



## 1 Einführung

Gläser sind seit Anbeginn der Verfestigung der Erdoberfläche ein Produkt der dynamischen endo- und exogenen Veränderungen. Die Rascherstarrung aufgeschmolzenen Gesteins ist ein Effekt, der am Rande vulkanischer Aktivität [1, 2], bei Meteoriteneinschlägen [2] und sogar im Zuge starker elektrischer Entladungen auftritt [3]. Wie auch *Liaw* und *Miller* [4] erwähnen, wussten sich Menschen schon früh diese Materialklasse zu Nutze zu machen: Bereits im Neolithikum sind Hinweise auf regen Handel mit Obsidian (vulkanischem Glas), der als Werkzeuggrundstoff begehrt war, belegt [5, 6]. Handgefertigte Objekte aus silikatischem Glas kamen etwa 1500 Jahre später auf und wurden zuerst aus Ägypten und Mesopotamien beschrieben [4, 7, 8]. Die Entstehung metallischer Gläser ist in der Natur, mit Ausnahme vereinzelter Partikel in Meteoriten [9], bislang nicht belegt. Im Labor wurden die ersten dünnen amorphen Metallschichten bereits in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts von *Kramer* erzeugt [10]. Im Rahmen von Untersuchungen zu dem Einfluss von Gitterstörungen auf die Supraleitung wurden von *Buckel* und *Hilsch* [11] im Jahr 1956 durch die Kondensation von Bi, Ga und Sn-Cu amorphe Schichten auf einer stark gekühlten Unterlage erzeugt. Zuvor hatte bereits *Brenner* mittels Elektrodeposition amorphe Ni-P Legierungen dargestellt [12]. Mittels der Splatquenching Methode<sup>1</sup> konnte die Arbeitsgruppe um *Duwez* am California Institute of Technology erstmalig ein metallisches Glas schmelzmetallurgisch herstellen [13]. Hierbei wurden Abkühlraten bis zu  $10^9 \text{ Ks}^{-1}$  erreicht, um eine Au-Si-Legierung in einen amorphen Festkörper zu erstarren. Bis in die späten achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts war es jedoch nur möglich, dünne Bänder, beispielsweise über die Meltspinning Methode, herzustellen. Erst mit der Darstellung komplexer Legierungssysteme (La-, Mg- und Zr-basiert) gelang es ab Ende der 1980er Jahre verschiedenen Gruppen (*Inoue/ Japan* [14], sowie *Peker, Johnson/ USA* [15]) mit erheblich geringeren Abkühlraten, massive metallische Gläser ( $> 1\text{mm}$ ) herzustellen. In den folgenden Jahren, bis heute, wurden immer neue stöchiometrische Zusammensetzungen gefunden, die hinsichtlich ihrer thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften stets neue Anstöße für weitere wissenschaftliche Untersuchungen gaben. Die mechanischen Eigenschaften der neuen Materialklasse „Massive metallische Gläser“ (BMG)<sup>2</sup> sorgen seit ihrer Einführung für intensive Diskussionen: Als zu Beginn der 1990er Jahre die ersten massiven metallischen Gläser hergestellt werden konnten, gab es hinsichtlich der Ausnutzung ihrer Eigenschaften sehr große Erwartungen: Besondere weichmagnetische Eigenschaften, vermutete Korrosionsbeständigkeit, außergewöhnliche Ermüdungswerte, Kratzbeständigkeit, und vieles mehr sollte sich jeweils mit den ungewöhnlich hohen Festigkeitswerten der rascherstarrten amorphen Metalllegierungen verbinden. In Kombination mit der ungewöhnlich hohen Elastizität wurde den neuen Werkstoffen daher ein hohes Applikationspotential vorausgesagt.

Im Rahmen der weiteren Entwicklung stellte sich jedoch sehr bald heraus, dass viele der amorphen Metalllegierungen zwar ausgezeichnete Bruchfestigkeitswerte sowie eine hohe

---

<sup>1</sup> Schlagartiges Einquetschen eines herabfallenden Schmelztropfens.

<sup>2</sup> Engl. Bulk metallic glasses



Elastizität zeigten, jedoch nahezu nicht plastisch verformbar waren [16-18]. Dieser Umstand dämpfte die Erwartungen hinsichtlich einer industriellen Verwertbarkeit der neuen Werkstoffgruppe; insbesondere hinsichtlich der Formbarkeit und Bearbeitungsfähigkeit, aber auch in Fragen der Versagenssicherheit, beispielsweise in Luftfahrt und Fahrzeugbau. Zudem ist die Herstellung von massiven, vollständig amorphen Proben –abhängig vom Legierungssystem– aufgrund der Abkühlungsanforderungen meist auf sehr kleine Dimensionen ( $< 10\text{mm}$ ) festgelegt. Die Schmelze vor keimbildenden Verunreinigungen zu bewahren, erfordert überdies Bedingungen, die zumeist nur im Labormaßstab zu finden sind.

Vielfältige Ansätze wurden in der Vergangenheit verfolgt, die intrinsische Sprödigkeit der amorphen Materialien zu überwinden: Über die Herstellung von Kompositen [19-21], sowohl durch Einbringen externer Partikel [22] als auch durch Ausscheidung von Sekundärphasen im Material [23], wurden Anisotropien erzeugt. Eine weitere, vielversprechende Route, die Plastizität in dieser Materialklasse zu erhöhen, ist die mechanische Vorverformung [24-29].

Am Beispiel des quaternären metallischen Glases  $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$  sollen in dieser Arbeit Möglichkeiten der mechanischen Vorbehandlung zum Zwecke der Plastizitätserhöhung diskutiert werden und Mechanismen zur Erklärung des geänderten mechanischen Verhaltens aufgezeigt werden.

## 1.1 Thermische Charakterisierung metallischer Gläser

### Allgemeines zum Glaszustand

Metallische Gläser werden, wie viele andere Werkstoffe auch, zumeist aus dem flüssigen Zustand der Schmelze durch Abkühlung gewonnen<sup>3</sup>. Kristalline Phasenumwandlungen mit abnehmender Temperatur benötigen einen Diffusionsprozess der Komponenten, welcher einen thermisch aktivierten, sowie zeit- und temperaturabhängigen Vorgang darstellt [30]. Beim ungestörten Übergang einer Schmelze zum festen Zustand stellen sich Prozesse der Keimbildung- und des Keimwachstums ein, die mit einer hohen Abkühlrate verhindert werden können. Bei rascher Erstarrung, die einem Einfrieren der physikalischen Verhältnisse der Schmelze entspricht, wird die Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes unterdrückt: Nicht nur bei metallischen Gläsern lassen sich über die Einstellung eines bestimmten metastabilen Ungleichgewichtszustands erwünschte strukturelle und mechanische Eigenschaften festlegen. Diese Zusammenhänge werden üblicherweise in einem Zeit–Temperatur–Umwandlungsdiagramm (ZTU–Schaubild) dargestellt (Abbildung 1-1).

Bewegt sich die Abkühlungsrate im Bereich (1) so wird der amorphe Zustand nach dem Überschreiten der Glasübergangstemperatur erreicht. Es ist jedoch durchaus möglich, zum Zweck der thermoplastischen Umformung, das Material vom Glaszustand aus wieder über  $T_g$  hinaus zu erwärmen. Dabei ist zu beachten, dass der enge Temperaturbereich zwischen  $T_g$  und  $T_x$  nicht überschritten wird, da ansonsten Kristallisation droht. Abhängig von der Zusam-

<sup>3</sup> Es gibt auch andere Herstellungspfade, die hier nicht verfolgt werden

menetzung einer Legierung können unterschiedliche Abkühlraten notwendig werden, um die Kristallisation zu verhindern (a, b).

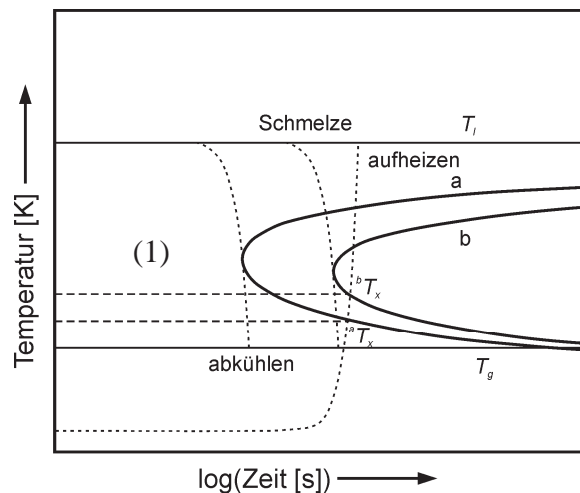


Abbildung 1-1: Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm (ZTU), nach [31]

Charakteristisch für den Glaszustand sind zwei grundlegende physikalische Größen: Der Glasübergang, an dem sich Parameter wie beispielsweise das Volumen  $V$ , die Entropie  $S$  und die spezifische Wärme  $c_p$  ändern, sowie die bereits im vorigen Abschnitt beschriebene, auf Nahordnungsprinzipien aufbauende, amorphe Struktur, der eine langreichweitige, periodische Atomanordnung und damit Translationsperiodizität fehlt [32]. Dennoch gibt es Beziehungen zwischen benachbarten Atomen, wobei man nach chemischer Nahordnung (Atomart), sowie physikalisch-topologischer Nahordnung (Anzahl der Nachbarschaftsbeziehungen, Winkel, Abstände) differenziert. Üblicherweise werden diese Beziehungen in einer Atompaar-Dichte Korrelationsfunktion (PDF)  $\rho_0 g(r)$  beschrieben [4]. Die PDF beschreibt die Verteilung der Abstände zwischen den Atompaaaren, gemittelt über das Volumen und den Winkel. Ermittelt werden diese Daten über Diffraktionsexperimente, beziehungsweise über Fouriertransformation der Strukturfunktion  $S(Q)$ , wobei  $Q$  den Wellenvektor darstellt. Zur Bewertung der strukturellen Verhältnisse erhält man so ein Abbild der unmittelbaren Umgebung eines Atoms.

### Theorien zur Glasbildung und Kinetik

Die Glasbildungsfähigkeit ist jene Eigenschaft eines Materials, vom Schmelzzustand kristallisationsfrei in den amorphen Zustand überzugehen. *Turnbull* beschrieb bereits 1969 Erfordernisse, die notwendig sind, den energetisch günstigeren Zustand des Auskristallisierens erfolgreich zu umgehen. Zur Einstellung einer niedrigen Keimbildungsfrequenz, abgeleitet von der homogenen Keimbildungstheorie einkomponentiger Systeme [33, 34], werden folgende Einflussfaktoren ausgewiesen [35]:

- Eine hohe Viskosität  $\eta$ , die, entsprechend der Einstein-Stokes Beziehung, mit einer kleinen Diffusionskonstante in der Schmelze einhergeht.
- Eine hohe Energiebarriere zur Keimbildung
- Ein möglichst großer Wert der reduzierten Glastemperatur  $T_{rg} = T_g/T_l$ . Unterhalb  $T_g$  gilt die Schmelze bereits als „eingefroren“.



Turnbull schlug daher die reduzierte Glastemperatur  $T_{rg}$  [36] als Maß für die Glasbildungsfähigkeit vor: Für einen Wert für  $T_{rg} > 2/3$  ist die heterogene Keimbildung sehr klein und auf den Temperaturbereich  $0.7 \leq T/T_l \leq 0.8$  begrenzt [36]. Entsprechend sind Legierungen mit  $T_{rg} > 2/3$  besonders stabile Glasbildner. Zusammensetzungen metallischer Gläser befinden sich häufig in der Nähe eines Eutektikums. Je tiefer dieses liegt, desto kleiner ist  $T_l$  und desto besser werden die Glasbildungsfähigkeiten eingeschätzt. Besonders herausragend erfüllt die Legierung Vitreloy 1 ( $Zr_{42.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$ ) diese Kriterien: Mit  $T_{rg} = 0.626$  und einer um bis zu 3 Größenordnungen höheren Viskosität am Schmelzpunkt werden die Turnbullkriterien besonders gut erfüllt. Dies zeigt sich auch in der verhältnismäßig langsamen Abkühlrate von  $R_c = 1 Ks^{-1}$  [35].

Ein anderes Prinzip der Bewertung der Glasbildungsfähigkeit wurde von *Johnson* und *Greer* etabliert: Die Konkurrenz der Phasen [15, 37] oder „Confusion by Design“. Durch eine große Anzahl konkurrierender Phasen wird die Keimbildung von kristallinen Phasen behindert und die Schmelze stabilisiert. Dies wird durch das Legieren von vielen, verschiedenartigen Elementen erreicht, was gleichzeitig auch zu einem Anstieg der Unordnung in der Schmelze führt.

Die größte Beachtung finden in der Literatur die von *Inoue* aufgestellten Kriterien zur Glasbildungsfähigkeit [38]. Dabei stellte er drei Regeln auf, die notwendigerweise für eine hohe Glasbildungsfähigkeit erfüllt sein müssen:

1. Die Legierung muss sich aus mehr als 3 Komponenten konstituieren.
2. Die Atomradien der Hauptkomponenten müssen sich um mindestens 12 % voneinander unterscheiden.
3. Die Mischungsenthalpie der konstituierenden Elemente sollte negativ und möglichst niedrig sein.

*Inoue* geht davon aus, dass durch die Erfüllung dieser Kriterien, eine Schmelze mit relativ hoher Packungsdichte entsteht, die sehr resistent gegen Keimbildung ist. Dennoch gibt es zahlreiche binäre glasbildende Systeme, die zwar nicht ganz so stabil sind wie vielkomponentige, aber dennoch zuverlässig hergestellt werden können (z. B.  $Ni_{62}Nb_{38}$ ). Neben seinen drei Hauptkriterien nennt *Inoue* auch noch ein weiteres Kriterium: Mit zunehmender Größe des Bereichs der unterkühlten Schmelze  $\Delta T_x$ , also des Bereichs der Temperaturdifferenz zwischen Glasübergangstemperatur  $T_g$  und Kristallisationstemperatur  $T_x$ , nimmt die Glasbildungsfähigkeit einer Legierung zu (Abbildung 1-2, Gleichung (1-1)).

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (1-1)$$

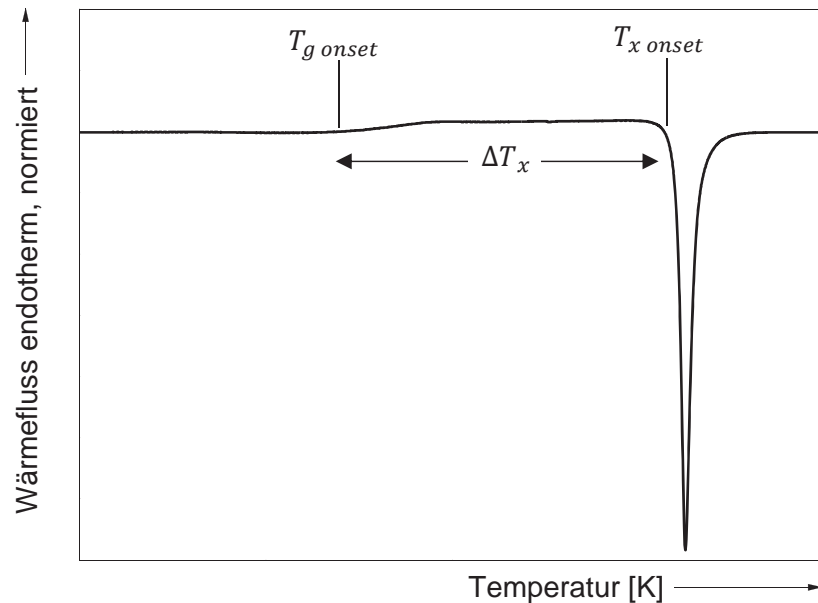


Abbildung 1-2: Darstellung des Bereichs der unterkühlten Schmelze  $\Delta T_x$  in der DSC Kurve eines metallischen Glases

Das Kristallisationsverhalten steht in direkter Abhängigkeit zur Bildungsneigung und Wachstumsfähigkeit kristalliner Keime. Je geringer diese ausgeprägt sind, desto stabiler ist die Schmelze gegen Kristallisation. Für metallische Gläser bedeutet dies: Bei einer hinreichend hohen Abkühlrate der Schmelze wird die Bildung und das Wachstum der Keime unterdrückt und als unterkühlte Schmelze mit der typischen regellosen Anordnung der Atome eingefroren.

Zur Beschreibung der thermodynamischen Verhältnisse während des Abkühlvorgangs und der Kristallisation muss der Verlauf der Freien Enthalpie  $G$  betrachtet werden [32]:

$$G = H - TS. \quad (1-2)$$

Dabei ist  $H$  die Enthalpie des Systems,  $T$  die Temperatur und  $S$  die Entropie. In Abbildung 1-2 wird die Entwicklung der Freien Enthalpie  $G$  bei gleichbleibendem Druck über eine Funktion der Temperatur dargestellt. Die Minimalwerte der Freien Enthalpie werden oberhalb der Schmelztemperatur  $T_m$  im flüssigen Aggregatzustand erreicht; unterhalb von  $T_m$  als feste Phase. Der gleiche Betrag an Freier Enthalpie (Gleichgewicht!) wird im Schnittpunkt der Kurven erreicht und markiert damit die Schmelztemperatur  $T_m$ .

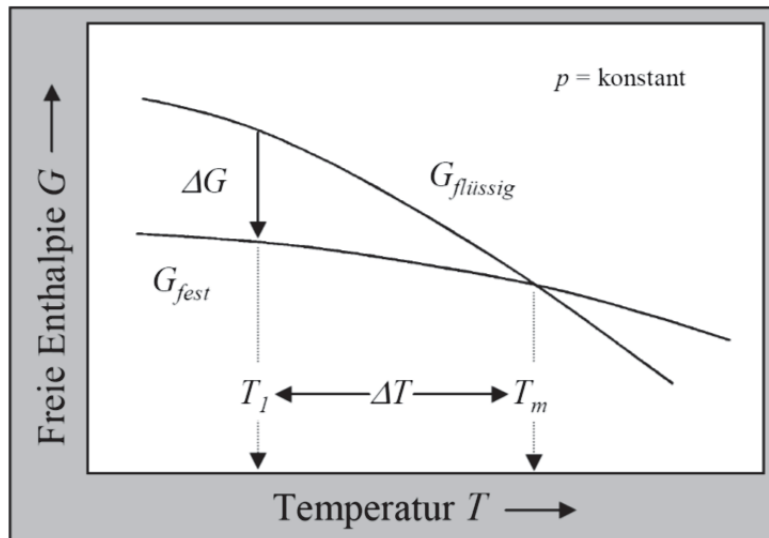


Abbildung 1-3: Verlauf der Freien Enthalpie  $G$  am Phasenübergang flüssig-fest als Funktion der Temperatur  $T$  bei konstantem Druck  $p$ , aus: [32]

Inoue [39] formulierte –in Anlehnung an Turnbull– dazu die Keimbildungsrate  $I$ , in Abhängigkeit der Viskosität  $\eta$  und der Form  $b$  des Keims, sowie den Parametern  $\alpha$  und  $\beta$  und der reduzierten Temperatur  $T_r$ . Dabei sind  $\alpha$  und  $\beta$  dimensionslos und Funktionen der Grenzflächenenergie  $\sigma_{gr}$  des Kontakts flüssiger und fester Phase. Darüber hinaus sind sie abhängig von den veränderlichen Werten des atomaren Volumens  $V$ , der Kristallisationsentropie  $S_f$ , der Kristallisationsenthalpie  $H_f$  und Avogadrozahl  $N_0$  sowie der idealen Gaskonstanten  $R$ . Die Keimwachstumsrate  $U$  wird durch den lokalen Einfluss des Anteils der Keimbildungsstellen  $f$ , der Viskosität  $\eta$ , der reduzierten Temperatur  $T_r$  sowie des Parameters  $\beta$  bestimmt.

$$I = \frac{10^{30}}{\eta} e^{\left(\frac{b\alpha^3\beta}{T_r(1-T_r)^2}\right)} [\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}] \quad (1-3)$$

$$U = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{10^2 f}{1 - e^{-\frac{\beta \Delta T_r}{T_r \left(\frac{T_r}{T_l}\right)}}} [\text{cm s}^{-1}] \quad (1-4)$$

$$\Delta T_r = T - T_r \quad (1-5)$$

$$\alpha = (N_0 V)^{1/3} \sigma_{gr} / \Delta H_f \quad (1-6)$$

$$\beta = \frac{\Delta S_f}{R}. \quad (1-7)$$

Steigt der Parameter  $\alpha$ , so liegt eine hohe Grenzflächenenergie bei gleichzeitiger niedriger Kristallisationsenthalpie vor. Die Grenzflächenenergie, resultierend aus der Oberflächenspannung zwischen Schmelze und Kristall, bildet einen Widerstand gegen das Kristallwachstum. Gleichzeitig liefert im Falle einer unterkühlten Schmelze die Unterkühlung die treibende Kraft, diesen Widerstand zu überwinden. Um ein Kristallwachstum zu erzwingen, muss sich



die Oberfläche vergrößern. Hierzu ist die spezifische Oberflächenenergie  $\gamma_{Ob}$  als Funktion der Temperatur nötig.

Wie bereits vorab erwähnt, handelt es sich bei der unterkühlten, erstarrten Schmelze um einen metastabilen Zustand. Für die Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G$  gilt:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_O \quad (1-8)$$

Dabei ist  $\Delta G_V$  die Energie, proportional zum Volumen, die freigesetzt wird und  $\Delta G_O$ , jene Energie, proportional zur Oberfläche, die zur Vergrößerung derselben aufgebracht werden muss. Setzt man voraus (*bei*  $T < T_s$ ), dass der Keim eine Kugelform hat und sich scharf von der umgebenden flüssigen Phase abgrenzt [40], kann man die Freie Energie unter Vernachlässigung von Temperatur und Kristallstruktur wie folgt annähern:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \gamma_{Ob}. \quad (1-9)$$

$\Delta g$  ist der Wert, der die Umwandlungsenergie pro Volumen beschreibt. Der vorab beschriebene Vorgang wird als *homogene Kristallisation* bezeichnet, weil der Übergang von fest nach flüssig ohne Beteiligung einer weiteren Phase erfolgt. Bereits in der Schmelze sind aufgrund thermischer Fluktuationen kurzlebige, instabile Keime vorhanden. Wird  $T_s$  unterschritten und es wird ein kritischer Keimradius  $r_c$  erreicht, bei dem der Keim seine maximale Enthalpie aufweist, kann er seine Energie sowohl durch Vergrößerung als auch durch Verkleinerung optimieren. Soll diese Barriere überwunden werden, muss Keimbildungsarbeit geleistet werden. Diese kann sowohl durch thermische Fluktuationen als auch durch Zufuhr mechanischer Energie i.S. eines thermomechanischen Äquivalents verrichtet werden. Der kritische Keimradius  $r_c$  ist eine Größe, die an die Stöchiometrie der Legierung gebunden ist. Daraus leitet sich ab, dass bereits kleinste Veränderungen der Zusammensetzung einer glasbildenden Legierung zu einem völlig veränderten Kristallisationsverhalten und letztlich zu einer anderen Glasbildungsfähigkeit führen können.

Verunreinigungen oder Oberflächenoxide können heterogene Keimbildung hervorrufen. Diese Fremdkeime können,–unter der Voraussetzung, dass der Keim die Oberfläche benetzt– ungewollte Kristallisation auslösen. Hierbei wird die zur Keimbildung notwendige Oberflächenenergie  $\gamma_{Ob}$  gesenkt, da in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel zwischen Fremdkeim und Schmelze weniger Oberfläche gebildet werden muss. Dabei spricht man von *heterogener Keimbildung* bzw. *Kristallisation*.

Wie bereits bei den Turnbullkriterien erläutert, ist die homogene Kristallisation am besten durch eine hohe Abkühlrate zu verhindern. Dabei steigt die Viskosität der Schmelze stark an und durch die umgekehrte Proportionalität mit der Diffusionskonstanten  $D$  wird nach der Einstein-Stokes Beziehung der zur Keimbildung notwendige Diffusionsprozess verhindert (1-10) ( $R$  ideale Gaskonstante,  $T$  Temperatur):

$$D \sim \frac{RT}{\eta}. \quad (1-10)$$



Nach Unterschreitung der Glasübergangstemperatur wird die unterkühlte Schmelze mit ihren Strukturmerkmalen eingefroren:

In Abhängigkeit der Kinetik des Rascherstarrungsprozesses wird dabei eine gewisse Menge an Freiem Volumen in dem erstarrten, amorphen Festkörper eingeschlossen. Bereits *van den Beukel* und *Sietsma* setzten sich mit diesem Phänomen auseinander und entwarfen ein Konzept, wie das Freie Volumen beim Unterschreiten des Glasübergangs im Material eingeschlossen wird [41, 42].

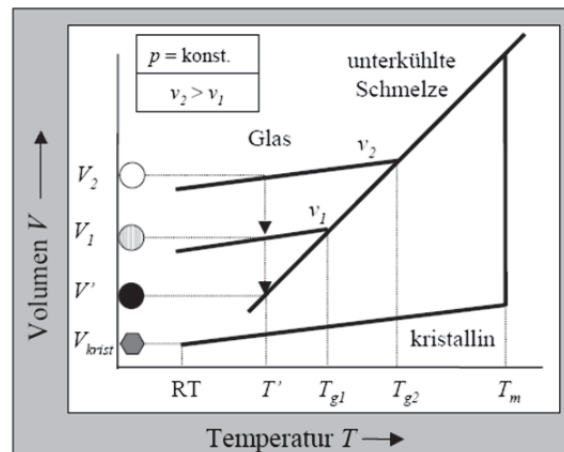


Abbildung 1-4: Verschiedene Abkühlbedingungen (Abkühlraten  $v_1$ ,  $v_2$ ) beim Unterschreiten des Glasübergangs führen zu unterschiedlichem Einschluss Freien Volumens. Aus [32]

Wie in Abbildung 1-4 ersichtlich, wird in Abhängigkeit der Abkühlrate ein unterschiedlich großer Betrag an Freiem Volumen eingeschlossen. Zur Beschreibung gingen *Sietsma* und *van den Beukel* vom reduzierten Volumen  $\chi$  aus (Abbildung 1-5). Das reduzierte Freie Volumen stellt eine lineare Funktion der Temperatur dar ( $B$  ist eine algebraische Konstante):

$$\chi_{eq} = \frac{T - T_0}{B}. \quad (1-11)$$

Bei höheren Temperaturen (A) befindet sich die Entstehung und Vernichtung Freien Volumens im Gleichgewicht. Folgt man der Gleichgewichtsgeraden  $\chi_{eq}$  zu tieferen Temperaturen, so erhält man einen ungestörten Kristallisationsprozess mit einer konsequenten Vernichtung Freien Volumens. Wird die Abkühlung durch Rascherstarrung beschleunigt, fällt die Eigendiffusivität des Systems unter eine kinetische Schranke (B): Trotz Unterschreitung der Glasübergangstemperatur wird nicht mehr analog Freies Volumen vernichtet. Die atomare Packungsdichte eines kristallinen Festkörpers wird somit nicht erreicht. Bei einer fiktiven Temperatur  $T_f$  wird somit ein maximales Volumen  $\chi_0$  eingefroren (C). Kommt es zu einem Wiederaufheizen, so ändert sich zunächst die topologische Nahordnung: Dabei wird Freies Volumen vernichtet und eine strukturelle Relaxation findet statt. Diese strukturelle Relaxation ist beispielsweise in der exothermen Sub- $T_g$  Reaktion in den DSC Kurven erkennbar und damit ein Maß für den Betrag des vernichteten Freien Volumens. Die kinetischen Begrenzungen werden im weiteren Verlauf des Heizens immer kleiner und erreichen schließlich das Niveau



der Gleichgewichtsgeraden  $\chi_{eq}$ . Bei (D) ist der Relaxationsprozess abgeschlossen. Aufgrund der fortwährenden Zufuhr thermischer Energie muss nun neues Freies Volumen aufgebaut werden (thermische Expansion). Dies ist jedoch kinetisch beeinträchtigt. Erst bei (E) wird wieder ein Gleichgewichtszustand erreicht. Dieser Status entspricht der Kristallisationstemperatur  $T_x$ . Die gestrichelte Linie gibt den Betrag des Freien Volumens im Verlauf des Aufheizevorgangs an.

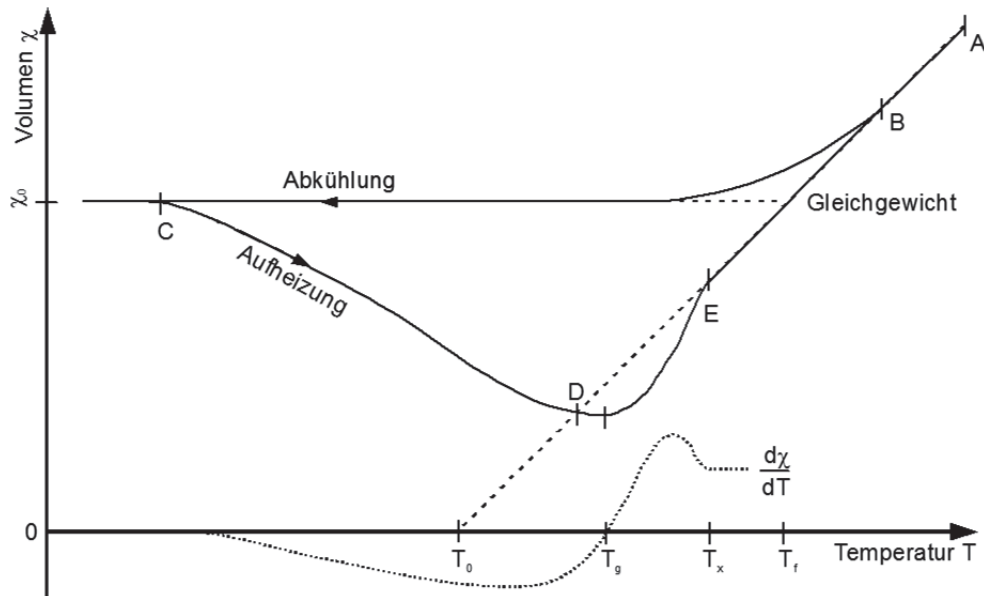


Abbildung 1-5: Freies Volumen bei Abkühlung und Aufheizung als Funktion der Temperatur, nach [41]

Während des Glasübergangs lässt sich –wie in (1-12) dargestellt– auch eine Änderung der spezifischen Wärme  $c_p$  feststellen ( $\beta$  ist ein Proportionalitätsfaktor und  $f_v$  bezieht sich auf das Freie Volumen):

$$(\Delta c_p)_{f_v} = \left( \frac{d\Delta U}{dT} \right)_{f_v} = \beta \frac{dx}{dT}. \quad (1-12)$$

Makroskopisch wird der Glasübergang bei der Temperatur definiert, an der die Viskosität  $\eta$  den Wert  $10^{13}$  Pa·s erreicht [43]. In kleinerem Maßstab kann er als die kinetische Schranke interpretiert werden, an der die Selbstdiffusivität extrem klein wird.

## 1.2 Strukturelle Beschreibung metallischer Gläser

Obwohl metallische Gläser bereits seit über sechs Jahrzehnten bekannt sind, ist die Beschreibung ihrer Struktur auch heute noch eine Herausforderung und Gegenstand vielfältiger wissenschaftlicher Bemühungen [16]. Vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet, handelt es sich bei metallischen Gläsern bei Raumtemperatur um regellos konsolidierte atomare Zusammenhänge, deren Wechselwirkungen sich nur in der direkten Nachbarschaft (SRO)<sup>4</sup> ordnend bemerkbar machen. Tatsächlich jedoch bestehen Strukturen amorpher Metalle aus

<sup>4</sup> Short Range Order



höchst komplexen „Unordnungsstrukturen“, deren Wirkungsreichweite von Art und Charakter der beteiligten Elemente und ihren Bindungseigenschaften abhängt. Zusätzlich spielen noch etwaige mechanische Spannungen, die entweder beim Erstarrungsprozess zurückbleiben oder durch äußere Kräfte in das Material eingetragen werden, eine erhebliche Rolle. Zur Beschreibung der Struktur eines metallischen Glases müssen daher die topologischen (TSRO) und chemischen Nahordnungsprinzipien (CSRO) [41] in Abhängigkeit ihres thermodynamischen Zustands (z.B. der Temperatur) erfasst werden. Darüber hinaus zeigen einige Gläser nicht nur kurzreichweitige Ordnung: Abhängig vom betrachteten Basissystem gibt es Ordnungen bis zur mittleren Reichweite (MRO)<sup>5</sup>. Aufgrund der Vielzahl verschiedener Ordnungsprinzipien sind in der Vergangenheit zahlreiche Modelle entstanden, die zum Ziel haben, einen Regelaufbau in der Struktur metallischer Gläser darzustellen. *Chen* veröffentlichte im Jahr 2008 einen umfangreichen Rückblick, in dem verschiedene Modelle zusammengefasst wurden und die Entstehungsgeschichte des heutigen Kenntnisstands niedergelegt wurde. Die nachfolgenden Ausführungen folgen diesem Schema [16].

Betrachtet man den Aufbau metallischer Gläser unter strukturellen Aspekten, so muss man einerseits zwischen Bereichen vereinzelter Atome bzw. lokalen Clustern und andererseits Iko-saeder-Regionen unterscheiden. Bereits *Frank* wies darauf hin, dass die niedrige Schmelztemperatur metallischer Gläser mit der Ausbildung von Iko-saederstrukturen assoziiert ist, die aufgrund ihrer hohen Packungsdichte keine translatorische Periodizität aufweisen können und daher eine höhere Energiebarriere gegen Kristallisation besitzen. *Inoue* konnte in seinen Untersuchungen nachweisen, dass die Packungsdichte der Atome mit der Glasbildungsfähigkeit korreliert und dabei „icosahedral arrangements“ als konstituierende Struktureinheiten dienen [44-46]. *Bernal* entwickelte ein theoretisches Modell für die Struktur von mono-atomaren metallischen Gläsern, das auf der Vorstellung von dichtgepackten, zufälligen Arrangements basiert. Dabei formuliert er aus thermodynamischer Sicht den Zustand als „frozen metallic liquid“, also als unterkühlte gefrorene Metallschmelze. *Bernal* ging von einem Schalenaufbau aus, der in Abhängigkeit der beteiligten Atomradien in seiner Geometrie bestimmt ist. Er unterschied jedoch in seinen Betrachtungen keine SRO und MRO; auch wurden Aspekte der chemischen Abhängigkeit der Struktur nicht berücksichtigt, die zur Beschreibung insbesondere von Metall-Metalloid Strukturen wichtig sind [47-51].

---

<sup>5</sup> Medium Range Order

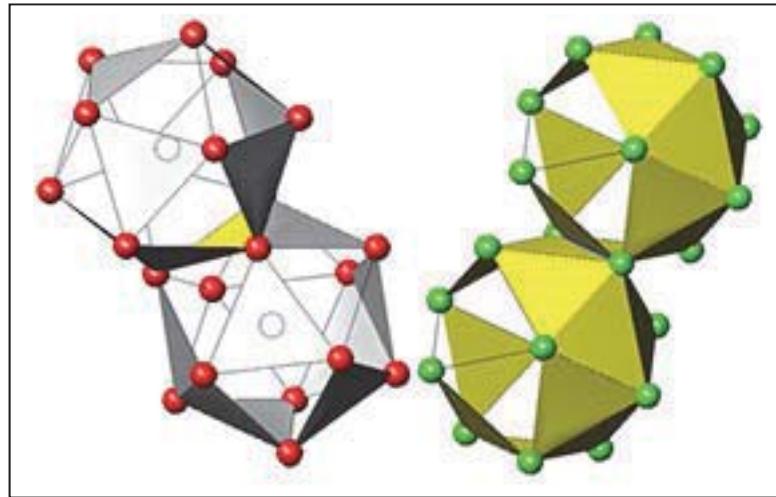


Abbildung 1-6: Icosaederstrukturen in einem metallischen Glas. Hier: Zr-Cu, aus [52].

Unter dem Eindruck von *Bernal's* Ausführungen, entwickelte *Gaskell* [53, 54] ein stereochemisch betontes Modell, das insbesondere bei Metall-Metalloid Zusammensetzungen eine unmittelbare Verwandtschaft zwischen amorphen Nahbeziehungen im Glas und der korrespondierenden kristallinen Äquivalente beschreibt. Für reine Metalllegierungen hat sich dieses Modell jedoch nicht beweisen lassen [16]: Unabhängig der vorliegenden Zusammensetzungen der Legierung und der sich daraus ergebenden atomaren Konfiguration besteht heute darüber Konsens, dass ein bestimmter Ordnungszustand sich nur über relativ kleinen, diskreten Raum erstrecken kann.

*Inoue* erkannte den Zusammenhang, dass mit zunehmender Glasbildungsfähigkeit amorphe Metalle eine höhere Packungsdichte aufweisen [55]. Obgleich kubisch-flächenzentrierte bzw. hexagonale Strukturen eine vergleichsweise hohe Packungsdichte aufweisen können, zeigen diese Konfigurationen jedoch ein völlig anderes Verhalten in unterkühltem Zustand: Die Stabilität der Schmelze gegen Kristallisation ist mit diesen Strukturen nicht zu erklären. Zahlreiche Simulationen zeigten, dass mit einer großen Wahrscheinlichkeit dicht-gepackte ikosaedrische Arrangements die energetisch günstigsten Grundbausteine metallischer Gläser darstellen könnten [35, 56, 57] (Abbildung 1-6). Aufgrund ihrer Geometrie lassen sich diese nicht raumfüllend in vollständigem Zusammenhang konstruieren und lassen daher zahlreiche Freiheitsgrade für atomare Unordnung zu, wie es für die Stabilisierung der Schmelze gegen Kristallisation nötig ist (Energiebarriere). Allerdings vermag auch ein allein auf Icosaederstrukturen beschränktes Modell die realen Verhältnisse in amorphen Metallen nicht ausreichend zu beschreiben: Beim Anlassen quasikristallbildender Legierungen konnte man feststellen, dass sich trotz ikosaedrischer Strukturelemente keine guten glasbildenden Eigenschaften ausprägten [58, 59]. Entsprechend liegt der Schluss nahe, dass auch noch andere strukturbildenden Elemente für den Aufbau eines metallischen Glases verantwortlich sein müssen. Will man die gesamten Struktureigenschaften einer amorphen Metalllegierung erfassen, so muss man sich von der Ebene der SRO lösen und versuchen, die Interaktionen der kleinen Nahordnungseinheiten durch Prinzipien in größerem Maßstab (MRO) zu beschreiben [60]:

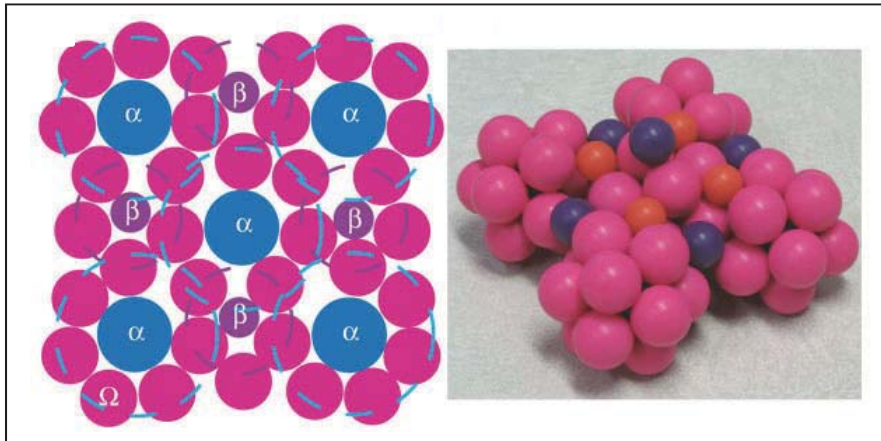


Abbildung 1-7: *Miracle's* Modell der „solute-centered-cluster“ aus [61]

*Miracle* entwickelte ein Modell von „solute-centered atomic clusters“ (Abbildung 1-7), die er als kleinste schalenartige Nahordnungseinheit beschrieb. Eine übergeordnete Struktur entsteht auf Basis seines Modells, wenn sich jene Struktureinheiten in kubisch-flächenzentrierter oder hexagonal-primitiver Konfiguration zueinander anordnen [56, 61]. Darüber hinaus machte er deutlich, dass sich diese Einheiten aufgrund interner Spannungen und Einengungen nicht vereinigen können und daher der amorphe Charakter gewahrt bleibe. *Sheng* [62] schlug ein alternatives Modell vor (Abbildung 1-8) und verglich anhand zahlreicher experimenteller Studien binärer Systeme die jeweilige SRO und MRO, die sich in Abhängigkeit unterschiedlicher chemischer und topologischer Charakteristik darstellen ließ. Er unterlegte diese Untersuchungen mit Simulationen, die zeigen, dass höher ordnende Cluster-Cluster Strukturen einer fünfzähligen Symmetrie folgen und determinierte die Größe dieser Struktureinheiten mit 1-2 nm Ausdehnung.

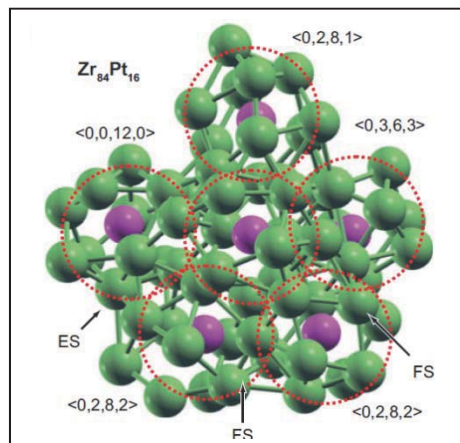


Abbildung 1-8: Konzept der fünfzähligen Symmetrie (Cluster-Cluster) nach *Sheng et al.* (aus [62])

### 1.3 Verformungsverhalten metallischer Gläser

Die Beurteilung des Verformungsverhaltens massiver metallischer Gläser ist ebenso wie die Diskussion um die strukturellen Eigenschaften auch heute noch Gegenstand intensiver Forschung. Gleichmaßen lässt sich das mechanische Verhalten dieser Materialgruppe nicht mit einer einzigen umfassenden Theorie begründen, sondern verlangt je nach Basissystem, Belas-



tungsart und thermodynamischem Kontext verschiedene Ansätze, die in Kombination miteinander die realen Verhältnisse anzunähern vermögen. Darüber hinaus lässt sich die Verformung des Materials sowohl (kontinuums-) mechanisch, thermodynamisch, geometrisch oder strukturell beschreiben.

Grundsätzlich lassen sich die Verformungsarten nach „elastisch“ und „plastisch“ differenzieren: Entsprechend des Hooke'schen Gesetzes folgt im elastischen Regime die Dehnung linear der aufgetragenen Spannung und lässt sich –so die Theorie– rückstandslos bei Entlastung wieder in den Ausgangszustand überführen. Mit dem Überschreiten der Proportionalitätsgrenze kommt es hingegen zu einer dauerhaften Verformung des Materials. In diesem sehr einfachen Modell sind jedoch keine Zeitabhängigkeiten, Eigenspannungen oder Strukturänderungen berücksichtigt, die im Rahmen der Belastung auftreten können.

Um das Verformungsverhalten metallischer Gläser in Bezug auf Veränderungen der Struktur präziser beschreiben zu können, entwickelten bereits *Cohen* und *Turnbull* die Theorie des Freien Volumens [43]. Die auf der Basis eines Modells harter Kugeln angelegten Strukturen begrenzen sich gegenseitig in ihrer Beweglichkeit. Gleichzeitig kommt es aber zu Diffusionsvorgängen beweglicher Atome. Beide, die in die Diffusion involvierten Atome und die begrenzten Einheiten, befinden sich in andauernder Bewegung. Stellt man sich nun ein Freies Volumen  $V_f$  vor, das zwischen den beweglichen Einheiten Leerstellen bildet, findet die Mobilität der in den Eigendiffusionsprozess eingebundenen Atome neue Freiheitsgrade (Atomic Jump Modell). Diskret beschreiben lässt sich dieser Vorgang anhand der Wahrscheinlichkeit  $P$  der Besetzungen von Leerstellen (1-13) und deren Beziehung zum Koeffizienten der Eigendiffusion  $D$  (1-15). Zur Betrachtung werden jedoch nur Leerstellen ab einem kritischen Durchmesser von  $v^*$  einbezogen:

$$P(v^*) = \int_{v^*}^{\infty} P(v) dv = e^{(-\psi v^*/v_f)} \quad (1-13)$$

$$D(v^*) = ga(v^*)u \quad (1-14)$$

$$D = gau e^{(-\psi v^*/v_f)}. \quad (1-15)$$

Dabei hängt  $D$  von der Größe der begrenzten Strukturen  $a(v)$ , von der kinetischen Gasgeschwindigkeit  $u$  und dem geometrischen Faktor  $g$  ab (1-14). Ein Korrekturfaktor  $\psi$ , der einen Wert zwischen 0.5 und 1 annehmen kann, dient dazu, den kritischen Durchmesser  $v^*$  an die unterschiedlichen atomaren Verhältnisse anzupassen.

Kombiniert man die obigen Beziehungen so ergibt sich (1-16):

$$D = D(v^*)P(v^*). \quad (1-16)$$

*Spaepen* schlug schon Ende der 1970er Jahre vor, die Verformung metallischer Gläser nach ihrem Fließverhalten zu beurteilen [63]. Gemeinsam mit *Taub* entwarf er später zwei voneinander unabhängige Mechanismen der plastischen Verformung von amorphen Metallen [64]. Unterschieden werden die Mechanismen in seinem Modell nach Temperaturbereich, Viskosität und Scherspannung:



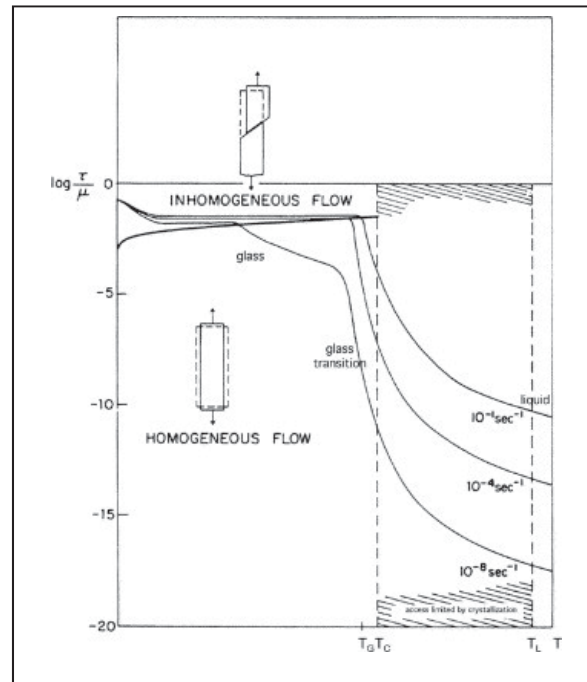


Abbildung 1-9: Homogenes und inhomogenes Fließverhalten unter Last in Abhängigkeit von Viskosität, Temperatur und Scherspannung aus [65]

Irreversible Scherung in metallischen Gläsern geschieht im Zuge der Akkumulation lokaler Scherereignisse: Damit diese Ereignisse auch tatsächlich irreversibel bleiben, muss zumindest ein Mindestmaß an Platzwechsellvorgängen auf der untersten Ebene stattgefunden haben. Dies geschieht bei kristallinen Materialien im Zentrum einer Versetzung. Die Analogien im Glas werden als „flow defects“ oder „shear transformation zones (STZs)“ bezeichnet [65].

Bei großer anliegender Spannung ( $\tau > G^*/50$ ) und niedrigen Temperaturen ( $T < 0.7 T_g$ ) ist plastische Verformung inhomogen (Abbildung 1-9). Dabei wird die Spannung in einigen wenigen dünnen Scherbändern lokalisiert und wird von einer Veränderung der Verformungsgeschwindigkeit nicht beeinflusst. Homogenes Fließen, findet in einem Temperaturbereich von  $0.7 T_g < T < T_x$  statt, wenn gleichzeitig nur geringe Scherspannungen wirksam werden ( $\tau < G^*/100$ )<sup>6</sup>: Jedes Volumenelement wird dabei gleichermaßen verformt. Mit Ausnahme der höchsten Spannungszustände können die Fließeigenschaften als Newton'sches Fließen bezeichnet werden: Die Spannung ist hier direkt proportional zur Verformungsgeschwindigkeit.

In seiner allgemeinen Form verband *Spaepen* [63] *Cohen's* (1-16) Wahrscheinlichkeitsaussage der Platzwechsellvorgänge mit einer energetischen Betrachtung (1-17). Dabei bezog er die Scherrate  $\dot{\gamma}$ , den Anteil potentieller Leerstellen  $\Delta f$  und den Verlust freier Enthalpie  $\Delta G$  mit ein.  $\Delta G^m$  stellt die Aktivierungsenergie dar,  $k$  ist die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur.

<sup>6</sup>  $G^*$  Schermodul



$$\dot{\gamma} = \Delta f e^{\left(\frac{-\psi v^*}{V_f}\right)} 2v \sinh\left(\frac{\Delta G}{2kT}\right) e^{\left(\frac{-\Delta G^m}{kT}\right)}. \quad (1-17)$$

Angewandt auf das Prinzip des inhomogenen Fließens, das für diese Arbeit insofern von Bedeutung ist, da sämtliche Verformungsversuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wies *Spaepen* darauf hin, dass sich der Grad der Unordnung durch den Einfluss von Scherspannung erhöht, wohingegen die Eigendiffusion als ordnende Kraft wirkt, die die Enthalpie des Systems senkt. Unter Berücksichtigung, dass die Viskosität  $\eta$  eine Größe in Abhängigkeit von Scherspannung  $\tau$  und  $\Omega$ , dem atomaren Volumen darstellt, lässt sich unter Einbeziehung der Einstein-Stokes Gleichung folgende Aussage über die Beziehung von Spannung und Diffusion treffen (1-18). Dabei stellt  $\lambda$  die Platzwechselfdistanz der Atome dar.

$$D = \frac{kT\lambda^2}{6\Omega\eta}. \quad (1-18)$$

Aus experimentellen Beobachtungen lässt sich ein „shear softening“ von metallischen Gläsern als Reaktion aufgebrachtener Scherspannung verzeichnen. Entsprechend trifft *Spaepen* die Aussage, dass mit zunehmendem Freiem Volumen  $V_f$  die Viskosität  $\eta$  sinkt. Später erweiterte *Spaepen* seine Sicht noch um die Erkenntnis, dass das Generieren Freien Volumens  $V_f$  aufgrund von Verformung direkt proportional der aufgetragenen Volumenkräftdichte ist, dem Produkt aus Scher- und Dehnrates [65].

Ein anderer Ansatz zur Beschreibung der Verhältnisse in metallischen Gläsern unter Deformation sind die bereits mehrfach erwähnten Schertransformationzonen (STZs). Nach *Argon* findet Scherverformung aufgrund „spontaner und kooperativer Umorganisation von einem Cluster aus zufällig dicht gepackten Atomen“ statt [66, 67].

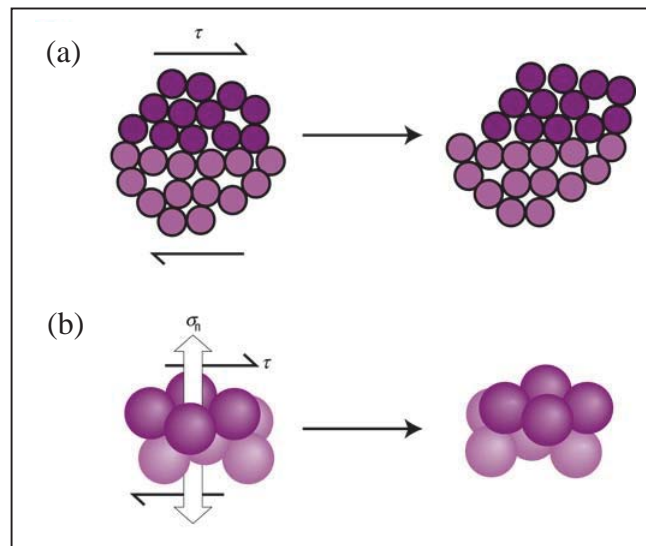


Abbildung 1-10: (a) Zweidimensionales Schema einer Schertransformationzone in einem amorphen Metall. (b) Übertragung des Prinzips in die 3. Dimension, aus [67]

Eine Scherdeformation entsteht nach dieser Theorie als Kompensation, um die Scherspannung  $\tau$  aufzunehmen, wobei die in Abbildung 1-10 (a) und (b) dargestellten dunklen Bereiche sich gegen die helleren Atome verschieben. Im Gegensatz zur „Atomic Jump Theorie“ *Spaepen's*