei Stefan, Martin, Harald und Sergiy bedanke ich mich für die immer guten und konstruktiven Gespräche und vor allem bei Stefan für die Hilfe bei fast allen Geräten.

Des Weiteren möchte ich mich bei unserem Techniker Willi und der gesamten Werkstatt bedanken, die mir immer weitergeholfen haben.

Für die Hilfe bei den TEM-Messungen möchte ich mich bei Vitalij, Sven, Farnaz und Harald bedanken.

Abschließend danke ich natürlich noch allen anderen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, die mich immer unterstützt und für ein tolles Arbeitsklima gesorgt haben.