Die Rolle der ikosaedrischen Nahordnung bei Glasbildung und Kristallisation im System Zr-Ti-Ni-Cu-Be

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Stefan Mechler
aus Berlin

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwisseschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Hoffmann
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. John Banhart
Berichter: Prof. Dr. -Ing. Jürgen Eckert

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.01.2007

Berlin 2007
D 83

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

I Grundlagen **5**

2 Theoretischer und experimenteller Hintergrund **7**

2.1 Glasbildung – Klassische Argumente . . . 7
2.2 Notwendigkeit eines Einbezugs einer ikosaedrischen Nahordnung in die bestehenden Modelle 9
2.3 Das „Frustrationsprinzip“ - Quasikristalle und Polytetraedrische Phasen . . . 9
2.3.1 Frustration . . . 9
2.3.2 Bildung von Quasikristallen und polytetraedrischen Phasen . . . 11
2.4 Der stabile Zr-Ti-Ni Quasikristall . . . 11
2.5 ISRO von metallischen Schmelzen - Einfluß auf deren Unterkühlbarkeit . . . 12
2.6 Topologische Modelle zur Struktur metallischer Gläser . . . 14
2.6.1 Bernal-Polk Modell . . . 14
2.6.2 Effiziente Packung atomarer Cluster . . . 14
2.7 Bildung von Quasikristallen und ISRO in metallischen Gläsern . . . 15
2.7.1 Quasikristallbildner . . . 15
2.7.2 Glasbildende Systeme auf Zr-Basis . . . 15
2.8 Erweiterung der Turnbull-Kriterien über Einbezug der Nahordnung . . . 17

3 Experimentelle Methoden **19**

3.1 Herstellung metallischer Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser . . . 19
3.1.1 Herstellung massiver Gläser im HF-Levitationsofen . . . 19
3.1.2 „Splat-Quenching“ . . . 19
3.2 Wärmebehandlungen . . . 19
3.3 Probencharakterisierung . . . 20
3.3.1 Wärmefluß-Kalorimetrie (DSC) . . . 20
3.3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . 20
3.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . 21
3.4 Analytische Methoden . . . 21
3.4.1 Analyse von Röntgendiffraktogrammen . . . 21
3.4.2 Bestimmung der Interferenzfunktion mittels TEM . . . 22
3.4.3 Bestimmung der Paarverteilungsfunktion . . . 23

II Kristallisation Be-haltiger Massivgläser **25**

4 $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Ni_{10}Cu_{7,5}Be_{27,5}$ (V4): Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf die Kristallisation des Glases **27**
4.1 Mikrostruktur des Glases nach Wärmebehandlungen bei 573 K . . . 27
4.2 Einfluß auf den Glasübergang . . . 28
4.3 Einfluß der Vorglühung auf die Kristallisationssequenz . . . 28
4.4 Die Strukturen der in V4 gebildeten Phasen . . . 32
4.5 Zusammensetzungen der Phasen . . . 35
4.6 Resumé . . . 37

5 $Zr_{41}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ (V1): Kristallisation des Glases während isothermer Wärmebehandlung **39**
5.1 Kalorimetrische Charakterisierung der Kristallisation . . . 40
5.2 Kristallisationssequenz . . . 41
5.2.1 Bildung einer quasikristallinen Phase . . . 41
5.2.2 Bildung einer Laves-Phase . . . 42
5.3 Vollständige Kristallisation . . . 43
5.4 Zusammensetzung der Phasen . . . 44
5.5 Resumé . . . 45

6 Zusammenhänge zwischen Legierungszusammensetzung und Kristallisationsverhalten **47**

III Die Beziehung zwischen metallischen Gläsern und Quasikristallen **49**

7 $Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{13,8}Cu_{10,3}$ (V4-0): Glas- und Quasikristallbildung **51**
7.1 Mikrostruktur im Herstellungszustand „Ingot“ . . . 51
7.2 Mikrostruktur von V4-0 nach Rascherstarrung mittels „Splat-Quenching“ . . . 52
7.3 Kalorimetrische Charakterisierung der Kristallisation der amorphen Phase . . . 55
7.3.1 Aufheizexperiment mit 4 K/min . . . 55
7.3.2 Isotherme Kristallisation . . . 56
7.4 Kristallisationssequenz . . . 56
7.4.1 Phasenumwandlung amorph-quasikristallin . . . 56
7.4.2 Umwandlung der Quasikristalle in kristalline Phasen . . . 57
7.5 Beschreibung der Phasenumwandlungen mittels In-Situ XRD . . . 58
7.6 Resumé . . . 60

8 Die Rolle von Be bei Glasbildung, Struktur und Kristallisation des Glases **61**
8.1 Glasbildungsfähigkeit . . . 61
8.2 Einfluß von Be auf die Struktur der Gläser . . . 63
8.3 Kalorimetrische Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens der Gläser der Reihe V4-X . . . 64
8.3.1 Einfluß auf T_g . . . 64
8.3.2 Einfluß von Be auf die Kristallisation . . . 64
8.4 Kristallisationssequenz in Abhängigkeit vom Be-Gehalt . . . 66
8.4.1 Direkte Bildung von Quasikristallen bei Be-Gehalten von bis zu 20 at-% . . . 66
8.4.2 Charakterisierung der Phasenumwandlungen mittels In-Situ XRD . . . 67
8.4.3 Einfluß der Aufheizrate auf die Bildung von Quasikristallen . . . 69

8.4.4 Direkte Bildung von kristallinen Phasen bei Be-Gehalten von 25 at-% bis 35 at-% . . . 70
8.5 Abhängigkeit des Umwandlungsverhaltens der Gläser der Reihe V1-X vom Be-Gehalt 70
8.5.1 Einfluß von Be auf T_g 70
8.5.2 Einfluß von Be auf das Kristallisationsverhalten 71
8.6 Resumé 74

9 Kristallisationsverhalten von $Zr_{50,5}Ti_{25,3}Ni_{11,3}Cu_{12,9}$ 75
9.1 Kalorimetrische Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens der amorphen Phase 75
9.2 Kristallisationssequenz während des Aufheizens mit 4 K/min 76
9.2.1 Polymorphe Phasenumwandlung amorph-quasikristallin 77
9.2.2 Phasenumwandlungen der quasikristallinen Phase V1-QC-I 79
9.3 Charakterisierung der Phasenumwandlungen mittels In-Situ XRD 81
9.4 Resumé 82

IV Diskussion und Zusammenfassung 83

10 Kristallisation der metallischen Massivgläser V4 und V1 85
10.1 Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf die Kristallisationssequenz 85
10.2 Entmischung der Gläser bei der Kristallisation 87
10.3 Quasikristallbildung, Stabilität der Gläser und Glasbildungsfähigkeit 87
10.4 Aktuell existierende Modelle zur Kristallisation Zr-basierter Gläser 89

11 Die Rolle der ikosaedrischen Nahordnung in glasbildenden Zr-Ti-Ni-Cu(-Be) Legierungen 91
11.1 Glasbildungsfähigkeit; Rolle von Be 91
11.2 Auswirkungen von Be auf die Struktur der Gläser 92
11.2.1 Ikosaedrische Ordnung des Be-freien Glases V4-0 92
11.2.2 Störung der ikosaedrischen Ordnung durch Be 95
11.2.3 Resumé 99
11.3 Einfluß von Be auf das Kristallisationsverhalten der Gläser 99
11.3.1 Bildung von Quasikristallen aus Be-freien amorphen Zr-Ti-Ni-Cu 99
11.3.2 Einfluß von Be 102
11.3.3 Vergleichende Diskussion 105
11.4 Modell der Glasbildungsfähigkeit und der Stabilität von Gläsern in Zr-Ti-Ni-Cu(-Be) 105
11.4.1 Glasbildungsfähigkeit und Stabilität innerhalb der Legierungsreihen V1-X und V4-X . 106
11.4.2 Gegenläufigkeit von GFA und Stabilität des Glases in V1 und V4 109

12 Struktur metallischer Gläser auf Zr-Ti-Ni-Cu(-Be) Basis 111
12.1 Umwandlungsverhalten der quasikristallinen Phase in Zr-Ti-Ni-Cu Legierungen 111
12.2 Stabilität der quasikristallinen Phasen 113
12.3 Abhängigkeit der Glasbildungsfähigkeit von der Zusammensetzung 114
12.4 Modell der Struktur metallischer Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser 116
12.5 Glasbildung als Folge einer destabilisierten, „frustrierten“ quasikristallinen Struktur 121
12.6 Design von metallischen Gläsern 122

13 Zusammenfassung 125

A Ergänzende Untersuchungen 127

Abbildungsverzeichnis

2.1 Aufbau eines Ikosaeders aus Tetraedern 10
2.2 Vergleich eines ikosaedrischen Clusters mit einem kuboktaedrischen Cluster 10
2.3 Ein aus Zr, Ti und Ni bestehender Bergmann-Cluster 12
2.4 Paarverteilungsfunktionen von Modell-Schmelzen bei verschiedenen Temperaturen 13
2.5 Shematische Darstellung der Struktur eines ⟨12-10-9⟩ „Miracle“-Glases 15

3.1 Vorgehensweise für die Erstellung von Interferenzfunktionen aus Elektronenbeugungsaufnahmen 22
3.2 Vergleich eines Röntgendiffraktogramms einer amorphen Phase mit einem bei der Bestimmung von Paarverteilungsfunktionen erhaltenem Strukturfaktor 23

4.1 Röntgendiffraktogramme von V4 nach Wärmebehandlung bei 573 K 27
4.2 Kalorimetrischer Glasübergang von V4 nach Wärmebehandlung bei 573 K 28
4.3 Einfluß einer Wärmebehandlung bei 573 K auf das Kristallisationsverhalten von V4 30
4.4 Röntgendiffraktogramme von V4 nach Vorglühung und Teilkristallisation 30
4.5 Mikrostruktur von V4 nach Vorglühung und Teilkristallisation des Glases 31
4.6 Elektronenbeugungsaufnahmen der Phase Z in V4 32
4.7 Kristallisation des Glases V12 33
4.8 TEM-Hellfeld- und Elektronenbeugungsaufnahmen eines Quasikristalls in V4 33
4.9 TEM-Hellfeld- und Elektronenbeugungsaufnahmen der CsCl-Phase in V4 34
4.10 Elementverteilungsbilder von Quasikristallen in V4 36
4.11 Mikrostruktur von V4 nach Vorglühung und Teilkristallisation des Glases 37

5.1 Kristallisation des Massivglases V1 bei Aufheizen mit 100 K/min 39
5.2 Isotherme Kristallisation des Glases V1 40
5.3 Einfluß der Wärmebehandlungstemperatur im isothermen Fall auf die Kristallisation des Glases V1 40
5.4 Bildung quasikristalliner Phasen in V1 41
5.5 TEM-Hellfeld- und Elektronenbeugungsaufnahmen von Quasikristallen in V1 42
5.6 TEM-Hellfeld- und Debye-Scherrer Aufnahme von Nanoquasikristallen in V1 42
5.7 Bildung von kristallinen Phasen in V1 43
5.8 TEM-Hellfeld- und Elektronenbeugungsaufnahmen der Laves Phase in V1 43
5.9 Rietveld-Analyse von kristallinen Phasen in V1 44
5.10 Elementverteilungsbilder von Quasikristallen im Glas V1 44

7.1 Mikrostruktur der Legierung V4-0 im Herstellungszustand „Ingot“ 52
7.2 Mikrostruktur von V4-0 in Abhängigkeit der Abschreckrate nach Rascherstarrung mittels „Splat-Quenching“ 53

7.3 Mikrostruktur des quasikristallinen Zustands von V4-0 nach Rascherstarrung 53
7.4 Charakterisierung der amorphen Phase von V4-0 mittels HRTEM 54
7.5 Elektronenbeugungsaufnahmen von amorphen Phasen nach unterschiedlicher Abschreckgeschwindigkeit in V4-0 54
7.6 Interferenzfunktionen amorpher Phasen von V4-0 nach verschiedenen Abschreckraten 55
7.7 Kristallisation der amorphen Phase von V4-0 bei Aufheizen mit 4 K/min 55
7.8 Isotherme Kristallisation von V4-0 56
7.9 Bildung einer quasikristallinen Phase als primäre Phase in V4-0 bei Aufheizen mit 4 K/min . . 57
7.10 Mikrostruktur der aus der amorphen Phase von V4-0 bei Aufheizen mit 4 K/min gebildeten quasikristallinen Phase 57
7.11 Bildung kristalliner Phasen nach Zerfall der Quasikristalle in V4-0 58
7.12 Rietveld-Analyse kristalliner Phasen in V4-0 58
7.13 In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm der Kristallisation von V4-0 bei Aufheizen mit 4 K/min . . . 59

8.1 Abhängigkeit der Mikrostruktur im Zustand „Ingot“ vom Be-Gehalt der Legierung 62
8.2 Abhängigkeit der Struktur amorpher Phasen vom Be-Gehalt in V4-X 63
8.3 Abhängigkeit der Struktur amorpher Phasen vom Be-Gehalt in V1-X 64
8.4 Einfluß von Be auf Kristallisationsverhalten von Gläsern in V4-X 65
8.5 Direkte Bildung von Quasikristallen in Gläsern der Reihe V4-X während Aufheizen mit 4 K/min 67
8.6 In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm der Kristallisation von V4-10 bei Aufheizen mit 4 K/min . . . 68
8.7 In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm der Kristallisation von V4-20 bei Aufheizen mit 4 K/min . . . 68
8.8 Kristallisation der Gläser V4-15 und V4-20 bei erhöhter Aufheizrate 69
8.9 Primäre Phasen in V4-15 und V4-20 bei erhöhter Aufheizrate 69
8.10 Bildung kristalliner Phase als primäre Phasen bei hohen Be-Gehalten in V4-X 70
8.11 Kristallisation von Gläsern der Legierungsreihe V1-X 71
8.12 Einfluß des Be-Gehaltes auf Glasübergang und primäre Kristallisation in V1-X 71
8.13 Bildung von Quasikristallen in V1-0 als primäre Phase. 72
8.14 In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm während des Aufheizens von V1-0 mit 4 K/min 73
8.15 Isotherme Kristallisation von Gläsern der Reihe V1-X 73

9.1 Kristallisation der amorphen Phase von V1-QC bei Aufheizen mit 4 K/min 76
9.2 Isotherme Kristallisation von V1-QC 76
9.3 Kristallisationssequenz von V1-QC bei Aufheizen mit 4 K/min 77
9.4 Mikrostruktur von V1-QC im Herstellungszustand „Splat“ 77
9.5 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Bildung der primären Quasikristalle V1-QC-I aus der amorphen Phase von V1-QC 78
9.6 Nachweis der polymorphen Bildung von Quasikristallen in V1-QC mittels HRTEM 79
9.7 Mikrostruktur von V1-QC nach Umwandlung der primären Quasikristalle in weitere Quasikristalle 80
9.8 In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm der Kristallisation von V1-QC bei Aufheizen mit 4 K/min . . 81

10.1 Gegenläufigkeit von Glasbildungsfähigkeit und Stabilität von Gläsern in Zr-Ti-Ni-Cu-Be . . . 88

11.1 Simulation eines Diffraktogramms der amorphen Phase von V4-0 93
11.2 Paarverteilungsfunktionen amorpher und quasikristalliner Phasen in V4-0 94
11.3 Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit auf den Grad der ikosaedrischen Nahordnung der amorphen Phase von V4-0 95

11.4 Vergleich der Lage der Maxima im Diffraktogramm amorpher Phasen und von Quasikristallen bei verschiedenem Be-Gehalt . . . 96
11.5 Vergleich der Struktur von Gläsern in V4-X anhand ihrer Diffraktogramme . . . 97
11.6 Einfluß von Be auf normierte Interferenzfunktionen amorpher Phasen der Reihe V4-X . . . 97
11.7 Quantifizierung der Abweichung der Struktur amorpher Phasen von Zr-Ti-Ni-Cu-Be von einer ikosaedrischen Nahordnung . . . 98
11.8 Paarverteilungsfunktionen von Gläsern der Legierungsreihe V4-X. . . . 98
11.9 Vergleich der Lage der Maxima im Diffraktogramm amorpher Phasen und von Quasikristallen bei verschiedenem Be-Gehalt . . . 100
11.10 Einfluß von Be auf die Lage der Glas- und der Kristallisationstemperatur in Gläser von V4-X und V1-X . . . 102
11.11 Thermische Stabilität der Gläser mit variiertem Be-Gehalt . . . 103
11.12 Metastabiles Zustandsschaubild für das Legierungssystem V4-X . . . 104
11.13 Schematische Darstellung der Freien Enthalpie unterkühlter Schmelzen, bzw. Gläsern in Bezug zu quasikristallinen und kristallinen Phasen von glasbildenden Systemen . . . 107
11.14 Zusammenhang von thermischer Stabilität der Gläser mit dem Grad der Störung der ISRO in Gläsern von V4-X und V1-X . . . 109

12.1 Zusammensetzungen quasikristalliner Phasen in Zr-Ti-Ni-Cu Legierungen im Vergleich zum stabilen Zr-Ti-Ni Quasikristall . . . 112
12.2 Drei-dimensionale Darstellung der Zusammensetzungen quasikristalliner Zr-Ti-Ni-Cu Phasen im Vergleich zum stabilen Zr-Ti-Ni Quasikristall . . . 113
12.3 Zusammenhang von Zusammensetzung der Legierung mit der Glasbildungsfähigkeit, der Art der primären Phase bei der Kristallisation des Glases und deren Bildungsmechanismus . . . 115
12.4 Dreidimensionale Darstellung der Bergmann-Cluster in der Struktur der W-Phase . . . 117
12.5 Dreidimensionale Darstellung der Anordnung der „glue“-Atome in der Struktur der W-Phase . 117
12.6 Vergleich der Struktur eines idealen Quasikristalls mit einem dem „Icosahedral glass model“ entsprechenden Quasikristall . . . 121
12.7 Flußdiagramm der Verwandtschaft von metallischen Gläsern verschiedener Systeme mit dem Zr-Ti-Ni Quasikristall . . . 123

A.1 SEM-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung V12 im Herstellungszustand „Ingot“ . . . 127
A.2 TEM Hellfeld Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung V12 im Herstellungszustand „Ingot“ 128
A.3 Kristallisation des Glases V12 bei Aufheizen mit 4 K/min . . . 128
A.4 In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm während des Aufheizens von amorphem V1-10 mit 4 K/min . 129
A.5 Mikrostruktur der Legierung V4-0-N nach Rascherstarrung mittels „Splat-Quenching“ . . . 129
A.6 Kristallisation der amorphen Phase von V1-QC-III bei Aufheizen mit 4 K/min . . . 130
A.7 Bildung einer quasikristallinen Phase bei Aufheizen der amorphen Phase von V1-QC-III mit 40 K/min . . . 130
A.8 Kristallisation der amorphen Phase von V1-QC-I_b bei Aufheizen mit 4 K/min . . . 131
A.9 Kristallisationssequenz von V1-QC-I_b bei Aufheizen der amorphen Phase mit 4 K/min . . . 132

Tabellenverzeichnis

4.1 Angabe der Zustände für eine Charakterisierung der Kristallisationssequenz von V4 in Abhängigkeit von der Vorglühdauer . . . 29
4.2 Zusammensetzung verschiedener während der Kristallisation von V4 auftretender Phasen . . . 37

5.1 Strukturdaten von in V1 gebildeten kristallinen Phasen . . . 44
5.2 Zusammensetzungen von in V1 gebildeten Phasen . . . 45

6.1 Vergleich der mit EDX ermittelten Zusammensetzungen in V4 und V1 gebildeter Phasen . . . 48

7.1 Zusammensetzung kristalliner Phasen im Herstellungszustand „Ingot “ von V4-0 . . . 52
7.2 Gitterkonstanten von in V4-0 gebildeten kristallinen Phasen . . . 58

8.1 Zusammensetzungen von Legierungen der Reihen V4-X und V1-X . . . 61
8.2 Glas- und Kristallisationstemperaturen von Gläsern in V4-X bei Aufheizen mit 4 K/min . . . 66
8.3 Quasigitterkonstanten und Kohärenzlängen von gebildeten Quasikristallen in V4-X . . . 66
8.4 Glas- und Kristallisationstemperaturen von Gläsern in V1-X bei Aufheizen mit 4 K/min . . . 72

9.1 Zusammensetzungen von gebildeten quasikristallinen und kristallinen Phasen in V1-QC . . . 79

12.1 Zusammensetzungen quasikristalliner Zr-Ti-Ni und Zr-Ti-Ni-Cu Phasen . . . 112
12.2 Zusammenhang von Zusammensetzung mit der Stabilität von Zr-Ti-Ni(-Cu) Quasikristallen . 114
12.3 Binäre Mischungsenthalpien und Atomradien von Zr, Ti, Ni, Cu und Be . . . 119
12.4 Mischungsenthalpien binärer Paarungen von Ti und Al mit Zr, Ni und Cu . . . 123

A.1 Zusammensetzungen aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierungen und deren Bezeichnungen . . . 133

Kapitel 1

Einleitung

Metallische Gläser sind eine spezielle Gruppe amorpher Festkörper. Ihrer Bezeichnung „amorph“ nach sind sie als Festkörper „ohne Gestalt (Struktur)“ aufzufassen, während „Glas“ sie als Stoffe mit einem Glasübergang identifiziert. Auf atomarer Ebene zeigen auch amorphe Festkörper eine Struktur. Im Unterschied zu kristallinen Stoffen besitzen sie jedoch keine Fernordnung (LRO[1]), sondern lediglich eine Nahordnung (SRO[2]).
1960 wurde erstmals von der Herstellung eines metallischen Glases im System Au-Si über eine Rascherstarrung der Schmelze berichtet [1], d.h. die Kristallisation wurde verhindert und der Zustand der Schmelze in den festen Zustand überführt. Da jedoch zur Unterbindung der Kristallisation eine hohe *kritische Abschreckrate* R_c im Bereich von 10^6 K/s notwendig ist, waren diese Gläser auf Probendicken von einigen µm beschränkt. Über eine systematische Veränderung der Zusammensetzungen konnte bis heute eine Erniedrigung von R_c bis auf Werte von 10^{-1} K/s für Gläser des Pd-Cu-Ni-P- [2] und von 1 K/s für Gläser des Zr-Ti-Ni-Cu-Be Systems erreicht werden [3, 4]. Somit stehen heute metallische Massivgläser mit Abmessungen von einigen cm zur Verfügung, welche einen Einsatz als Strukturwerkstoffe erlauben.
Dieser rasanten Entwicklung steht ein weniger stark fortgeschrittenes Verständnis der atomaren Struktur von metallischen Schmelzen und damit auch von metallischen Gläsern und der Ursachen der Glasbildungsfähigkeit (GFA[3]) gegenüber. Die gegenwärtigen Vorstellungen der Glasbildungsfähigkeit metallischer Systeme beruhen bislang auf stark vereinfachten Modellen oder sind rein empirischer Art. Eine zielgerichtete Weiterentwicklung von glasbildenden Systemen bedarf einer tiefergehenden Kenntnis der Struktur von metallischen Schmelzen und Gläsern sowie der Beziehungen von Zusammensetzung und Glasbildungsfähigkeit einer Legierung.
Eine ähnliche Entwicklung zeigte sich, seit ihrer Entdeckung durch Shechtman im Jahre 1984 [5], auf dem Gebiet der Quasikristalle. Quasikristalline Stoffe zeigen, wie periodische kristalline Stoffe in ihrer Struktur eine Fernordnung, sind aber durch einen aperiodischen Aufbau gekennzeichnet. Die größte Gruppe unter den Quasikristallen stellen die ikosaedrischen Quasikristalle dar, welche in allen drei Raumrichtungen aperiodisch aufgebaut sind.
Die ersten Quasikristalle waren jedoch metastabiler Art und wurden, in gleicher Weise wie metallische Gläser, mittels Rascherstarrung der Schmelzen hergestellt. Heute können dagegen thermodynamisch stabile einkristalline Quasikristalle mittels klassischer Kristallzuchtmethoden mit Probendimensionen von einigen cm hergestellt werden [6]. Auch die Struktur von Quasikristallen konnte bislang nicht geklärt werden. Es existieren jedoch zahlreiche Modelle, welche die quasikristalline Struktur u.a. als eine Packung von Clustern mit ikosaedrischer Symmetrie betrachten [7, 8, 9].

Neben diesen Gemeinsamkeiten von metallischen Gläsern und Quasikristallen finden sich Hinweise für eine strukturelle Ähnlichkeit von beiden: So können verschiedene Legierungssysteme, welche metastabile Quasikristalle bilden, über eine Rascherstarrung auch in den amorphen Zustand überführt werden, wobei die amorphe Phase eine ikosaedrische

[1] LRO: long range order
[2] SRO: short range order
[3] GFA: glass forming ability

Nahordnung (ISRO[4]) aufweist (z.B. Pd-U-Si [10]). Insbesondere metallische Massivgläser mit Zr als der Hauptkomponente („Zr-basierte“ Gläser) bilden bei Wärmebehandlungen im Bereich der tiefunterkühlten Schmelze (SLR[5]) oftmals ikosaedrische Quasikristalle als primäre Phasen (z.B. Zr-Ni-Cu-Al [11]). Zum anderen konnte eine von Frank im Jahre 1952 aufgestellte Hypothese, nach welcher unterkühlte metallische Schmelzen im allgemeinen durch eine ikosaedrische Nahordnung gekennzeichnet sind und diese ISRO maßgeblich die Kristallisation der Schmelze beeinflußt [12], kürzlich für einige Systeme experimentell bestätigt werden [13, 14, 15].
Diese Erkenntnisse führen damit unweigerlich zur Notwendigkeit, strukturelle Aspekte der Schmelzen und damit auch der Gläser und insbesondere eine ISRO in die vorhandenen Modelle zur Glasbildung und zum Kristallisationsverhalten von metallischen Gläsern einzubeziehen. Kürzlich wurde von Tanaka ein Modell zur Glasbildung metallischer Legierungen vorgestellt, welches auf einer ISRO der unterkühlten Schmelze beruht [16]. Nach diesem ist die Glasbildungsfähigkeit einer metallischen Legierung direkt mit dem Grad der ISRO der unterkühlten Schmelze korreliert. Die Rolle der ISRO bei der Glasbildung metallischer Legierungen wird jedoch noch immer kontrovers diskutiert [17].

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt darin, einen Zusammenhang der Zusammensetzung von metallischen Legierungen zur Glasbildungsfähigkeit der Legierung, zur Struktur und zum Kristallisationsverhalten der Gläser zu finden. Gläser des Zr-Ti-Ni-Cu-Be Systems [18, 19] stellen eine ideale Ausgangsbasis für Untersuchungen der genannten Zusammenhänge dar. Zum einen enthalten sie die Konstituenten des Systems Zr-Ti-Ni, in dem ein thermodynamisch stabiler Quasikristall mit einer Zusammensetzung von $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ existiert [20, 9]. Zum anderen enthält es mit $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ (Vitreloy 1) und $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Ni_{10}Cu_{7,5}Be_{27,5}$ (Vitreloy 4) zwei Gläser mit einer hohen Glasbildungsfähigkeit und thermischen Stabilität der Gläser gegen Kristallisation [3, 21]. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Gläser $Zr_{41}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ (V1) und $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Ni_{10}Cu_{7,5}Be_{27,5}$ (V4) stellen Abwandlungen der von Johnson entwickelten Gläser Vitreloy 4 und Vitreloy 1 dar [18, 19]. Die Abweichungen der Zusammensetzungen sind jedoch sehr gering. Von daher werden die Gläser Vitreloy 1 und V1, bzw. Vitreloy 4 und V4 im weiteren Verlauf der Arbeit nicht unterschieden.
Für das Glas V4 konnte in eigenen Vorarbeiten bei Wärmebehandlungen in der tiefunterkühlten Schmelze die Bildung von ikosaedrischen Quasikristallen nachgewiesen werden [22, 23]. Die Kristallisation ist dabei von einer starken Entmischung begleitet, welche nach [23] vermutlich insbesondere zur Verarmung der Quasikristalle in Be führt. Auch in V1 wurde die Bildung von Quasikristallen vermutet [21]. Der Nachweis dafür wird mit der vorliegenden Arbeit geführt.
Schon sehr früh wurde auf die besondere Rolle von Be auf die Glasbildungsfähigkeit in diesem System hingewiesen [24]. Die Beschreibung des Einflusses von Be auf die Glasbildungsfähigkeit, die thermische Stabilität des Glases und auf die Fähigkeit der Legierung Quasikristalle zu bilden wird deshalb ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit sein.

Mit den in der vorliegenden Arbeit erzielten Resultaten wird eine direkte Verbindung zwischen den bislang als weitgehend unabhängig voneinander betrachteten Gebieten der Quasikristalle und der Massivgläser auf metallischer Basis hergestellt. Die herausragende Rolle des Be in Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläsern auf die Glasbildungsfähigkeit, die Struktur und die Stabilität der Gläser und die Fähigkeit Quasikristalle zu bilden, wird systematisch dargestellt.
Es wird ein umfassendes Modell vorgestellt, welches zum einen über eine Störung der ISRO des Glases diese Eigenschaften miteinander verknüpft und zum anderen die Struktur der Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser auf die Struktur des Zr-Ti-Ni Quasikristalls zurückführt.
Die Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte:

Teil I enthält in *Kapitel 2* einen Überblick über den

[4]ISRO: icosahedral short range order

[5]SLR: supercooled liquid region. Diese beschreibt den Temperaturbereich zwischen Glasübergangstemperatur T_g und Einsetzen der Kristallisation bei T_x bei kontinuierlichem Aufheizen des Glases)

dieser Arbeit zugrundeliegenden Kenntnisstand zu vorhandenen Modellen zur Glasbildungsfähigkeit, zur ikosaedrischen Nahordnung in unterkühlten Schmelzen, deren Einfluß auf die Unterkühlbarkeit von metallischen Schmelzen und zur Quasikristallbildung in metallischen Gläsern. In *Kapitel 3* werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden sowie Auswerteverfahren kurz vorgestellt.

Teil II enthält die Ergebnisse der Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens in den Massivgläsern V4 (*Kapitel 4*) und V1 (*Kapitel 5*). Im Vordergrund steht hier die Struktur und Zusammensetzung der kristallinen Phasen und insbesondere die Bildung von Quasikristallen. Anhand dieser Ergebnisse werden in *Kapitel 6* Zusammenhänge zwischen Legierungszusammensetzung und der Fähigkeit Quasikristalle zu bilden herausgearbeitet. Als Ausblick auf die weiteren Kapitel wird daraus als Schwerpunkt die Untersuchung der Glasbildungsfähigkeit von Zr-Ti-Ni-Cu-Be Legierungen, der thermischen Stabilität der Gläser und des Kristallisationsverhaltens entwickelt.

Teil III enthält in *Kapitel 7* eine ausführliche Beschreibung des Einflusses der Abschreckrate der Schmelze auf die Mikrostruktur und des thermischen Verhaltens der amorphen Phase einer aus der Zusammensetzung von V4 abgeleiteten Zr-Ti-Ni-Cu Legierung. In *Kapitel 8* wird anhand einer Reihe von Zr-Ti-Ni-Cu-Be Legierungen mit variiertem Be-Gehalt der herausragende Einfluß von Be auf die Glasbildungsfähigkeit, auf die Fähigkeit der Gläser Quasikristalle zu bilden und auf die Struktur der Gläser aufgezeigt. In *Kapitel 9* werden Untersuchungen zu Phasenumwandlungen eines Zr-Ti-Ni-Cu Glases, mit einer Zusammensetzung der Quasikristalle die sich in V1 bilden, vorgestellt. Insbesondere wird hier eine Phasenumwandlung von Quasikristallen in Quasikristalle mit einer veränderten Zusammensetzung erstmalig beschrieben.

Teil IV enthält mit *Kapitel 10* eine Diskussion der Kristallisation der Massivgläser V4 und V1. In *Kapitel 11* wird ein auf einer ikosaedrischen Nahordnung von unterkühlten Schmelzen basierendes, qualitatives Modell zur Glasbildung und zum Kristallisationsverhalten von Zr-Ti-Ni-Cu(-Be) Gläsern vorgestellt. In *Kapitel 12* wird ein auf den Resultaten der Arbeit aufbauendes atomistisches Modell der Struktur von Zr-Ti-Ni-Cu(-Be) Gläsern vorgestellt. *Kapitel 13* enthält eine Zusammenfassung der Arbeit.

Teil I

Grundlagen

Kapitel 2

Theoretischer und experimenteller Hintergrund

Dieses Kapitel gibt zunächst eine kurze Einführung in heute bestehende Vorstellungen zur Glasbildungsfähigkeit metallischer Legierungen. Es werden Gründe aufgeführt, welche eine Neubetrachtung dieser Vorstellungen und einen Einbezug struktureller Aspekte, d.h. einer ikosaedrischen Nahordnung von unterkühlten Metallschmelzen, als dringend erforderlich erscheinen lassen.

2.1 Glasbildung – Klassische Argumente

Als klassische Argumente zur Erklärung der Glasbildung werde solche angesehen, welche bislang für das Auffinden von glasbildenden metallischen Systemen angewendet wurden und eine weite Verbreitung gefunden haben.

Turnbull-Kriterium

1969 stellte Turnbull das heute noch vielfach angewandte Kriterium der *reduzierten Glastemperatur* T_{rg} zur Glasbildungsfähigkeit auf [25]. Dieses folgt aus einer Betrachtung der klassischen homogenen Keimbildungstheorie für einkomponentige Systeme [26]. Nach dieser ist die stationäre Keimbildungsfrequenz I^s für die Bildung eines Keims aus einer homogenen Schmelze, gegeben durch:

$$I^s = \frac{k}{\eta(T)} \left(\frac{\delta\mu}{6\pi k_B T n^*} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T} \right) \qquad (2.1)$$

mit einer Konstante k, der Viskosität η, der Boltzmannkonstante k_B, der Zahl der Atome in einem kritischen Keim n^*, der Differenz in der freien Energie pro Volumeneinheit von unterkühlter Schmelze und Kristall $\delta\mu$ und der Aktivierungsenergie („Energiebarriere“) zur Bildung eines kritischen Keims aus der homogenen Schmelze W^*:

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{|\delta\mu/\bar{v}|^2} \qquad (2.2)$$

mit der Grenzflächenenergie σ und dem mittleren Atomvolumen $\bar{v}$.
Mit einer von Turnbull angenommenen Gleichheit der spezifischen Wärme C_p von Schmelze und Kristall und damit δC_p=0 kann der Unterschied in der freien Energie ΔG angenähert werden [27, 28]:

$$\Delta G = \delta\mu * N_A \propto \frac{\Delta H_f * (T_l - T)}{T_l} = \Delta H_f (1 - T_r) \qquad (2.3)$$

mit der Avogadrozahl N_A, der Schmelzenthalpie ΔH_f und der reduzierten Temperatur $T_r = T/T_l$ (T_l: Liquidustemperatur).
MIt Gl. 2.3 ergibt sich für:

$$W^* \propto \frac{\sigma^3}{(\Delta H_f)^2} * \frac{1}{(1 - T_r)^2} \qquad (2.4)$$

Für eine geringe Keimbildungsfrequenz ergeben sich damit direkt als wesentliche Einflußfaktoren die sogenannten Turnbull-Kriterien:

1. eine hohe Viskosität η und damit eine kleine Diffusionskonstante $D \propto 1/\eta$ in der unterkühlten Schmelze, bzw.

2. eine hohe Energiebarriere für die Keimbildung durch einen großen Wert von $\sigma^3/(\Delta H_f)^2$ und
3. ein großer Wert der reduzierten Glastemperatur $T_{rg} = T_g/T_l$, da unterhalb T_g der Zustand der Schmelze als eingefroren gilt.

Von diesen Kriterien ist der Wert von T_{rg} für ein gegebenes Glas experimentell am leichtesten zugänglich. Von daher wurde zumeist T_{rg} als Maß für die Glasbildungsfähigkeit angewendet und als Turnbull-Kriterium bezeichnet.
Für einen Wert von $T_{rg} > 2/3$ ist nach Turnbull die homogene Keimbildung minimiert und auf einen kleinen Temperaturbereich um $0,7 \leq T/T_l \leq 0,8$ begrenzt [25]. Dieser Temperaturbereich kann experimentell beim Abkühlen der Schmelze rasch durchfahren werden, so daß Legierungen mit $T_{rg} > 2/3$ diesem Kriterium nach gute Glasbildner darstellen.
Da der Wert von T_g nicht a priori bestimmt werden kann und im allgemeinen weniger stark als T_l von der Legierungszusammensetzung abhängig ist, wurde nach Zusammensetzungen mit erniedrigten T_l gesucht. Systeme mit tiefen Eutektika stellen hierfür geeignete Kandidaten dar [29].
Die Zusammensetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Massivglasbildner V1 und V4, bzw. Vitreloy 1 und Vitreloy 4 aus dem Zr-Ti-Ni-Cu-Be System wurden durch eine gezielte Anwendung dieses Kriteriums gefunden [18, 19]. Ausgangspunkt waren die binären Systeme Cu-Ti und Cu-Zr mit eutektischen Temperaturen von ca. 1160 K. Im ternären Phasendiagramm Zr-Ti-Cu existieren Eutektika bei gegenüber den binären Systemen reduzierten Temperaturen von 1110 bis 1130 K [30]. Eine Zugabe von Ni ergibt eine weitere leichte Reduzierung der eutektischen Temperaturen auf 1090-1100 K. Im Phasenraum zwischen den drei hier gefundenen Eutektika liegt das Existenzgebiet einer Laves-Phase vom Mg_2Zn-Typ (C14) [24].
Eine weitere Senkung der Schmelztemperaturen bis auf Werte von T_l = 996 K für Vitreloy 1 [3] und eine deutliche Verbesserung der Glasbildungseigenschaften wurde nun durch die Zugabe von Be erzielt. Die Rolle des Be wurde dabei in einer Unlöslichkeit des Be in der Laves-Phase gesehen, was zu deren Unterdrückung beim Abkühlen der Schmelze führt [19, 24].
Die Legierung mit der höchsten Glasbildungsfähigkeit im System Zr-Ti-Ni-Cu-Be stellt die Legierung $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ (Vitreloy 1) mit einer kritischen Abschreckrate von R_c = ca. 1 K/s dar [3, 4]. Dieses erfüllt mit einer reduzierten Glastemperatur von T_{rg} = 0.626 [3] und einer gegenüber reinen metallischen Elementen um 2-3 Größenordnungen stark erhöhten Viskosität am Schmelzpunkt [31] die Turnbullschen Kriterien besonders gut.

„Confusion-Principle“

Eine erleichterte Glasbildung von Legierungen ergibt sich nach [18, 32, 33] durch Zulegieren von mehreren verschiedenartigen Elementen, wodurch die Unordnung in der Schmelze erhöht wird. Durch die Vielzahl möglicher kristalliner Phasen wird die Schmelze stabilisiert, bzw. die Keimbildung von kristallinen Phasen behindert, da *„die Schmelze sich nicht zwischen den einzelnen Phasen entscheiden kann“*.
Dieses Prinzip kann anhand der Entwicklung eines Zr-Ni-Cu-Al Massivglases veranschaulicht werden. Die Zusammensetzung dieses Glases wurde über eine einfache Mischung von Zusammensetzungen der binären Eutektika von Zr-Legierungen mit Ni, bzw. Cu und Al erhalten, wobei die Anteile der „binären Komponenten“ jeweils zu 1/3 gesetzt wurden [34].

„Inoue“-Kriterien

Die in der Literatur vielbeachteten „Inoue“-Kriterien wurden aufgrund umfangreicher Untersuchungen zur Glasbildung insbesondere in La-, Zr-, und Mg-basierten Gläsern aufgestellt [35]. Inoue führt drei empirische Regeln zu Erreichung einer hohen Glasbildungsfähigkeit an [35]: (I) die Legierung muß aus mindestens drei Komponenten bestehen, (II) die Atomradien der drei Hauptkomponenten sollen um mehr als 12% voneinander abweichen und (III) die freie Mischungsenthalpie der Konstituenten sollte möglichst negativ (exotherm) sein.
Durch eine Einhaltung dieser Regeln wird nach Inoue die Struktur einer energetisch begünstigten Schmelze mit einer hohen Packungsdichte erhalten, welche sich leicht in den festen Zustand überführen lassen sollte.

2.2 Notwendigkeit eines Einbezugs einer ikosaedrischen Nahordnung in die bestehenden Modelle

Die Anwendung der genannten Kriterien führte zu der Entwicklung einer beachtlichen Zahl an heute bekannten metallischen Massivgläsern. Es existieren jedoch mehrere glasbildende Systeme, welche in einzelnen Punkten nicht den oben genannten Kriterien entsprechen.

- Die Legierungen $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ (T_{rg}= 0,597) [4, 36] und $Pd_{77,5}Cu_6Si_{16,5}$ (T_{rg}=0,602) [37] weisen Werte von T_{rg} auf, die denen der besten bekannten Massivgläser vergleichbar sind, sie stellen jedoch weitaus schlechtere Glasbildner mit um bis zu einem Faktor von 100 größereren kritischen Abschreckraten dar. Das Turnbull-Kriterium der reduzierten Glastemperatur alleine ist somit nicht hinreichend für eine Beschreibung der Glasbildungsfähigkeit.

- Die Legierung $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ weist mit einer kritischen Abschreckrate von 0,1 K/s eine hohe Glasbildungsgfähigkeit auf [2], obwohl die binären Mischungen der Legierungsbestandteile nicht alle eine exotherme Mischungsenthalpie aufweisen (ΔH_{mix}(Cu-Ni)= +4kJ/mol; ΔH_{mix}(Pd-Ni)= 0kJ/mol) [38]. Eine exotherme Mischungsenthalpie (Inoue-Kriterium III) ist somit nicht notwendig für eine hohe Glasbildungsfähigkeit.

- In jüngster Zeit konnte auch gezeigt werden, daß entgegen dem „Confusion Principle“ und dem Inoue-Kriterium II, massive metallische Massivgläser nicht zwingend aus mindestens drei Komponenten bestehen müssen. Im binären System Zr-Cu existiert ein sehr enger Bereich um die nicht eutektische Zusammensetzung $Cu_{63,5}Zr_{35,5}$, in welchem massive Gläser mit Durchmessern von bis zu 2 mm hergestellt werden können [39, 40].

Die oben genannten Kriterien für die Glasbildungsfähigkeit berücksichtigen sowohl thermodynamische als auch kinetische Aspekte, bzw. können als empirische Regeln aufgefaßt werden. Sie vernachlässigen jedoch weitgehend strukturelle Aspekte der unterkühlten Schmelze.
In den folgenden Abschnitten wird anhand der Literatur gezeigt, daß unterkühlte metallische Schmelzen eine ikosaedrische Nahordnung (ISRO) aufweisen. Eine ISRO behindert direkt die Kristallisation der unterkühlten Schmelze. Zudem liegen zahlreiche Hinweise auf eine strukturelle Ähnlichkeit von metallischen Gläsern, bzw. tiefunterkühlten Schmelzen und ikosaedrischen Quasikristallen vor. Die vorhandenen Modelle zur Glasbildungsfähigkeit und damit auch die Stabilität von Gläsern, welche durch die Kristallisation der unterkühlten, bzw. tiefunterkühlten Schmelze begrenzt sind, sollten um strukturelle Aspekte und insbesondere eine ISRO ergänzt werden.

2.3 „Geometrische Frustration“ - Bildung von Quasikristallen und polytetraedrischen Phasen

Das Prinzip der „Geometrischen Frustration“ [41, 42, 43, 44] beschreibt anschaulich in rein topologischer Sichtweise die Bildung von Quasikristallen und polytetraedrischen Phasen in mehrkomponentigen Systemen.

2.3.1 Frustration

Einkomponentige Systeme

Eine zweidimensionale, d.h. ebene Anordnung von gleichartigen und über symmetrische Paar-Potentiale wechselwirkenden Atomen führt zu einer natürlichen (da energieminimierenden) Anordnung in einer hexagonalen Struktur. Diese kann im zweidimensionalen Raum periodisch und lückenlos weitergeführt werden. Für eine dreidimensionale Anordnung von 4 Atomen ergibt sich dagegen eine tetraedrische Anordnung als der Zustand kleinster Energie. Mit tetraedrischen Bausteinen kann jedoch keine periodische und lückenlose Anordnung erhalten werden.
Hieraus ergibt sich das Phänomen der „Geometrischen Frustration“. Diese beschreibt die Tatsache, daß für eine dreidimensionale Anordnung von einkomponentigen „Viel-Teilchen“-Strukturen die ideale tetraedrische Anordnung aufgegeben, bzw. ein Kompromiß

zwischen einer Raumfüllung und der Neigung tetraedrische Anordnungen auszubilden eingegangen werden muß.
Für ein aus 13 gleichartigen Atomen bestehendes Agglomerat stellt ein ikosaedrischer Cluster, in welchem 12 Atome in einer Schale um ein Zentralatom gruppiert sind, die günstigste Konfiguration dar [12]. Der ikosaedrische Cluster ist hier aus 20 einzelnen - jedoch leicht verzerrten - Tetraedern aufgebaut. Abbildung 2.1 verdeutlicht den Aufbau eines solchen ikosaedrischen Clusters. Mittels idealer Tetraeder kann ein Ikosaeder nicht lückenlos aufgebaut werden (siehe (a) in Abbildung 2.1). Die genannten Verzerrungen der Tetraeder sind notwendig um eine regelmäßige Struktur zu bilden und führen zu größeren Atomabständen innerhalb der Schale (angedeutet über „GAP“ in Abbildung 2.1(b)). Dennoch weist ein solcher ikosaedrischer Cluster gegenüber ebenfalls dichtgepackten Anordnungen auf fcc und hcp[1]-Basis, eine um 8,4 % erniedrigte Energie auf [12]

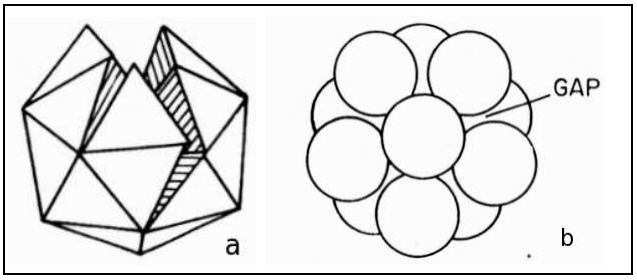

Abbildung 2.1: *(a) Ein aus 20 idealen Tetraedern zusammengesetzter unvollständiger Ikosaeder und (b) Aufsicht auf einen aus dreizehn gleichen Kugeln bestehenden ikosaedrischen Cluster in der fünfzähligen Symmetrieachse. „GAP“ bezeichnet die sich ergebenden Lücken in der Schale des Clusters.*

Mit zunehmender Größe des Clusters stellt zunächst der aus 55 Atomen bestehende zweischalige Mackay-Ikosaeder [45] die günstigste Konfiguration dar. Erst bei Clustern, welche mehrere 1000 Atomen enthalten werden schließlich Anordnungen mit einer fcc-, bzw. hcp-Struktur bevorzugt [46]. Fcc- und hcp-Phasen sind nun nicht mehr aus lediglich leicht verzerrten Tetraedern aufgebaut, sondern weisen sowohl tetraedrische

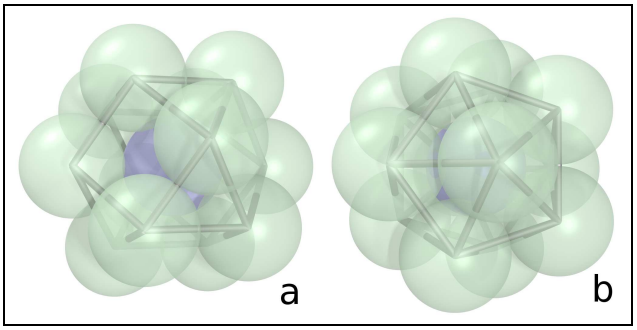

Abbildung 2.2: *(a) Dreidimensionale Abbildung eines aus 13 identischen Atomen bestehenden kuboktaedrischen (fcc) Clusters. Deutlich ergibt sich sowohl eine tetraedrische als auch eine (halb-)oktaedrische Anordnung der Schalenatome (grün) um das Zentralatom (blau). (b) Ein regelmäßiger, lediglich aus Tetraedern aufgebauter Ikosaeder mit einem Radienverhältnis von Zentral- zu Schalenatom von 0,9.*

als auch oktaedrische Elemente in ihrer Struktur auf (siehe z.B. Abbildung 2.2(a) für einen aus 13 gleichartigen Atomen bestehenden fcc-Cluster). Bcc[2]-Phasen sind dagegen aus sehr stark verzerrten Tetraedern aufgebaut [42].

Zweikomponentige Systeme

In einem zweikomponentigen System ergibt sich bei einem Verhältnis der Atomgrößen von Zentralatom zu Schalenatomen von 0,9 ein aus leicht verzerrten Tetraedern aufgebauter regelmäßiger und im Gegensatz zu einkomponentigen Systemen nun dichtgepackter ikosaedrischer Cluster. Ein solcher ist in Abbildung 2.2(b) dargestellt. Über eine geeignete Wahl der Komponenten kann damit - aus rein topologischen Gesichtspunkten - eine Stabilisierung der ikosaedrischen Cluster erreicht werden. Im Sinne des Frustrationsprinzips kann die Ausbildung von ikosaedrischen, bzw. tetraedrischen Strukturen damit erleichtert werden.

[1] fcc: „face centered-cubic“; hcp : „hexagonal closed-packed“

[2] bcc: base centered-cubic

2.3.2 Bildung von Quasikristallen und polytetraedrischen Phasen

Es ist heute eine Vielzahl von Systemen bekannt, welche ikosaedrische Quasikristalle bilden.[3]
Aus zwei Komponenten bestehende Quasikristalle, wie z.B. aus dem Al-Mn System [5] sind dabei fast ausschließlich metastabiler Art. Die einzigen bekannten Ausnahmen stellen hier stabile Cd-basierte Quasikristalle (Cd-Yb und Cd-Ca [48, 49]) dar. Bis auf diese finden sich alle thermodynamisch stabilen Quasikristalle in dreikomponentigen Systemen (z.B. $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ [50], $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ [51] und $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ [20]), wobei diese zumeist auf einen engen Bereich in ihren Zusammensetzungen begrenzt sind [47]. In vielen Fällen wird dabei der Mackay-Ikosaeder [45], bzw. der hiervon abgeleitete Bergmann-Cluster [52] (siehe folgenden Abschnitt 2.4) als die die ikosaedrische Struktur aufbauende Elemente zugrundegelegt („Cluster als Bausteine quasikristalliner Phasen“ [7, 53]).
Bezüglich der Zusammensetzung in direkter Nachbarschaft zu quasikristallinen Phasen finden sich oftmals die *Frank-Kasper-Phasen* [54], welche auch als *polytetraedrischen Phasen* [42] bezeichnet werden. Diese sind ähnlich den Quasikristallen aus leicht verzerrten Tetraedern aufgebaut, bilden jedoch ein periodisches kristallines Gitter. In diesen treten neben ikosaedrischen Koordinationspolyedern (mit der Koordinationszahl des Zentralatoms N= 12), in Abhängigkeit der Atomradienverhältnisse der Komponenten, weitere Polyeder mit N= 14, 15 und 16 auf. Wichtige Vertreter dieser Phasen sind eine hexagonale C14 Laves-Phase ($P6_3/mmc$), eine tetragonale σ-Phase ($P4_2/mnm$) und eine kubische A15-Phase ($Pm\bar{3}m$). Viele von diesen polytetraedrischen Phasen stellen *Approximanten* zu den Quasikristallen dar, d.h. sie besitzen eine den Quasikristallen sehr ähnliche Struktur und Zusammensetzung.
Zusammenfassend zeigt sich somit, daß über eine sorgfältige Auswahl von Komponenten hinsichtlich ihrer Größenverhältnisse und ihrer chemischen Eigenschaften das Problem der Frustration derart umgangen werden kann, daß ikosaedrische Quasikristalle thermodynamisch stabil werden können. Quasikristalle sind damit im Bild der Frustration als ideale Phasen zu begreifen, da sie aufgrund der ikosaedrischen Struktur sowohl eine hohe lokale Packungsdichte (engl.: „Short Range Density“) als auch eine Fernordnung aufweisen. Insbesondere für aus drei Komponenten bestehende Legierungen scheint der quasikristalline Zustand leicht stabilisiert werden zu können.

[3] Im weiteren werden ausschließlich ikosaedrische Quasikristalle betrachtet. Neben diesen konnten zweidimensionale Quasikristalle (welche lediglich in zwei Raumrichtungen eine quasikristalline Ordnung aufweisen: oktagonale, dekagonale und dodekagonale Quasikristalle) und eindimensionale Quasikristalle gefunden werden (eine Übersicht findet sich in [47].)

2.4 Der stabile Zr-Ti-Ni Quasikristall

Aus Zr, Ti und Ni bestehende, jedoch metastabile Quasikristalle wurden erstmals im Jahr 1990 beschrieben [55]. Hierauf aufbauend fand Kelton eine Zusammensetzung $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$, in welcher sich dagegen der quasikristalline Zustand als thermodynamisch stabil erwies [20, 9]. Dieser Quasikristall stellt hier, im Gegensatz zu vielen anderen, z.B. den Al-basierten Quasikristallen, die stabile Tieftemperaturphase der Zr-Ti-Ni Legierung dar [9, 56].
Die quasikristalline Phase wandelt sich während eines Aufheizens bei einer Temperatur von ca. 838 K in eine als „W-Phase“ bezeichnete kubische Phase der Struktur A15 (also eine Frank-Kasper Phase) mit identischer Zusammensetzung um [57, 56]. Die W-Phase stellt dabei eine Approximanten-Phase zur quasikristallinen Phase in Zr-Ti-Ni dar [58, 59]. Die Struktur der W-Phase wurde von daher als Ausgangsbasis für eine weitergehende Beschreibung der Struktur des stabilen Zr-Ti-Ni Quasikristalls verwendet [60, 61, 62].
Beiden Phasen ist ein aus zwei Schalen bestehender Bergmann-Cluster [52] als grundlegendes Strukturelement gemeinsam. Der Aufbau eines, aus Zr, Ti und Ni bestehenden Bergmann-Clusters ist in Abbildung 2.3 illustriert. 12 Ti-Atome bilden eine ikosaedrische Anordnung um ein zentrales Ni-Atom. Ein zweiter Ikosaeder wird in der zweiten Schale von 12 weiteren Ni-Atomen gebildet, auf dessen 20 begrenzenden Flächen jeweils ein Zr -Atom positioniert ist.

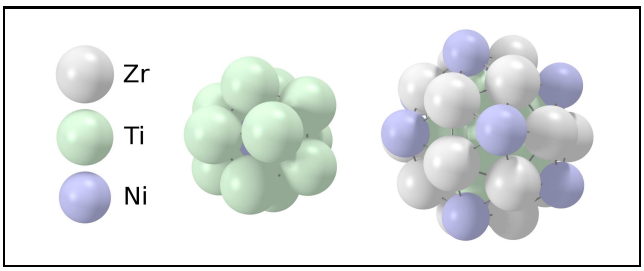

Abbildung 2.3: *Prinzip der Struktur eines aus Zr, Ti und Ni bestehenden zweischaligen Bergmann-Clusters.*

Die W-Phase und die quasikristalline Phase unterscheiden sich im Wesentlichen in der Art, wie die Bergmann-Cluster angeordnet und über die sogenannten „glue"-Atome miteinander verbunden sind. In der W-Phase sind die Bergmann-Cluster in einer bcc-Struktur angeordnet mit einer Gitterkonstante von a= 1,43 nm [61, 59]. Für die Quasikristalle läßt sich kein derart einfaches Aufbauschema erstellen [62]. Aufgrund der vorhandenen ikosaedrischen Fernordnung des ikosaedrischen Quasikristalls müssen die einzelnen Bergmann-Cluster untereinander jedoch ebenfalls ikosaedrisch angeordnet sein.
Die Struktur der W-Phase, und insbesondere die Anordnung der „glue"-Atome, wird später in dieser Arbeit, im Rahmen eines strukturellen Modells von Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläsern ausführlicher beschrieben (siehe Kapitel 12.4).

2.5 Ikosaedrische Nahordnung von metallischen Schmelzen - Einfluß auf deren Unterkühlbarkeit

Turnbull konnte 1950 zeigen, daß einkomponentige metallische Schmelzen bis weit unterhalb ihrer Gleichgewichtsschmelztemperaturen unterkühlt werden können bevor eine Kristallisation einsetzt, sofern eine heterogene Keimbildung an z.B. Verunreinigungen vermieden werden kann [63]. Dies träge Umwandlungsverhalten deutet auf die Notwendigkeit der Überwindung einer Barriere zur Bildung einer geordneten kristallinen Phase hin.
Um die Unterkühlbarkeit metallischer Schmelzen zu erklären postulierte Frank 1952, daß sich die lokale Struktur von unterkühlten Metallschmelzen von derer kristalliner Phasen sehr stark unterscheidet [12]. Nach Frank basiert die Struktur von unterkühlten metallischen Schmelzen, im Gegensatz zu periodisch aufgebauten Kristallen, auf ikosaedrischen Elementen, d.h. unterkühlte metallische Schmelzen sind durch eine ikosaedrische Nahordnung (ISRO) gekennzeichnet (siehe Kapitel 2.3.1). Beim Übergang von der Schmelze in den Kristall muß diese ikosaedrische Nahordnung unter Aufbringung der dafür notwendigen Aktivierungsenergie („*Barrierenhöhe*") zunächst aufgebrochen werden, damit sich kristalline Keime bilden können.
Die Existenz von ikosaedrischen Clustern in ein- und zweikomponentigen Systemen von modellhaften Schmelzen konnte unter Verwendung von Lennard-Jones Potentialen über molekulardynamische Berechnungen bestätigt werden [64, 65, 66]. Abbildung 2.4 zeigt derart berechnete Paarverteilungsfunktionen (PDF[4]) von einkomponentigen Modell-Strukturen bei 500 K und 3000 K [66]. Die PDF des Systems bei 500 K zeigt insbesondere eine durch eine ikosaedrische Nahordnung hervorgerufene Aufspaltung des Maximums der zweiten Koordinationsschale (bei ca. 4-6 Å) in zwei klar separierte Maxima, wohingegen bei 3000 K, d.h. in der flüssigen ungeordneten Schmelze hier nur ein Maximum vorhanden ist.

Den Berechnungen nach, bilden sich mit abnehmender Temperatur in zunehmendem Maße ikosaedrische Strukturelemente in den betrachteten einkomponentigen Systemen aus. Ein sehr starker Anstieg der Zahl vorhandener Ikosaeder findet bei Temperaturen wenig oberhalb des Glasübergangs statt [65, 66].[5] Bei einem Abschrecken eines Modell-Systems von 3000 K bis auf eine Temperatur von 700 K, also unterhalb der Glasübergangstemperatur ($T_g \approx 900$ K), sind 11-12 % aller im System vorhandenen Cluster ikosaedrischer Art. Über eine anschließende „Relaxation", d.h. ein Halten der Temperatur bei 700 K, erhöht sich dieser Anteil weiter bis auf ca. 15% [66]. Dieser

[4] PDF: pair distribution function

[5] In [65] und [66] wird darüberhinaus für die dort betrachteten einkomponentigen Systeme geschlossen, daß der Glasübergang als solcher mit der Einstellung einer ISRO verknüpft ist.

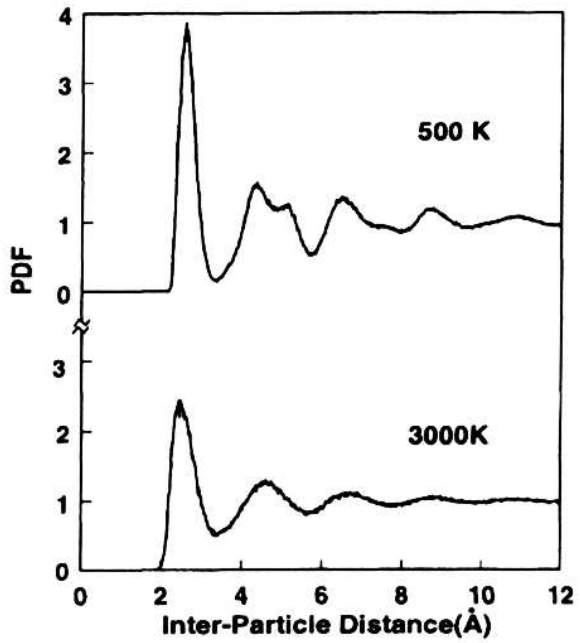

Abbildung 2.4: *Über molekulardynamische Berechnungen erhaltene Paarverteilungsfunktionen eines einkomponentigen Modellsystems bei 500 K und bei 3000 K (aus [66]).*

Anteil hat zur Folge daß bis zu 80% aller enthaltenen Atome Bestandteil eines ikosaedrischen Clusters sind und sich im System Netzwerke von verbundenen Ikosaedern ausbilden. In einem zweikomponentigen System, in dem die Minoritätskomponente einen um 20% größeren Atomradius als die Hauptkomponente aufweist, wird in einem direkten Vergleich mit einem einkomponentigen System eine weiter erhöhte Neigung zur Ausbildung einer ISRO beobachtet [65].

Erst in jüngerer Zeit konnte über Unterkühlungsexperimente die Hypothese von Frank experimentell an realen Systemen bestätigt werden. So wurde an elektromagnetisch levitierten Schmelztropfen von Fe, Zr und Ni mittels Neutronenbeugung gezeigt, daß sich schon bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes eine ikosaedrische Nahordnung in der Schmelze einstellt [67]. Mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze wird eine starke Zunahme des Grades der ISRO in der Schmelze beobachtet. Im Falle von Ni wurde, bis zum Einsetzen der Kristallisation, eine maximale absolute Unterkühlung von ΔT = 290 K, bzw. eine relative Unterkühlung von $\Delta T/T_l$ = 0.17 erreicht.

Gleichartige Unterkühlungsexperimente an Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co-Legierungsschmelzen belegen, daß die erreichbare maximale Unterkühlung bis zum Einsetzen der Kristallisation in direkter Abhängigkeit zur Struktur der sich bildenden primären Phase steht [68, 15, 69]. So wurden in Legierungen aus denen sich direkt Approximanten bilden, Unterkühlungen von bis zu 205 K ($\Delta T/T_l$ = 0.14) erreicht. Dagegen zeigten die direkt aus der Schmelze ikosaedrische Quasikristalle bildenden Legierungen maximale Unterkühlungen von lediglich 100 K ($\Delta T/T_l$ = 0.09). Dies bedeutet, daß je größer die ikosaedrische Ordnung der primären Phase ist, desto kleiner ist die maximal erreichbare Unterkühlung der Schmelze.

Kelton konnte mit einer Untersuchung des Unterkühlungs- und Kristallisationsverhaltens von Zr-Ti-Ni Schmelzen die beiden Aspekte einer ISRO in der unterkühlten Schmelze und der Barrierenbildung für die Bildung einer kristallinen Phase durch die ISRO, experimentell zusammenführen und die Hypothese von Frank vollständig belegen [13, 70]. Während des freien Abkühlens eines elektrostatisch levitierten Schmelztropfens von $Zr_{39.5}Ti_{39.5}Ni_{21}$ wurde mittels Röntgenbeugung zunächst eine mit größer werdender Unterkühlung zunehmende ISRO in der Schmelze beobachtet. Bei einer relativen Unterkühlung der Schmelze von $\Delta T/T_l$ = 0.10 kristallisiert die Schmelze in einem zweistufigen Prozeß. In der ersten Stufe bilden sich ikosaedrische Quasikristalle, welche sich nach wenigen Sekunden in einer zweiten Stufe in eine, für diese Zusammensetzung nach [14] stabile Laves Phase umwandelt.

Die Bevorzugung der metastabilen ikosaedrischen Quasikristalle als primäre Phase beim Abkühlen der Schmelze ist demnach auf ihre größere strukturelle Nähe zur Schmelze, bzw. der geringen Grenzflächenenergie zurückzuführen, welche nach GI. 2.2 direkt eine verringerte Energiebarriere nach sich zieht.

Das Frustrationsprinzip spielt nach diesen Erkenntnissen auch in unterkühlten Schmelze eine bedeutende Rolle. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Atome in der Schmelze kann lokal eine Ausbildung von ikosaedrischen Clustern in der Schmelze

erfolgen, welche die „Frustration“ erniedrigt und die Bildung von Quasikristallen begünstigt.
Es ergibt sich damit ein direkter Einfluß einer ISRO auf die Unterkühlbarkeit von metallischen Schmelzen, bzw. deren Kristallisation. Dies legt einen Einfluß der ISRO auch auf die GFA von metallischen Legierungen nahe. Aufgrund der mit größer werdender Unterkühlung der Schmelze zunehmenden Neigung eine ISRO auszubilden sollte sich ein starker Einfluß auf die Stabilität und die Kristallisation von metallischen Gläsern - als „tiefunterkühlten Schmelzen“ - ergeben.

2.6 Topologische Modelle zur Struktur metallischer Gläser

2.6.1 Bernal-Polk Modell

Eines der ersten Modelle, welches die Struktur von metallischen Schmelzen, bzw. Gläsern beschrieb, wurde von Bernal [71] gegeben und darauffolgend von Polk [72] weiterentwickelt. Dem Modell nach besteht die Struktur einer unterkühlten Schmelze aus einer dichten Packung harter Kugeln (DRP[6]). Die Struktur wurde in einfacher Weise über eine Schüttung von Kugeln in einen - zur Unterbindung einer „Keimbildung“ - unregelmäßigen Behälter und einer Ermittlung der relativen Lagen der einzelnen Kugeln untereinander, erhalten. Bernal fand, daß sich die Kugeln zu 86% in einzelnen Tetraedern und 6% in Oktaedern anordnen. Die verbleibenden Kugeln bilden größere Strukturen, die sogenannte Deltaeder, wie z. B. der beschriebene Ikosaeder.
Die Packungsdichte des DRP-Modells ergibt sich zu α_P=0,636 [73] und ist damit gegenüber dichten Packungen wie fcc-Anordnungen (mit α_P=0,74) durch ein in der Struktur enthaltenes *Freies Volumen* gekennzeichnet.
In der Tat zeigt das DRP-Modell eine gute Übereinstimmung mit der über eine Paarverteilungsfunktion beschriebenen Struktur von einfachen Gläsern wie z.B. $Ni_{76}P_{24}$ [74]. Polk folgerte nun, daß in realen zweikomponentigen Gläsern wie z.B. Ni-P die Metallatome das Gerüst der DRP bilden und das vorhandene freie Volumen durch die kleineren Metalloidatome aufgefüllt wird. Dies führt zu einer Erhöhung der Packungsdichte und damit auch zu einer Stabilisierung dieses Zustandes [72].

[6]DRP: dense-random packing of hard spheres

2.6.2 Effiziente Packung atomarer Cluster

Ein neuartiges Modell der Struktur metallischer Gläser wurde von Miracle vorgestellt [75]. Dieses beruht auf einer Beschreibung der Struktur über eine dichte Packung von atomaren Clustern und stellt damit in gewisser Weise eine Verfeinerung des Bernal-Polk-Modells dar, da es in ähnlicher Weise eine Erhöhung der Packungsdichte für einen guten Glasbildner zugrundelegt [75, 76].
Die Struktur von metallischen Gläsern wird hier über maximal vier topologisch verschiedene Atomsorten (Ω, α, β und γ) unterschiedlicher Radien beschrieben. Legierungsbestandteile mit Abweichungen ihrer Atomradien von weniger als 2% werden als topologisch identisch angesehen.
Die Hauptkomponente Ω bildet eine dichte Packung um ein Solute-Atom α. Eine dichte Packung wird z.B. bei Radien-Verhältnissen von $R^*_\alpha = r(\alpha)/r(\Omega) \approx 0,9$ erhalten, wobei hier 12 Ω-Atome um ein α-Atom gruppiert sind (Koordinationszahl N_α=12). Diese ikosaedrischen Cluster (siehe Kapitel 2.3.1) werden nun in einer fcc-Anordnung gestapelt und die entstehenden oktaedrischen, bzw. tetraedrischen Lücken mit den β und γ-Atome befüllt. β-Atome sind bei einem Radienverhältnis von R^*_β= 0.799 von 10 Ω-Atomen (N_β=10) umgeben, während sich für die γ-Atome mit R^*_γ = 0.710 N_γ= 9 ergibt. Die damit erhaltene Struktur wird demnach als $\langle$12-10-9$\rangle$ (über $\langle N_\alpha\text{-}N_\beta\text{-}N_\gamma \rangle$) beschrieben. Zudem werden leichte Verschiebungen der Ω-Atome zugelassen, so daß die ikosaedrischen Cluster verzerrt sein können.
Abbildung 2.5 zeigt die erhaltene Anordnung in der (100) Ebene der fcc-Zelle. Diese $\langle$12-10-9$\rangle$-Struktur entspricht in ihren Radienverhältnissen den Komponenten der in dieser Arbeit untersuchten Massivgläsern V4 und V1 auf Basis von Zr-Ti-Ni-Cu-Be. Die Hauptkomponente Zr stellt die Ω-, und Ti die α-Sorte dar, so daß 12 Zr-Atome mit einem zentralen Ti-Atom einen ikosaedrischen Cluster bilden. Ni und Cu werden aufgrund ihrer ähnlichen Atomgröße als β-Atome beschrieben und Be als γ-Atome. In der Tat führt dieses Modell zu einer Zusammensetzung von

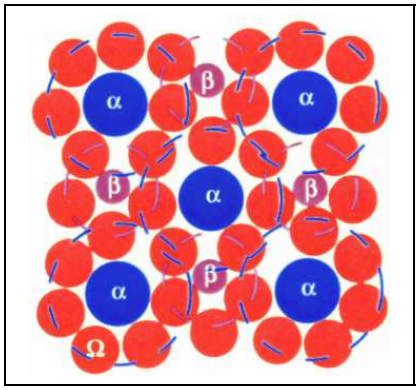

Abbildung 2.5: *Zweidimensionale Darstellung der Struktur ((100)-Ebene) eines über eine Stapelung von ikosaedrischen Clustern in einer fcc-Anordnung erhaltenen ⟨12-10-9⟩ „Miracle"-Glases, aus [75]. Die gamma-Atome sind in dieser Ebene nicht enthalten.*

$Zr_{60}Ti_{10}(Ni+Cu)_{10}Be_{20}$ eines dichtgepackten Glases welches den tatsächlichen Zusammensetzungen von V4 und V1 ähnlich ist.

Das Modell greift damit für das Zr-Ti-Ni-Cu-Be System die auf Frank zurückgehende Idee einer ISRO in unterkühlten metallischen Flüssigkeiten auf und überträgt diese auf die Struktur metallischer Gläser. Mit der Annahme von weiteren auf Clustern aufgebauten dichtgepackten Strukturen, wie z.B. ⟨10-8⟩, kann das Modell auch für viele weitere Systeme (in diesem Fall Ca-Mg-Cu) die Zusammensetzungen der jeweils besten Glasbildner in einem ähnlich Rahmen wie für Zr-Ti-Ni-Cu-Be voraussagen.

2.7 Bildung von Quasikristallen und ISRO in metallischen Gläsern

In vielen metallischen Gläsern wird die Bildung von Quasikristallen bei Wärmebehandlungen des Glases beobachtet. Es muß hier in Systeme unterschieden werden, welche in der Literatur bislang weitgehend unabhängig voneinander, einerseits unter dem Gesichtspunkt ihrer Quasikristallbildung und andererseits ihrer Glasbildungsfähigkeit betrachtet wurden.

2.7.1 Quasikristallbildner

Viele quasikristallbildende Legierungen können durch eine Rascherstarrung der Schmelze im amorphen Zustand hergestellt werden. Die amorphen Proben weisen hier maximale Dicken von lediglich einigen µm auf.

Erstmalig konnte bereits 1985 in einer Legierung $Pd_{60}U_{20}Si_{20}$ eine Umwandlung amorph-quasikristallin im Detail gezeigt werden [77, 10]. Die amorphe Phase wandelt sich bei einer entsprechenden Wärmebehandlung polymorph, d.h. ohne eine Änderung der Zusammensetzung in die quasikristalline Phase um. Über einen Vergleich der Paarverteilungsfunktionen der amorphen und der quasikristallinen Phase konnte gezeigt werden, daß die amorphe Phase durch eine ikosaedrische Nahordnung gekennzeichnet ist. Für im Glas vorhandene ikosaedrische Cluster wurde auf eine Größe von ca. 0,6 nm geschlossen [78].

Auch für weitere, vor allem Al-basierte Legierungen wurden Umwandlungen amorph-quasikristallin gefunden.

Für eine Legierung $Al_{72}Mn_{22}Si_6$ wurde die Struktur der amorphen Phase als die eines sehr stark gestörten Quasikristalls beschrieben, in dem die langreichweitige ikosaedrische Ordnung durch eine zufällige Orientierung der ikosaedrischen Cluster zerstört wird [79]. In einer Al-Mn Legierung wurde in ähnlicher Weise, die Struktur der amorphen Phase als „mikroquasikristallin" beschrieben, da die Umwandlung amorph-quasikristallin lediglich über einen Kornwachstumsprozess abläuft, zu welchem keine Keimbildung notwendig ist [80, 81]. Amorphe Phasen von $Al_{75}Cu_{15}V_{10}$ und $Al_{55}Mn_{20}Si_{25}$ wandeln sich nach [82, 83] dagegen polymorph über einen Keimbildungs- und -wachstumsmechanismus in die quasikristalline Phase um.

2.7.2 Glasbildende Systeme auf Zr-Basis

Zr-Ni-Cu-Al

Köster zeigte 1996, daß auch in einem metallischen Massivglas $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ (im Weiteren als „Zr-65" bezeichnet [84]) bei Wärmebehandlungen in der tiefunterkühlten Schmelze Quasikristalle als primäre

sich bildende Phasen entstehen können [11, 85]. Für die Bildung der Quasikristalle ist zudem die Anwesenheit von im Glas gelösten atomarem Sauerstoff als einem weiteren Legierungsbestandteil mit Gehalten von ca. 0,8% notwendig [86].
Die in Zr-65 gebildete quasikristalline Phase weist Kristallgrößen von bis zu mehreren µm und eine Zusammensetzung von $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ („Zr-69“) auf. Sie ist damit insbesondere durch eine Reduzierung des Cu-Gehaltes und eine Erhöhung des Zr-Gehaltes gegenüber Zr-65 gekennzeichnet. Auch aus der Zusammensetzung von Zr-69 kann ein Glas hergestellt werden, welches wiederum eine quasikristalline Phase bildet [87].
Sowohl für Zr-65 als auch Zr-69 wurde zunächst auf einen heterogenen Keimbildungsmechanismus der Quasikristalle an im Glas eingefrorenen ikosaedrischen Clustern geschlossen [87, 88]. Jüngere, und auf verfeinerten Methoden der Gefügeanalyse basierende Untersuchungen der Kristallisationskinetik deuten jedoch auf einen transienten homogenen Keimbildungsmechanismus für Zr-69 hin, wobei die Kristallisation als polymorph gefunden wurde [89, 90]. Es wurde in [89] darauf hingewiesen, daß bei Anwesenheit einer sehr hohen Zahl von Keimstellen von ca. 10^{22} m^{-3} - in Form von im Glas eingefrorenen Clustern oder Verunreinigungen - ein homogener Keimbildungsprozeß experimentell nicht von einer heterogenen Keimbildung unterschieden werden kann.
In der Folgezeit wurde in vielen weiteren Massivgläsern eine Bildung von Quasikristallen nachgewiesen (eine Übersicht findet sich in [91]). Bei den betrachteten Gläsern handelt es sich zumeist um Zr-basierte Gläser und häufig um Abkömmlinge, bzw. Abwandlungen in der Zusammensetzung der Gläser Zr-65 und Zr-69 (siehe folgend). In allen Fällen bilden sich die Quasikristalle als primäre Phasen - sie sind jedoch metastabil und bilden sich zu späteren Zeitpunkten, bzw. höheren Temperaturen zugunsten kristalliner Phasen zurück.

Zr-Ti-Ni-Cu-Al

Intensiv untersucht wurden Gläser des Zr-Ti-Ni-Cu-Al Systems. Besondere Bedeutung hat hier eine Zusammensetzung $Zr_{62-x}Ti_xNi_8Cu_{20}Al_{10}$ erlangt [92, 93]. Eine Zugabe von Ti in Gehalten von bis zu x= 10% führt hier einerseits zu einer starken Erhöhung der Glasbildungsfähigkeit gegenüber dem Ti-freien Glas [93, 94], andererseits aber auch zu einer Reduzierung der Stabilität des Glases und damit einhergehend einer erhöhten Neigung zur Bildung von Quasikristallen [95, 96]. Die erleichterte Bildung von Quasikristallen wurde in [95] über eine Erhöhung des Grades der ISRO durch Ti erklärt. Eine ausführliche Untersuchung der Nahordnung in diesen Gläsern wurde von Mattern et al. durchgeführt [96]. Alle untersuchten Gläser zeigen im Herstellungszustand einen gleichartigen Strukturfaktor, welcher auf eine vorhandene ISRO im Glas hindeutet. Unter Einbezug der Strukturfaktoren von teilkristallisierten Gläser kommt Mattern allerdings zu dem Schluß, daß die Bildung der quasikristallinen Phase nicht direkt mit der Existenz einer ISRO im Glas korreliert ist, bzw. eine ISRO im Glas nicht zwingend eine Bildung von Quasikristallen zur Folge hat.

Zr-Ni-Cu-Al-Ag

Ein weiteres System, in welchem die Bildung von Quasikristallen beobachtet wird, ist das Zr-Cu-Ni-Al-Ag System [97]. In diesem wird - ausgehend von Zr-65 - der Cu-Gehalt reduziert und durch das chemisch verwandte Ag bis zu Gehalten von 10% Ag ersetzt. Die Reduzierung des Cu-Gehaltes führt hier zu einer gegenüber Zr-65 erleichterten Bildung von quasikristallinen Phasen [98, 99] und zugleich zu einer starken Abnahme der Kristallgrößen bis auf Werte von wenigen nm [98]. Bestimmungen der Zusammensetzungen der gebildeten Quasikristalle führten jedoch zu widersprüchlichen Ergebnissen. So wurden sowohl polymorphe Umwandlungen beobachtet [100], als auch Anreicherungen der gebildeten Quasikristalle in Ag [101, 102], bzw. in Zr [103] gegenüber dem Glas gefunden.

Zr-Cu(-Pd)

In einem zweikomponentigen Glas $Zr_{70}Cu_{30}$ sowie in $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ wurden Untersuchungen der Mikrostruktur und der Nahordnung der Gläser sowohl im Herstellungszustand als auch nach Wärmebehandlung durch-

geführt [104, 105]. Das Pd-haltige Glas zeigt eine Umwandlung der amorphen Phase über eine metastabile quasikristalline Phase in eine stabile Zr_2Cu Phase. Die EXAFS[7] Spektren des amorphen und des quasikristallinen Zustandes sind dabei identisch, während sich das entsprechendes Spektrum der Zr_2Cu Phase hiervon deutlich unterscheidet. Hieraus wird gefolgert, daß der amorphe Zustand eine ähnliche Nahordnung wie der quasikristalline besitzt, d.h. durch eine ISRO gekennzeichnet ist. Für das Glas $Zr_{70}Cu_{30}$ wird dagegen eine direkte Umwandlung der amorphen Phase in eine Zr_2Cu Phase gefunden, obwohl die amorphe Phase von $Zr_{70}Cu_{30}$ ebenfalls eine ISRO aufweist.
Diese Befunde werden dahingehend gedeutet, daß Pd die im Glas vorhandene ISRO stabilisiert, bzw. die Bildung der kristallinen Phase soweit behindert, daß zunächst die quasikristalline Phase ensteht. Die Bildung der kristallinen Phase ist erst bei höheren Temperaturen möglich. Ein qualitativ gleiches Ergebnis bezüglich der Rolle von zulegiertem Pd wurde in $Zr_{70}Al_{10}Ni_{20}$- und $Zr_{70}Al_9Ni_{20}Pd_1$-Gläsern über eine vergleichende Studie der Nahordnung erhalten [106].

Zr-Ti-Ni-Cu-Be

Auch für das im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Glas V4 aus dem Zr-Ti-Ni-Cu-Be System konnte die Bildung von quasikristallinen Phasen nach isothermen Wärmebehandlungen in der tiefunterkühlten Schmelze nachgewiesen werden [22, 23, 107, 108]. Die Zusammensetzung der gebildeten Quasikristalle wurde insbesondere als stark in Be verarmt angenommen [23]. Auch in V1 und weiteren Gläsern des Zr-Ti-Ni-Cu-Be Systems wurde auf die Bildung von Quasikristallen als primäre Phasen geschlossen [21, 109, 110]. Die Zusammensetzungen der in Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläsern gebildeten Quasikristalle wurde bis zum Beginn der vorliegenden Arbeit noch nicht gegeben. Zudem wurde die Bildung der Quasikristalle bislang noch nicht unter dem Aspekt einer möglichen ISRO in den Gläsern betrachtet.

[7] EXAFS: extended x-ray absorption fine-structure spectroscopy

2.8 Erweiterung der Turnbull-Kriterien über Einbezug der Nahordnung

Tanaka hat kürzlich ein Modell vorgestellt, welches die Glasbildungsfähigkeit in einem umfassenderen Maße über den Einbezug eines Nahordnungsparameters S erklärt [111, 16]. Die Einstellung dieser Nahordnung steht in Konkurrenz zur Bildung einer langreichweitigen Ordnung (Kristallisation) und führt somit zu einer Frustration des Gesamtsystems (der unterkühlten Schmelze).
Das Modell basiert auf zwei Grundannahmen:

1. Es existieren „lokal bevorzugte Strukturen“ (LFS[8]) einer definierten Symmetrie mit einer langen Lebensdauer in allen Flüssigkeiten.

2. Diese Strukturen existieren parallel zu „normalflüssigen Elementen“ und werden spontan gebildet.

Die LFS weisen eine geringere Energie auf als die „normal-flüssigen Elemente“, woraus eine Zunahme ihrer Zahl mit abnehmender Temperatur resultiert. Tanaka schließt auf eine Boltzmann-Verteilung für die Temperaturabhängigkeit des Anteils an vorhandenen LFS $\bar{S}$:

$$\bar{S} \cong exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \tag{2.5}$$

mit ΔG dem Unterschied der freien Enthalpie von LFS und normal-flüssigen Elementen.
Die Ausbildung von LFS in der unterkühlten Schmelze hat nun zur Folge, daß

1. der Unterschied der freien Enthalpie von unterkühlter Schmelze und kristallinem Zustand gegenüber Gl. 2.3 reduziert wird. Die Höhe der Abnahme ist bestimmt durch $\bar{S}$ und ΔG [111]:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\bar{S}} \quad \cong \quad & \Delta H_f\,(1 - T/T_l) \\ & + \Delta G(T_l)\bar{S}(T_l) - \Delta G(T)\bar{S}(T) \end{aligned} \tag{2.6}$$

2. die Grenzflächenenergie von kristallinem Keim und Schmelze aufgrund der Inkonsistenz der Symmetrien von LFS und Kristall erhöht wird.

[8] LFS: locally favored structures

3. die Energiebarriere zur Bildung eines kristallinen Keims insgesamt erhöht wird und direkt abhängig von $\bar{S}$ wird:

$$W_{\bar{S}}^{*} = \frac{16\pi \left(\sigma(\bar{S})\right)^{3}}{3\left(\delta\mu_{\bar{S}}\right)^{2}} \tag{2.7}$$

Demnach sollte eine stärkere Neigung der stabilen und unterkühlten Schmelze eine Nahordnung mit einer zur kristallinen Phase inkompatiblen Symmetrie auszubilden (z.B. eine ISRO in metallischen Systemen) mit einer besseren Glasbildungsfähigkeit einhergehen.
In metallischen Gläsern wird bei Wärmebehandlung im Bereich der tiefunterkühlten Schmelze vielfach die Bildung einer ikosaedrischen Phase als primäre Phase beobachtet (siehe Kapitel 2.7). Dies kann nach Tanaka auf einen, durch die sehr große Unterkühlung bedingt, hohen Grad an ISRO in der unterkühlten Schmelze erklärt werden. Eine geringe Grenzflächenenergie von Quasikristall zu ikosaedrisch geordneter Schmelze erleichtert zudem eine Keimbildung und das Wachstum für Quasikristalle. Zusammenfassend führt das Modell von Tanaka für metallische Gläser zu folgendem Bild:

Ein guter Glasbildner sollte ein gewisses Maß an ISRO in der unterkühlten Schmelze zur Unterbindung der Bildung von kristallinen Phase beim Abkühlen aufweisen. Andererseits sollte die ISRO nicht zu ausgeprägt sein, da es dann zu Bildung von quasikristallinen Phasen kommt.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung metallischer Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Gläser wurden im Materiallabor der Abteilung Werkstoffe am HMI durch Abschrecken flüssiger Schmelzen hergestellt. Die einzelnen Gläser weisen dabei sehr stark unterschiedliche kritische Abkühlraten im Bereich von ca. 1 K/s bis zu ca. $5*10^6$ K/s auf, so daß für die Herstellung zwei verschiedene Verfahren zur Anwendung kamen.

3.1.1 Herstellung massiver Gläser im HF-Levitationsofen

Legierungen mit einer hohen Glasbildungsfähigkeit können durch eine Rascherstarrung der Schmelze als amorphe massive „Ingots“ hergestellt werden. Hierbei werden die hochreinen Elemente entsprechend der nominellen Zusammensetzung der Legierungen in einer HF-Levitations-Schmelzanlage (eine Beschreibung des Verfahrens findet sich in [112]) unter gereinigtem Argon zusammengeschmolzen. Nach einer Haltezeit von ca. 10 min wird der HF-Strom ausgeschaltet, so daß die Schmelzlinge in eine wassergekühlte Cu-Kokille fallen und dort amorph erstarren. Um eine homogene Legierung zu erhalten wird diese Prozedur mehrmals wiederholt. Die Abkühlung der Schmelze erfolgt mit einer Abschreckrate von dT/dt= ca. 50 K/s. Die Amorphizität der erhaltenen Ingots wurde mittels Lichtmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie überprüft.

3.1.2 „Splat-Quenching“

Für Legierungen, welche eine geringe Glasbildungsfähigkeit aufweisen und sich nicht als massive amorphe „Ingots“ herstellen lassen, wurde das „Splat-Quenching“-Verfahren angewendet (Fa. Buehler, eine Beschreibung des Verfahrens findet sich in [113]). „Splat-Quenching“ ermöglicht Abschreckraten der Schmelze von bis zu ca. 10^7 K/s, welche ausreichend sind, um alle in dieser Arbeit untersuchten Legierungen als amorphe „Splat“-Folien herzustellen. Die Abschreckrate der Schmelze bei der Erstarrung kann nach [24] in einer einfachen Weise aus der erhaltenen Dicke d der „Splat“-Folien abgeschätzt werden:

$$dT/dt = 10/(d/2)^2 cm^2 * K/s \qquad (3.1)$$

Die Dicke der „Splat“-Folien und damit auch die angewendete Abschreckrate kann dabei über die eingesetzte Masse der Legierungsproben beeinflußt werden. Im Rahmen der Arbeit wurden „Splat“-Folien mit Dicken von ca. 35 µm bis zu ca. 150 µm hergestellt, d.h. die Abschreckrate variiert von ca. $3*10^6$ K/s bis zu $2*10^5$ K/s.

3.2 Wärmebehandlungen

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von metallischen Gläsern während isothermer Wärmebehandlungen, bzw. während des Aufheizens mit einer konstanten Aufheizrate. Isotherme Langzeit-Wärmebehandlungen bei 573 K von bis zu 126 d Dauer wurden in einem Hochvakuumröhrenofen durchgeführt. Die Genauigkeit der Temperaturführung beträgt ± 1,5 K.

Für isotherme Wärmebehandlungen von bis zu 2 h Dauer und die Aufheizexperimente wurde dagegen ein Wärmeflußkalorimeter (DSC, siehe folgenden Abschnitt) verwendet. Dieses gewährt zum einen eine hohe und kontrollierbare Aufheizrate von bis 100 K/min und zum anderen können die während der Wärmebehandlungen stattfindenden Kristallisationsereignisse anhand ihres Wärmeverlaufs direkt verfolgt werden. Durch Abbruch der Wärmebehandlung mittels raschen Abkühlens auf Raumtemperatur nach bestimmten Zeiten (isothermes Experiment), bzw. nach Erreichen einer bestimmten Temperatur (z.B. nachdem im Aufheizexperiment ein bestimmtes Kristallisationsereignis abgelaufen ist) kann die Kristallisationssequenz der amorphen Phase, d.h. die Abfolge der Bildung von kristallinen und quasikristallinen Phasen, beschrieben werden.

3.3 Probencharakterisierung

3.3.1 Wärmefluß-Kalorimetrie (DSC)

Kalorimetrische Messungen mittels der differentiellen Wärmeflußkalorimetrie (DSC[1]) ermöglichen eine Untersuchung der thermischen Stabilität und eine Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens amorpher Legierungen. Das verwendete Gerät (Perkin-Elmer DSC Pyris 1) kann sowohl für dynamische Aufheizexperimente, als auch für isotherme Wärmebehandlungen verwendet werden.
Dieses Gerät arbeitet nach dem Prinzip der differentiellen Leistungsmessung. Dabei wird die Heizleistung von zwei gleichartigen Öfen verglichen, von denen einer die Probe und der andere eine Referenzprobe enthält. Die Temperatur beider Proben wird dabei sowohl im dynamischen und im isothermen Fall zu jeder Zeit über die Heizleistung der Öfen identisch ausgeregelt. Eine mit einer Wärmeumsetzung verbundene Phasenumwandlung in der Probe hat demnach eine veränderte Heizleistung des Ofens mit der Probe zur Folge. Das Ausgangssignal des Kalorimeters ist nun die Differenz der Heizleistungen beider Öfen.
Da die beiden Meßbereiche für die Probe und die Referenz in ihren thermischen Eigenschaften nicht exakt übereinstimmen, enthält das Meßsignal insbesondere bei Aufheizexperimenten alle dadurch bedingten Geräteeffekte. Um zu unverfälschten Meßergebnissen zu kommen, müssen diese aus dem Meßsignal eliminiert werden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten kalorimetrischen Aufheizexperimenten erfolgte dies durch Aufnahme einer Basislinie mit der auskristallisierten Probe direkt im Anschluß an die eigentliche Messung. Durch eine einfache Subtraktion können somit sämtliche gerätespezifischen Effekte eliminiert werden.

3.3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Durch röntgendiffraktometrische Messungen (XRD[2]) sind Aussagen über die Struktur des untersuchten Materials möglich. Im Falle kristalliner Materialien ergeben sich aufgrund konstruktiver Interferenz elastisch an den Elektronenhüllen der Gitteratome gestreuter Röntgenstrahlung diskrete Beugungsmaxima (Bragg-Reflexe) bei bestimmten Winkeln Θ_i.
Gemäß der Braggschen Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta_i \tag{3.2}$$

sind diese Beugungswinkel Θ_i von der Wellenlänge λ der angewandten Röntgenstrahlung und den Netzebenenabständen d des zu untersuchenden Materials abhängig. n ist ganzzahlig und gibt hierbei die Ordnung der jeweiligen Beugungsmaxima an [114].
Das in dieser Arbeit verwendete Gerät (Bruker D8 Advance) ist mit einer Cu-Röntgenröhre (λ(Cu-$K_{\alpha 1}$)= 0,15406 nm) und einem Sekundär-Graphit-Monochromator ausgestattet und wurde in Bragg-Brentano Geometrie verwendet. Die Detektion der Röntgenstrahlung erfolgt mit einem Szintillationszählrohr.

Im Rahmen der Arbeit wurden ebenfalls In-Situ XRD-Untersuchungen durchgeführt. Mit diesen können die während des Aufheizens der Gläser ablaufenden Phasenumwandlungen, bzw. die Änderungen der Mikrostruktur, direkt beobachtet werden. Diese Untersuchungen wurden am Strahlrohr KMC-II des „Berliner Elektronenspeicher und Synchrotronrings“ (BESSY) unter Verwendung von monochromatischer Synchrotronstrahlung (Cu-$K_{\alpha 1}$) durchgeführt.

[1] DSC: differential scanning calorimetry

[2] XRD: x-ray diffraction

Die Probe befindet sich hierbei, zur Unterbindung einer Oxidation der Probe während der Messung in einer aus Be bestehenden Hochvakuum-Kammer. Der Probenhalter wird von der Unterseite direkt mittels einer Heizplatte beheizt, deren Heizleistung und damit auch die Temperatur der Probe mittels neben der Probe angebrachter Thermoelemente elektronisch geregelt wird.
Die Detektion der gestreuten Röntgenstrahlung erfolgt durch einen ortsempfindlichen zweidimensionalen Detektor (Bruker AXS) über einen Winkelbereich von 25° $\leq$2-Θ $\leq$50°. Die hohe Intensität der Synchrotronstrahlung ermöglicht eine hohe Zeitauflösung der Messungen. In dieser Arbeit konnte aufgrund der verwendeten Heizrate von 4 K/min ein Zeitfenster für die Erstellung eines Diffraktogramms von 20s gewählt werden, wobei jeweils zusätzliche 1-2 s für das Auslesen des Detektors und die weitere Datenverarbeitung benötigt werden. Daraus folgt eine Temperaturauflösung während des Aufheizens der Probe von ca. 1,5 K.

3.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop (Philips CM 30) wurde in dieser Arbeit zur Gefügeanalyse und über Elektronenbeugung einerseits zur Identifikation von im Kristallisationsprozeß der Gläser auftretenden Phasen und andererseits zur strukturellen Beschreibung amorpher Phasen verwendet. Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie bietet das TEM die Möglichkeit, lokale Informationen, z.B. über die Struktur einzelner Kristalle, zu erhalten. Die maximale zur Verfügung stehende Beschleunigungsspannung von 300 kV ermöglicht eine ausreichende Durchstrahlbarkeit von metallischen Proben bis zu Dicken von ca. 80 nm.
Die Präparation der elektronentransparenten Folien erfolgt durch elektrochemisches Dünnen nach dem „Jet-polishing“-Verfahren (Fa. Struers, Tenupol-4). Als Elektrolyt dient ein Gemisch von Ethanol und 5-10 Vol-% konz. Perchlorsäure bei einer Temperatur von -20 °C und einer Spannung von 5-10V. In verschiedenen Fällen, insbesondere beim Dünnen von Legierungen mit hohen Be- und Ti-Gehalten, bildet sich während des Elektopolierens auf der Oberfläche der Probe eine dünne Oxid-Schicht. Diese wurde im Anschluß mittels Ionenätzen (Baltec RES 100) bei einer geringen Spannung von 3 kV unter einem flachem Winkel von 8° zur Oberfläche entfernt. Über vergleichende TEM-Untersuchungen beider Präparationsarten wurde in keinem dieser Fälle ein Einfluß des Ionenbeschusses auf die Mikrostruktur der Proben (z.B. eine Amorphisierung von quasikristallinen oder kristallinen Phasen) beobachtet.
Zudem wurden Zusammensetzung einzelner Phasen quantitativ durch EDX[3] (Fa. EDAX, am Philips CM30) ermittelt. Weitere Charakterisierungen von einzelnen Proben wurden durch HAADF[4]-Aufnahmen und durch EFTEM[5]-Aufnahmen nach der „Drei-Fenster Methode“ [115] durchgeführt (FEI Tecnai F20 bei Fa. FEI und bei Fa. AMD Saxony).

3.4 Analytische Methoden

3.4.1 Analyse von Röntgendiffraktogrammen

Anders als bei der Neutronendiffraktometrie können Bragg-Reflexe in Röntgendiffraktogrammen nicht mittels einfacher analytischer Funktionen (z.B. Gauß-Funktion) beschrieben werden. Dies hat seine Ursache im Wesentlichen in einem aus mehreren Komponenten (z.B. $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$) bestehenden Emissionsprofil von Röntgenröhren und einer von Beugungswinkel 2-Θ abhängigen Form der Bragg-Reflexe. Während bei großen Beugungswinkeln (2-Θ $\geq$100°) die Form der Reflexe im Wesentlichen vom Emissionsprofil bestimmt wird, sind bei kleinen Streuwinkeln (2-Θ $\leq$100°) instrumentelle, d.h. geometrische Einflüsse vorherrschend [116].
Für die Analyse von Röntgendiffraktogrammen wurde die Software TOPAS (Bruker AXS, [117]) verwendet. Eine Besonderheit von TOPAS stellt der darin implementierte „Fundamental Parameter Approach“ (FPA) dar [116]. Dieser hat gegenüber üblicherweise für die Anpassung von Reflexprofilen verwendeter Lorentz- oder Gauß-Funktionen, insbesondere den Vorteil, daß gerätespezifische Besonderheiten (z.B. Emissionsprofil, Monochromator, Blenden) in die Berechnung der Reflexprofile mit einbezogen werden können, d.h. das

[3] EDX: energy dispersive x-ray spectroscopy
[4] HAADF: high-angle annular dark field
[5] EFTEM: energy-filtered transmission electron microscopy

durch eine spezielle Geräteanordnung gegebene Reflexprofil kann über die Vermessung eines Standards ermittelt werden. Durch die Probe verursachte Beiträge zu den Bragg-Reflexen können somit identifiziert werden.
Über diese Methode können im Vergleich zu klassischen Methoden, z.B. die Positionen von Bragg-Reflexen, bzw. die Lagen des $K_{\alpha 1}$-Anteils der Reflexe exakter bestimmt werden. Zudem ist die instrumentelle Halbwertsbreite über den gesamten gemessenen Winkelbereich bekannt, so daß aus der, hier verwendeten, integralen Breite von Bragg-Reflexen eine mittlere Kristallitgröße, bzw. Kohärenzlänge l_K (die Größe kohärent streuender Bereiche) abgeschätzt werden kann [118]. In der vorliegenden Arbeit wurde der NIST-Standard 660b (LaB_6) für die Bestimmung der gerätespezifischen Gegebenheiten des Diffraktometers verwendet. Die Geometrie der Anordnung während der Vermessung des Standards war dabei identisch zu der später für die Untersuchungen der Proben verwendeten.
In dieser Arbeit wurde TOPAS für folgende Probleme verwendet:

- Anpassung einzelner Bragg-Reflexe zur Ermittlung der Reflexlagen, der Kohärenzlängen und der integralen Fläche.
- Rietveld-Verfeinerung [119] zur Bestimmung struktureller Daten von kristallinen Phasen.
- Verfeinerung nach Le-Bail [120] für die Verfeinerung von kristallinen Phasen, in welchen die Positionen der Atome in der Struktur nicht bekannt sind.

3.4.2 Bestimmung der Interferenzfunktion mittels TEM

Die Bestimmung von Strukturfaktoren F(Q), bzw. Interferenzfunktionen I(Q)= F(Q)-1 aus Elektronenbeugungsaufnahmen amorpher Phasen ist dadurch erschwert, daß, bedingt durch inkohärent gestreute Elektronen, die erhaltenen Beugungsaufnahmen einen sehr hohen Untergrund aufweisen. Dieser ist zudem analytisch nur mit großen Einschränkungungen beschreibbar. Von daher wurde in dieser Arbeit ein manuelles Verfahren für die Extraktion der Interferenzfunktionen

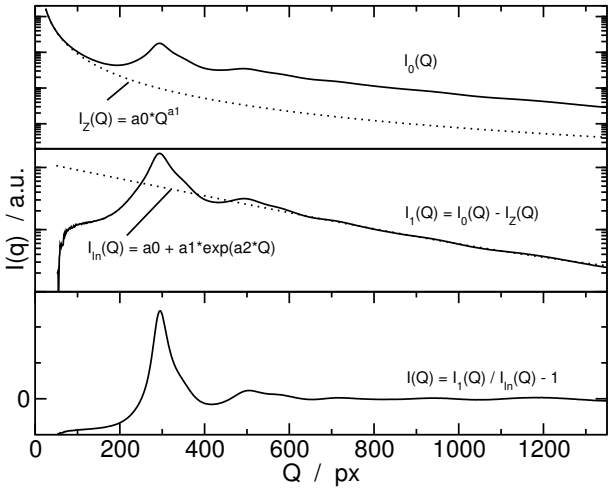

Abbildung 3.1: *Vorgehensweise für die Bestimmung von Interferenzfunktionen I(Q) aus Elektronenbeugungsaufnahmen. Erläuterungen sind im Text gegeben.*

angewendet.
Die Vorgehensweise ist in Abbildung 3.1 illustriert. Aus der aufgenommenen SAED-Aufnahme wird zunächst über eine azimuthale Integration das Beugungsdiagramm $I_0(Q)$ erhalten, wobei Q in der Abbildung in Einheiten von Pixeln (1 px = 0,0874 nm^{-1}) dargestellt ist. Ausgehend vom Zentralstrahl bei Q= 0 px zeigt sich zunächst ein Abfall der Intensität mit annähernd $I_0(Q) \propto Q^{a1}$ (die Konstanten a0, a1 und a2 stellen jeweils freie Parameter dar).
Die eingezeichnete Funktion $I_Z(Q)= a0*Q^{a1}$ wurde über einen Fit an $I_0(Q)$ in einem Bereich von ca. 20 px $\leq$ Q $\leq$ 80 px und eine Extrapolation zu größeren Werten von Q erhalten. Über eine Subtraktion $I_0(Q)$-$I_Z(Q)$ wird dann die Kurve $I_1(Q)$ erhalten. Diese weist bei hohen Werten von Q in dieser halblogarithmischen Darstellung einen annähernd linear abnehmenden Verlauf über Q auf. Diesem Abfall wurde über einen Fit von I_{ln} an I_1 in dem Bereich oberhalb von Q= ca. 800 px und eine Extrapolation zu kleinen Werten Rechnung getragen. Eine Division $I_1(Q)/I_{ln}(Q)$ liefert dann den Strukturfakor, bzw. die Interferenzfunktion I(Q).
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden lediglich qualitative Vergleiche von Interferenzfunktionen bei Werten von Q im Bereich von ca. 35 nm^{-1} bis ca. 60 nm^{-1} (bzw. in Abbildung 3.1: von ca. 400 px

bis ca. 750 px) vorgenommen. Dieser Bereich kann mit der dargestellten Methode reproduzierbar aus einer SAED-Aufnahme erhalten werden.

3.4.3 Bestimmung der Paarverteilungsfunktion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird an verschiedenen Stellen die Struktur von amorphen Phasen über Paarverteilungsfunktionen [6] beschrieben. Der Zusammenhang des über eine Messung zugänglichen totalen Strukturfaktors $F(Q)$, bzw. der Interferenzfunktion $I(Q)$ zur radialen Paarverteilungsfunktion $G(r)$ für ein einkomponentiges System ist gegeben durch:

$$F(Q) = \rho \int 4\pi r^2 G(r) \frac{sinQr}{Qr} dr \qquad (3.3)$$

mit der Dichte ρ, und dem Streuvektor Q= $4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$ (mit λ=0,15406nm für Cu-K_α). Üblicherweise wird daher G(r) aus gemessenen F(Q) , bzw. I(Q) über eine Fouriertransformation

$$G(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \int 4\pi Q^2 (F(Q) - 1) \frac{sinQr}{Qr} dQ \qquad (3.4)$$

erhalten.
Diese direkte Transformation führt bei gegebenen endlichen Meßbereichen von Q und einem vorhandenem statistischen Rauschen der Meßdaten zu unerwünschten Oszillationen in der Paarverteilungsfunktion. Beide Umstände sind den in dieser Arbeit für die Bestimmung von G(r) zugrundeliegenden Messungen mittels der konventionellen Röntgendiffraktometrie gegeben. Insbesondere ist hier der Meßbereich auf einen kleinen Bereich 1 nm $^{-1} < Q < 7$ nm^{-1} beschränkt.
Aufgrund dieser Einschränkungen wurde in der vorliegenden Arbeit die Software MCGR [121] zur Ermittlung der Paarverteilungsfunktionen verwendet. Diese verfolgt einen inversen Ansatz, welcher eine Umgehung der oben genannten Problematik erlaubt.
Das Prinzip dieser Methode sei hier kurz erläutert: Als Ausgangsbasis für die Struktur der Probe wird ein einfaches G(r)^0 angenommen:

$$\begin{aligned} G(r)^0 &= 0 \qquad r < r_0 \\ G(r)^0 &= 1 \qquad r > r_0 \end{aligned}$$

[6] PDF: pair distribution function

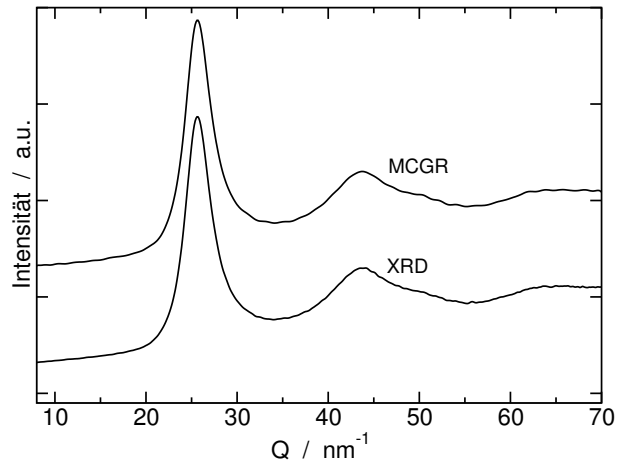

Abbildung 3.2: *Vergleich eines gemessenen Diffraktogramms („XRD“) einer amorphen Phase mit einem mittels der Software „MCGR“ bei der Bestimmung von Paarverteilungsfunktionen erhaltenem, optimierten Strukturfaktor. Das gemessene Diffraktogramm wurde zudem mittels eines Fourier-Filters geglättet.*

wobei r_0 den kleinstmöglichen Abstand zweier Atome der Legierung darstellt. Aus dieser wird dann entsprechend Gl.3.3 ein F(Q)^0 bestimmt. Über einen Monte-Carlo Ansatz wird daraufhin G(r)^i solange variiert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung von F(Q)^i mit dem gemessenen Strukturfaktor F(Q) erhalten wird. Da somit G(r) nicht auf einen bestimmten Bereich von r beschränkt ist, werden durch die Fouriertransformation bedingte Oszillationen unterbunden.
Da in dieser Arbeit ausschließlich qualitative Vergleiche der Struktur insbesondere von amorphen Phasen vorgenommen werden, wurden Korrekturen der Diffraktogramme lediglich durch Einbezug eines linearen Untergrunds berücksichtigt. Dieser Untergrund ist dabei in die Optimierungsprozedur für die Bestimmung der G(r) mit einbezogen. In den zugrunde liegenden Diffraktogrammen wurde zudem das hochfrequente Signal-Rauschen mittels eines Fourier-Filters entfernt.

Abbildung 3.2 zeigt einen im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus dem Diffraktogramm einer amorphen Phase erhaltenen untergrundkorrigierten Strukturfaktor („XRD“) im Vergleich zu einem dem von MCGR nach der Optimierung erhaltenen Strukturfaktor („MCGR“). Es ergibt sich eine sehr gute Über-

einstimmung, d.h. die Fouriertransformierte der derart ermittelten Paarverteilungsfunktion ist dem gemessenen und untergrundkorrigierten Diffraktogramm nahezu identisch.

Teil II

Kristallisation Be-haltiger Massivgläser

Kapitel 4

$Zr_{46,8}Ti_{8,2}Ni_{10}Cu_{7,5}Be_{27,5}$ (V4): Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf die Kristallisation des Glases

Das Glas V4 zeigt neben einer hohen Glasbildungsfähigkeit auch eine, über den Wert von $\Delta T = T_x - T_g$ beschriebene, große Stabilität der tiefunterkühlten Schmelze gegen Kristallisation. In Aufheizexperimenten mit 4 K/min Aufheizgeschwindigkeit ergibt sich ein Wert von $\Delta T = 122$ K (mit der Glasübergangstemperatur $T_g = 603$ K und Einsetzen der Kristallisation bei $T_x = 725$ K), wobei sich hier bei der Kristallisation von V4 nicht erst Quasikristalle, sondern direkt kristalline Phasen bilden [107]. Dagegen wurde in [22, 23, 107] gefunden, daß bei isothermen Wärmebehandlungen bei 643 K die Stabilität des Glases durch die Bildung einer quasikristallinen Phase begrenzt ist. Ähnliche Zusammenhänge zeigen sich auch in anderen Gläsern, z.B. solchen aus dem Zr-Ni-Cu-Al System [95, 96].

Dies deutet daraufhin, daß in metallischen Gläsern die Bildung von ikosaedrischen Quasikristallen mit abnehmender Temperatur begünstigt wird. Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen soll nun diese Temperaturabhängigkeit der Bildung der Quasikristalle im Glas V4 näher untersucht werden. Die gewählte Temperatur der Wärmebehandlungen von 573 K wurde so gewählt, daß diese zum einen für die Neigung quasikristalline Phasen zu bilden, möglichst niedrig gehalten werden soll, zum anderen sollen die für tiefe Temperaturen - aufgrund einer verlangsamten Kinetik - notwendigen langen Zeiten der Wärmebehandlungen in einem experimentell zugänglichen Rahmen liegen.

4.1 Mikrostruktur des Glases nach Wärmebehandlungen bei 573 K

Abbildung 4.1 zeigt die Diffraktogramme des Glases V4 im Herstellungszustand „Ingot“ (im weiteren auch als *AQ*[1] bezeichnet) und nach Wärmebehandlungen bei 573 K für 42 d (*B*), bzw. 84 d (*C*) und 126 d (*D*). Die Diffraktogramme wurden an einer Probe gemessen, welche stufenweise bis zu den genannten Zeiten wärmebehandelt wurde.

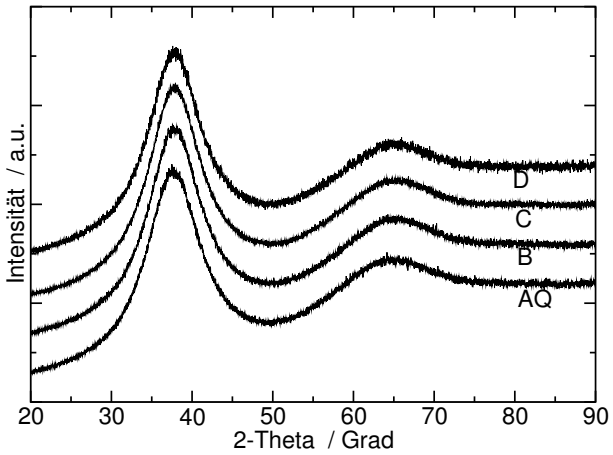

Abbildung 4.1: *Röntgenbeugungsdiagramme von V4 im Herstellungszustand AQ und nach Wärmebehandlungen bei 573 K für 42 d (B), 84 d (C) und 126 d (D).*

[1] AQ: as-quenched

Das Glas V4 zeigt im Herstellungszustand (*AQ*) ein für metallische Gläser typisches Diffraktogramm, d.h. es sind lediglich diffuse Beugungsmaxima bei 2-$\Theta \approx 38°$ und 2-$\Theta \approx 65°$ vorhanden. Scharfe Bragg-Reflexe, welche eine langreichweitige Ordnung einer Phase anzeigen sind nicht enthalten. Mittels der Software TOPAS (siehe Kapitel 3.4.1) wird, über ein Anpassen, bzw. eine Verbreiterung eines Bragg-Reflexes an das erste diffuse Maximum des Diffraktogramms, eine Kohärenzlänge der amorphen Phase von V4 von l_K= 1,1 nm erhalten. Die bei 573 K durchgeführten Wärmebehandlungen (Zustände *B*, *C* und *D* in Abbildung 4.1) führen zu keiner erkennbaren Änderung des Streubildes gegenüber dem Herstellungszustand.
Die XRD-Untersuchungen zeigen somit, daß die amorphe Struktur von V4 nach diesen Wärmebehandlungen erhalten bleibt. Es werden keine nachweisbaren kristallinen oder quaskristallinen Phasen gebildet. Auch TEM Hellfeld-Aufnahmen nach einer Wärmebehandlung von 84 d (Zustand *C*, Abbildung hier nicht gezeigt) zeigen lediglich eine homogene amorphe Mikrostruktur des Glases.
Es laufen jedoch während der Wärmebehandlung bei 573 K Prozesse im Glas ab, welche einerseits den Glasübergang und andererseits das Kristallisationsverhalten des Glases in einem anschließendem Aufheizexperiment direkt beeinflussen. Diese Auswirkungen der Wärmebehandlung werden im folgenden dargelegt. Die Wärmebehandlung bei 573 K wird im weiteren als „Vorglühung“ bezeichnet.

4.2 Einfluß auf den Glasübergang

Die Vorglühung hat einen direkten Einfluß darauf, wie der kalorimetrische Glasübergang bei einem anschließenden Aufheizen des Glases mit 4 K/min abläuft. In Abbildung 4.2 sind Ausschnitte von Thermogrammen nach ausgewählten Vorglühdauer bis zu 16 d dargestellt.
Mit zunehmender Vorglühdauer bildet sich ein endothermes Maximum mit zunehmender Intensität und zunehmendem Wärmeinhalt ΔH_{Tg} am Glasübergang. aus. Der Wert von ΔH_{Tg} ergibt sich aus der Differenz des Thermogramms für das vorgeglühte Glas und des Thermogramms für den Herstellungszustand. Der Einschub in Abbildung 4.2 zeigt die Abhängigkeit von ΔH_{Tg} von der Vorglühdauer in einer halblogarithmischen Darstellung. ΔH_{Tg} nimmt bis zu einer Vorglühdauer von 4 d zunächst kontinuierlich bis zu einem Wert von ca. 9 J/g zu und bleibt mit weiter zunehmender Vorglühdauer annähernd konstant.

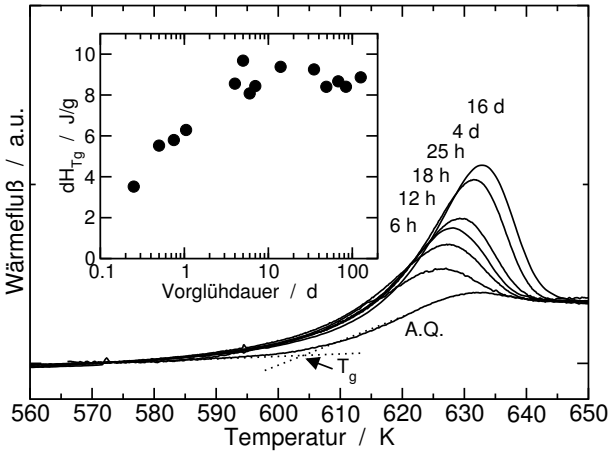

Abbildung 4.2: *Ausbildung eines endothermen Wärmeereignisses in V4 bei T_g beim Aufheizen in der DSC mit 4 K/min in Abhängigkeit einer vorangehenden Wärmebehandlung bei 573 K für die genannten Glühdauern. Der Einschub zeigt den Wärmeinhalt ΔH_{Tg} des endothermen Wärmeereignisses in Abhängigkeit von der Vorglühdauer.*

4.3 Einfluß der Vorglühung auf die Kristallisationssequenz

Im folgenden wird nun der Einfluß der Vorglühung, bzw. der Vorglühdauer auf das Kristallisationsverhalten des Glases V4 aufgezeigt. Im Vordergrund steht dabei die Beschreibung der sich bis zur vollständigen Kristallisation des Glases bildenden Phasen. Besonderer Augenmerk liegt dabei auf den primären Phasen. Nachfolgende Umwandlungen dieser Phasen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.
Abbildung 4.3 zeigt Wärmeflußdiagramme für das Glas V4 bei Aufheizen mit einer Heizrate von 4 K/min aus dem Herstellungszustand („AQ“), sowie nach einer Vorglühung bei 573 K für 16 d, 42 d, 84 d und 126 d. Innerhalb des dargestellten Temperaturbereichs von 650 K bis 750 K findet in allen gezeigten Fällen

Zustand	t_{iso} [d]	T_{max} [K]	$\Delta H/\Delta H_{ges}(WE_K)$ %
AQ2	0	745	100
A1	16	718	15
$B1_a$	42	709	4
B1	42	716	40
C1	84	697	100 (WE_{QC})
C2	84	723	100

Tabelle 4.1: *Definition der nach unterschiedlichen Vorglühdauern t_{iso} über ein Aufheizen von V4 mit 4 K/min bis zu verschiedenen Maximaltemperaturen T_{max} erhaltenen Zustände. Ebenso ist der Anteil des bei T_{max} umgesetzten Wärmeinhaltes des Wärmeereignisses WE_{ZN} für die einzelnen Zustände, bzw. von WE_{QC} für den Zustand C1 gegeben.*

eine vollständige Kristallisation des Glases statt.
Für eine Charakterisierung der sich in Abhängigkeit der Vorglühdauer während des Aufheizens bildenden Phasen, d.h. der Kristallisationssequenz wurden Proben von V4 aus den Zuständen *AQ*, *A* (16 d, 573 K), *B* (42 d, 573 K) und *C* (84 d, 573 K) bis zu den in Abbildung 4.3 jeweils mit Pfeilen markierten Temperaturen T_{max} aufgeheizt und direkt nach Erreichen von T_{max} auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Werte von T_{max}, so wie die bei diesen Temperaturen umgesetzten prozentualen Anteile des Wärmeinhaltes der Wärmeereignisse sind für die derart erhaltenen Zustände von V4 in Tabelle 4.1 aufgelistet. Für eine klarere Darstellung wird in diesem Abschnitt auf die in Kapitel 4.4 vorgestellten Bestimmungen der Strukturen der auftretenden Phasen vorgegriffen.

Kristallisation aus dem Herstellungszustand

Das Thermogramm des Herstellungszustandes (*AQ*) zeigt ein Minimum des Wärmeflusses, bzw. ein exothermes Wärmeereignis (im folgenden als WE_{ZN} bezeichnet), das bei einer Temperatur von T_x= 725 K einsetzt. Das Diffraktogramm einer aus dem AQ-Zustand mit 4 K/min bis zu T_{max}= 745 K aufgeheizte Probe (Zustand *AQ*2) ist in Abbildung 4.4 dargestellt.
Die in diesem Diffraktogramm enthaltenen Bragg-Reflexe konnten in [107] als Reflexe einer Phase vom Typ Zr_2Ni (markiert als (+)), einer Phase vom Typ Be_2Zr (O) und zwei strukturell nicht beschriebener Phasen ((#), bzw. (x)) identifiziert werden. Sowohl bei der Zr_2Ni-Typ Phase und der Be_2Zr-Typ Phase handelt es sich um Abwandlungen der jeweiligen binären Phasen, d.h. in diesen sind Zr und Ni, bzw. Be und Zr teilweise durch andere Komponenten von V4 ersetzt. Im weiteren werden diese vereinfachend als Zr_2Ni, bzw. Be_2Zr bezeichnet.
Die Strukturen der beiden bislang unbekannten Phasen konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit weitgehend aufgeklärt werden. Es handelt sich hierbei um eine primitiv-tetragonale Phase mit den Gitterkonstanten a= 0,731 nm und c= 0,652 nm. Diese wird im weiteren als Phase Z bezeichnet. Die zweite Phase ist eine kubische Phase mit einer CsCl-Struktur (Strukturtyp: B2) und der Gitterkonstanten a= 0,301 nm. Daher wird diese Phase im weiteren als CsCl-Phase bezeichnet. Die Strukturen dieser beiden Phase werden im Abschnitt 4.4 detailliert beschrieben.
Die Mikrostruktur von V4 im vollständig kristallisierten Zustand *AQ*2 besteht damit zu großen Anteilen aus der Zr_2Ni Phase, während die weiteren Phasen (Phase Z und CsCl-Phase) nur zu kleinen Anteilen vorliegen.

Kristallisation nach Vorglühung bei 573 K

4 d @ 573 K: Das Thermogramm der für 4 d vorgeglühten Probe in Abbildung 4.3 unterscheidet sich bereits von dem des Herstellungszustandes. Es zeigt, daß in der vorderen Flanke von WE_{ZN} ein weiteres Minimum ausgebildet wird. Mit weiter zunehmender Vorglühdauer nimmt dieses Minimum kontinuierlich an Intensität zu, während sich die Kristallisationsereignisse insgesamt zu kleineren Temperaturen verschieben.

16 d @ 573 K: Nach 16 d Vorglühdauer setzt die Kristallisation nun bei T_x= 715 K ein (siehe Abbildung 4.3), d.h. die Kristallisation ist hier gegenüber dem Herstellungszustand erleichtert. Zudem läuft die Kristallisation nun in zwei, zwar überlagerten,

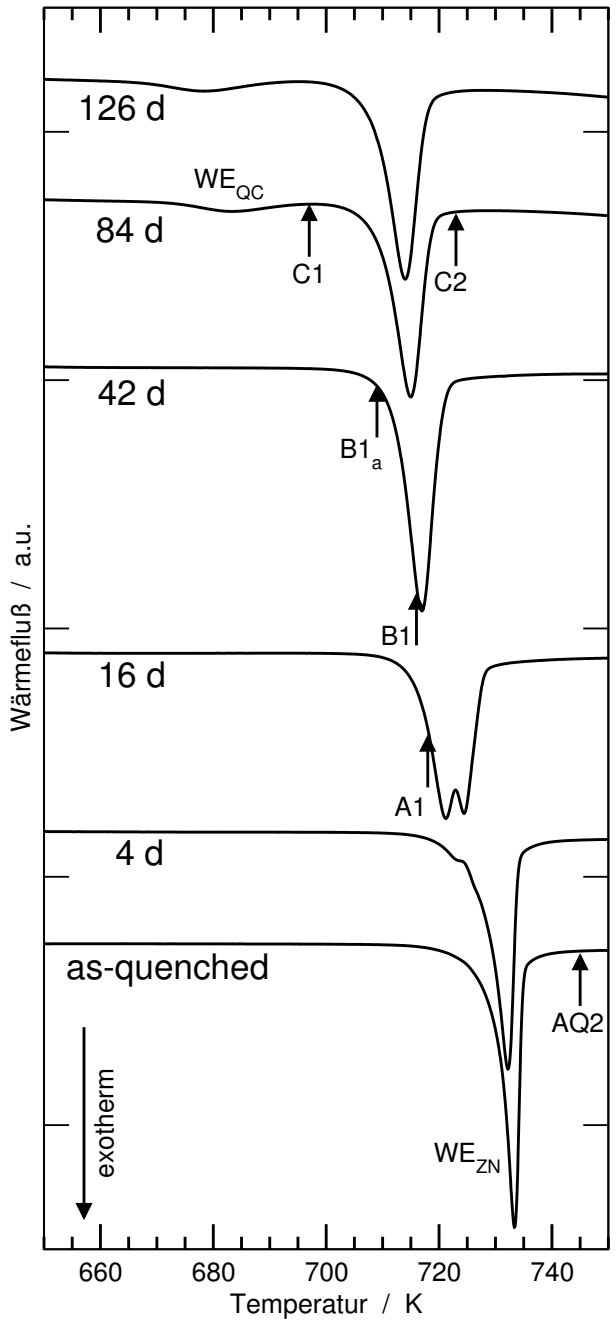

Abbildung 4.3: *Wärmeflußdiagramme von V4 (aufgenommen beim Aufheizen mit 4 K/min) nach einer Wärmebehandlung bei 573 K für die angegebenen Zeiten. Die Pfeile markieren Maximaltemperaturen T_{max}, bis zu welchen Proben für eine anschließende Charakterisierung aufgeheizt wurden. Hieraus ergeben sich die in Tabelle 4.1 angegebenen Zustände AQ2, A1, $B1_a$ und B1, sowie C1 und C2.*

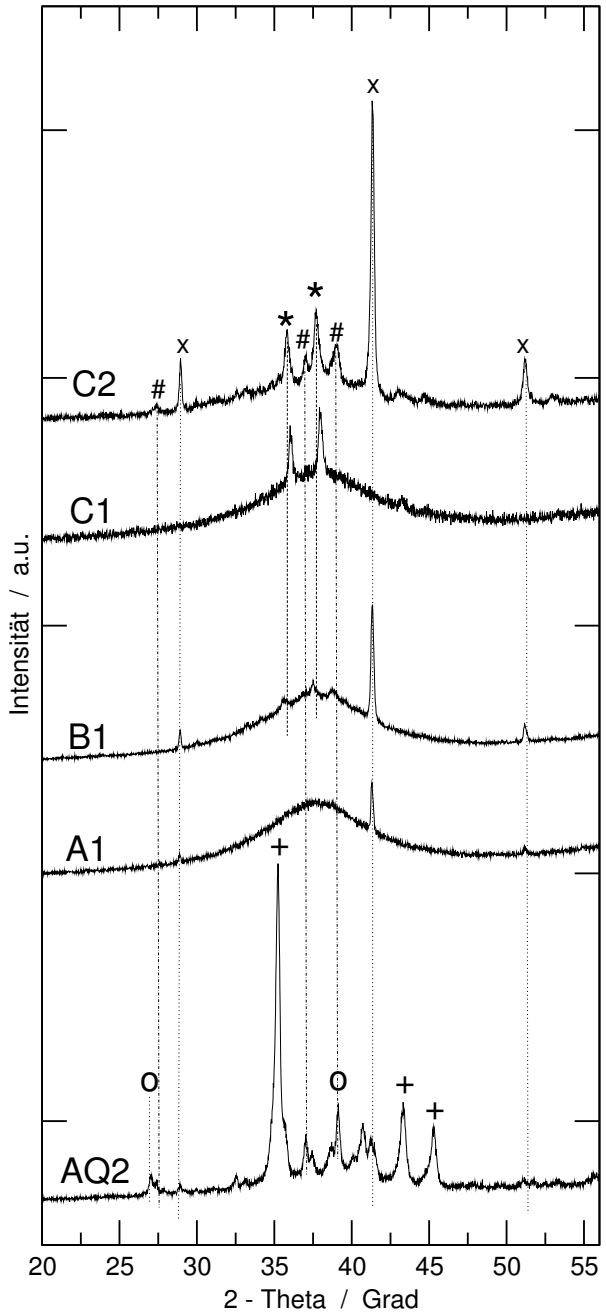

Abbildung 4.4: *Diffraktogramme von V4 nach einer Vorglühung bei 573 K und Aufheizen mit 4 K/min entsprechend den in Tabelle 4.1, bzw. Abbildung 4.3 angegebenen Zuständen. Markante Bragg-Reflexe von auftretenden Phasen sind markiert mit: (+): Zr_2Ni, (o): Be_2Zr, (#): Phase Z, (*) Quasikristalle und (x): CsCl-Phase.*

aber deutlich voneinander unterscheidbaren einzelnen Wärmeereignissen ab. Für eine Charakterisierung der sich nach dieser Vorglühdauer bildenden primären Phase wurde eine Probe im Kalorimeter bis zu einer Temperatur von T_{max}= 718 K aufgeheizt, wobei bei dieser Temperatur 15 % des Wärmeinhaltes von WE_{ZN} umgesetzt sind (Zustand $A1$ in Abbildung 4.3). Die in einem Diffraktogramm dieser Probe in Abbildung 4.4 (Zustand $A1$) enthaltenen Bragg-Reflexe (markiert als (x)) können der CsCl-Phase zugeordnet werden. TEM Untersuchungen zeigen ebenfalls, daß hier neben der CsCl-Phase keine weiteren kristallinen oder quasikristallinen Phasen vorliegen (Abbildung nicht gezeigt). Die Vorglühung von 16 d bei 573 K führt somit zu einer Begünstigung der Bildung der CsCl-Phase, so daß diese hier als alleinige primäre Phase auftritt.

42 d @ 573 K: Nach einer Vorglühdauer von 42 d setzt WE_{ZN} nun bei T_x= 711 K ein und die Kristallisation ist im Aufheizexperiment wieder nur durch ein einzelnes Wärmeereignis gekennzeichnet (siehe Abbildung 4.3). Für die Charakterisierung der Kristallisationsequenz wurden hier Proben nach einem Aufheizen bis zu T_{max}= 709 K (Zustand $B1_a$ in Abbildung 4.3) und T_{max}= 716 K (Zustand $B1$) herangezogen.
Abbildung 4.5 gibt eine TEM Hellfeld-Aufnahme des Glases in Zustand $B1_a$. Diese zeigt mehrere in die amorphe Matrix eingebettete Kristalle unterschiedlicher Morphologie. Der dunkel erscheinende Kristall (markiert mit „#“ in der Aufnahme) konnte als Phase Z identifiziert werden (siehe Kapitel 4.4). Zudem sind in dieser Abbildung gegenüber der amorphen Phase heller erscheinende Kristalle der CsCl-Phase (+) und einer quasikristallinen Phase (*) enthalten.
Die Anzahl der vorhandenen Kristalle der Phase Z und der Quasikristalle in der Probe sind jedoch sehr gering, so daß deren Bragg-Reflexe in einem Diffraktogramm von Zustand $B1_a$ nicht nachgewiesen werden können und lediglich Reflexe der CsCl-Phase erscheinen (Diffraktogramm nicht gezeigt).
Ein Aufheizen bis zu 716 K (Zustand $B1$) führt zu einer Erhöhung der Anteile aller drei Phasen, so daß sowohl Reflexe der Quasikristalle (*) und der Phase Z (#) neben denen der CsCl-Phase (x) im Diffraktogramm in Abbildung 4.4 erkennbar sind.

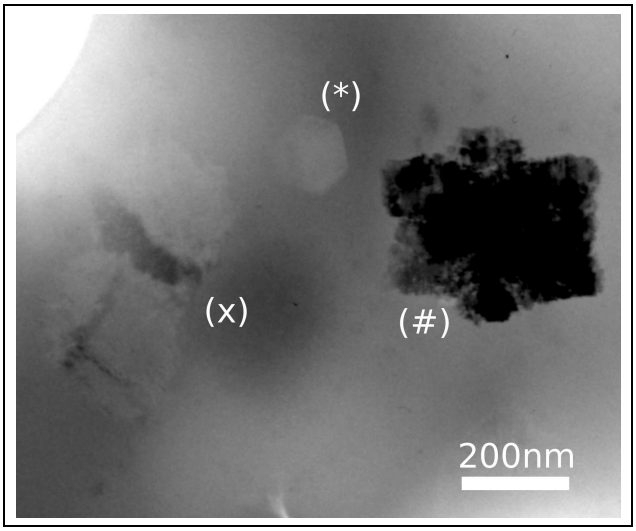

Abbildung 4.5: *TEM-Hellfeld-Aufnahme von V4 nach einer Glühbehandlung von 42 d bei 573 K und Aufheizen mit 4 K/min bis 709 K (Zustand B_{1a}). Die Mikrostruktur beinhaltet neben der amorphen Phase folgende Phasen: (#) Phase Z; (x) CsCl-Phase; (*): Quasikristalle.*

84 d bis 126 d @ 573 K Das Thermogramm der für 84 d vorgeglühten Probe unterscheidet sich weitreichender von denen nach geringeren Vorglühdauern (siehe Abbildung 4.3). Es ist nun deutlich ein dem WE_{ZN} vorgelagertes Wärmeereignis (im weiteren als WE_{QC} bezeichnet) mit einem Beginn der Kristallisation bei T_x= 672 K zu erkennen. Dagegen hat sich WE_{ZN} gegenüber der Vorglühung von 42 d nur unwesentlich zu kleineren Temperaturen verschoben.
Ein Diffraktogramm nach einem Aufheizen des Glases bis auf T_{max}= 697 K (Zustand $C1$), zeigt lediglich Bragg-Reflexe, welche einer quasikristallinen Phase mit einer Quasigitterkonstante von d_0= 2,007 nm (Indizierung nach Cahn et al. [122]) zugeordnet werden können. Mit WE_{QC} ist somit die Bildung von Quasikristallen verbunden, welche nun die primäre Phase darstellt.
In einem Diffraktogramm des Zustandes $C2$, d.h. nach einem Aufheizen bis auf T_{max}= 723 K und damit nach einer vollständigen Kristallisation des Glases, sind

nun auch Bragg-Reflexe der CsCl-Phase (markiert als (x)) und der Phase Z (#) enthalten. Bragg-Reflexe der Quasikristalle finden sich auch in diesem Diffraktogramm, jedoch haben sich die Lagen der Reflexe deutlich zu kleineren Streuwinkeln verschoben, so daß die Quasikristalle nun eine Quasigitterkonstante von d_0= 2,0235 nm aufweisen. Interessanterweise bilden sich hier nun die, bei der Kristallisation des Glases im Herstellungszustand noch vorherrschende Zr_2Ni-Phase und Be_2Zr nicht mehr in einer nachweisbaren Menge.
Die Kristallisationssequenz nach einer Vorglühdauer von 126 d unterscheidet sich qualitativ nicht von der nach 84 d Vorglühdauer. Der Beginn der Kristallisation des mit der Bildung der Quasikristalle verbundenen WE_{QC} hat sich jedoch von T_x= 672 K für 84 d Vorglühdauer bis auf T_x= 667 K zu kleineren Temperaturen verschoben. D.h. die Bildung der Quasikristalle ist gegenüber 84 d Vorglühdauer weiter erleichtert.

4.4 Die Strukturen der in V4 gebildeten Phasen

In den folgenden Abschnitt werden nun die Strukturen der in Kapitel 4.3 erwähnten und bis zu dieser Arbeit strukturell noch unbekannten Phasen (Phase Z und CsCl-Phase) mittels Elektronenbeugung im TEM untersucht und bestimmt. Zudem wird für die Quasikristalle deren quasikristalline Struktur nachgewiesen.

Die Phase Z

Für den in Abbildung 4.5 dunkel erscheinenden Kristall der Phase Z wurde im TEM unter Zuhilfenahme der Software *PIEP* [2] [123] die Kristallstruktur bestimmt. Es handelt sich hierbei um eine tetragonal-primitive Phase mit den Gitterkonstanten a= 0,731 nm und c= 0,652 nm. Abbildung 4.6 zeigt beispielhafte SAED[3] Aufnahmen dieses Kristalls der [001]- (a), sowie der [012]-Zonenachse (b).
Eine Bildung der Phase Z konnte in einem

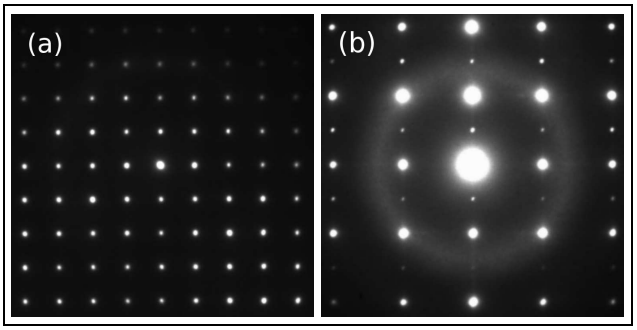

Abbildung 4.6: *SAED-Aufnahmen der (a) [001] und (b) [012] Zonenachse von Phase Z in Zustand B_{1a} von V4.*

weiteren, ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Glas der Zusammensetzung $Zr_{50}Ti_5Ni_{10}Cu_{10}Be_{25}$ (im weiteren bezeichnet als V12) nach einer isothermen Wärmebehandlung von 10h bei 643 K nachgewiesen werden. Abbildung 4.7 zeigt ein Diffraktogramm von V12 nach dieser Wärmebehandlung (bezeichnet als „Messung“). Ebenfalls in Abbildung 4.7 ist eine Anpassung des Diffraktogramms nach Le-Bail [120] unter Verwendung der Raumgruppe 136 gezeigt („Verfeinerung“). Die Intensitäten der Bragg-Reflexe stellen in dieser Verfeinerung nach Le-Bail einen freien Parameter dar und haben von daher hier keine Aussagekraft. Es werden jedoch sämtliche im gemessenen Diffraktogramm auftretenden Bragg-Reflexe in ihrer Lage mit der Verfeinerung erfaßt. In dieser Raumgruppe ist eine sogenannte σ-(Cr-Fe) Phase bekannt, welche als eine Frank-Kasper Phase beschrieben wird [42], womit auch die in V4 gebildete Phase Z als eine solche beschrieben werden kann.

Ikosaedrische Quasikristalle

Im Abschnitt 4.3 wurde gezeigt, daß sich bei einem Aufheizen des für 84 d vorgeglühten Glases V4 eine quasikristalline Phase als primäre Phase bildet. In TEM Hellfeld-Aufnahmen von V4 in Zustand *C*1 (t_{iso}= 84 d, T_{max}= 697 K) zeigen sich in der amorphen Phase eine Vielzahl von Quasikristallen mit Größen von bis zu ca. 100 nm und einer polygonalen Form. Ein solcher Quasikristall ist beispielhaft in Abbildung 4.8 (a) dargestellt. SAED-Aufnahmen von die-

[2] „A *P*rogram for the *I*nterpretation of *E*lectron Diffraction *P*atterns“

[3] SAED: selected area electron diffraction

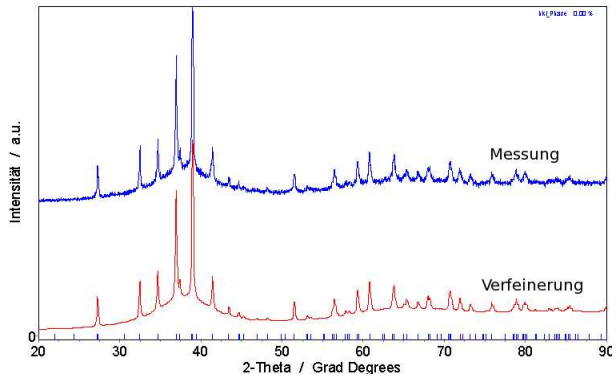

Abbildung 4.7: *Röntgenbeugungsdiagramm des Glases V12 nach einer Wärmebehandlung bei 643 K für 10h („Messung“) und eine Anpassung des Diffraktogramms nach Le-Bail [120](„Verfeinerung“) mit einer Struktur der Raumgruppe 136 und a= 0,731 nm und c= 0,652 nm für Phase Z. Die Lagen möglicher Bragg-Reflexe dieser Struktur sind auf der 2-Θ-Achse markiert.*

sem Quasikristall zeigen eine zehnzählige (b), bzw. eine zwei- (c) und eine sechszählige (d) Symmetrie. In diesen Aufnahmen sind aufgrund der geringen Kristallgrößen zudem diffuse Beugungsringe der umgebenden amorphen Phase zu erkennen.
Diese Symmetrien der Beugungsbilder belegen, daß es sich bei der hier in V4 gebildeten Phase eindeutig um ikosaedrische Quasikristalle handelt.[4] Darüberhinaus kann nach [47] aus der Anordnung der Beugungspunkte der zweizähligen Symmetrieachse, den Quasikristallen ein primitives Hypergitter zugewiesen werden. Die in V4 in Zustand $C1$ vorhandenen Quasikristalle werden im weiteren als V4-QC bezeichnet
Die SAED-Aufnahmen zeigen in allen Fällen lediglich diskrete Beugungspunkte der ikosaedrischen Phase, diffuse Streubeiträge - wie sie z.B. in Ti-Zr-Fe Quasikristallen gefunden werden [124] - sind nicht enthalten. Dies deutet auf eine hohe strukturelle Perfektion der in V4 gebildeten Quasikristalle hin.

[4] Aufgrund der ikosaedrischen Symmetrie reduziert sich die in den SAED-Aufnahmen erkennbare zehnzählige Symmetrie zu einer fünfzähligen und die sechszählige zu einer dreizähligen.

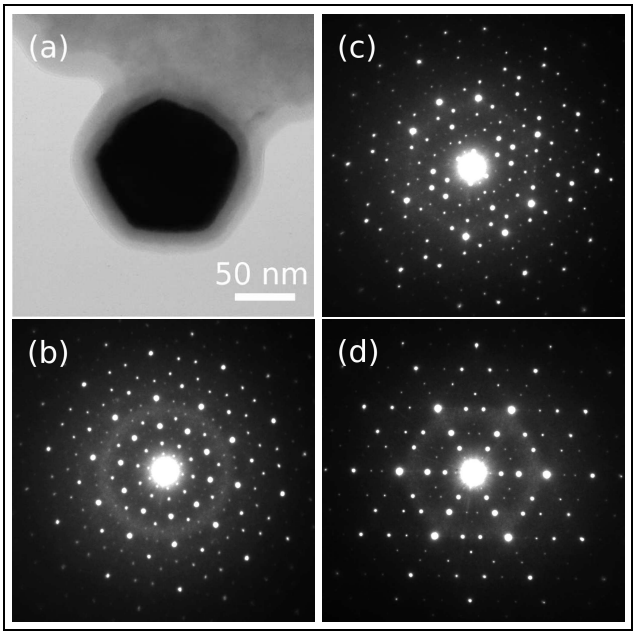

Abbildung 4.8: *(a): TEM Hellfeld-Bild eines Quasikristalls in Zustand C1 des Glases V4 und SAED-Aufnahmen des Quasikristalls in der (b) fünf-, (c) zwei- und (d) dreizähligen Symmetrieachse einer ikosaedrischen Phase.*

Die geordnete CsCl-Phase

Zuvor wurde aus Diffraktogrammen von V4 in den Zuständen $A1$, $B1$ und $C2$ auf eine in der Mikrostruktur vorhandene kubische Phase mit CsCl Struktur und einer Gitterkonstante von a= 0,301 nm geschlossen. Auch aus Elektronenbeugungsaufnahmen kann diese CsCl-Struktur als eine Grundstruktur dieser Phase gewonnen werden.
Abbildung 4.9 (a) zeigt eine TEM Hellfeld-Aufnahme eines in der dargestellten Orientierung annähernd runden Kristalls dieser Phase. Ausgehend vom Zentrum des Kristalls zeigt sich eine lamellenartige innere Struktur des Kristalls, wobei einzelne Gruppen von Lamellen untereinander einen Winkelabstand von 60° aufweisen. In Abbildung 4.9 (b) ist die SAED-Aufnahme des Kristalls in der gleichen Orientierung dargestellt, wobei zur Abbildung der gesamte Kristall verwendet wurde. Hier zeigt sich nun ein kompliziertes, jedoch streng periodisches Beugungsmuster. Die Beugungspunkte höchster Intensität (Hauptreflexe) können als [111]-Zone der CsCl-Struktur mit einer

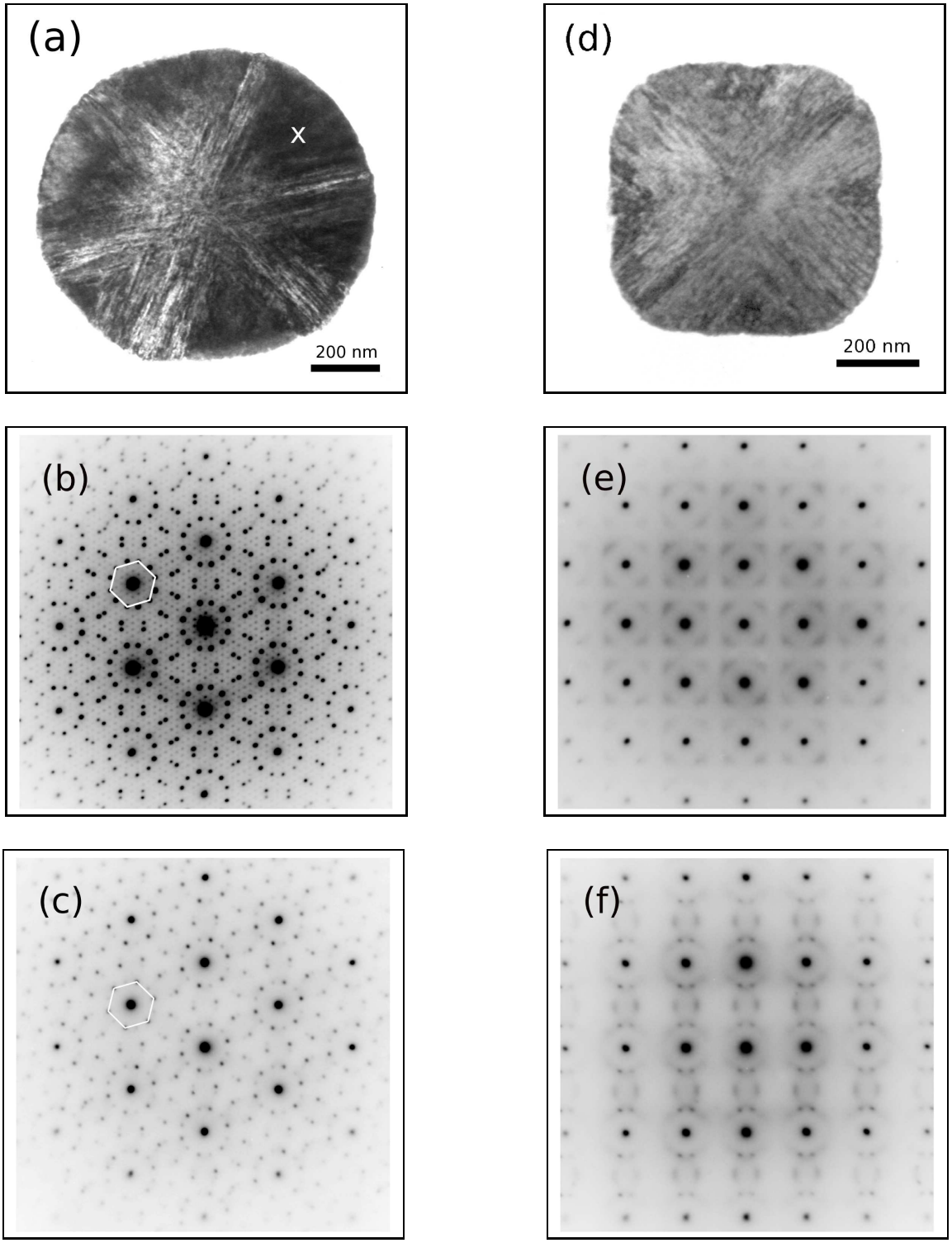

Abbildung 4.9: *(a),(b) und (c): TEM Hellfeld-, bzw. SAED-Aufnahmen der CsCl-Phase mit [111] als der Einstrahlrichtung, bzw. (d) und (e) für [100]. (f) zeigt eine SAED-Aufnahme der [110] Zonenachse der CsCl-Phase.*

Gitterkonstante von a= 0,301 nm indiziert werden. Neben diesen Hauptreflexen existieren weitere Beugungspunkte mittlerer und kleiner Intensität (Überstrukturreflexe erster, bzw. zweiter Ordnung). Zwischen einzelnen Hauptreflexen befinden sich dabei jeweils 13 Überstrukturreflexe zweiter Ordnung. Zur hier vorliegenden [111]-Zone identische Beugungsaufnahmen wurden auch in Metall-Chalcogeniden beobachtet [125, 126], wobei es sich in diesen jedoch um hexagonale Grundstrukturen handelt. Die Überstrukturen erster Ordnung wurden in diesen Arbeiten über Zwillings-Überstrukturdomänen erklärt, welche untereinander in einem Winkel von 27,08° angeordnet sind. Die Überstrukturreflexe erster Ordnung der hier vorliegenden CsCl-Phase sind in gleicher Weise aus zwei um einen Winkel von 27,08° verdrehten einzelnen Mustern zusammengesetzt. Ein solches einzelnes Muster ist in Abbildung 4.9 (c) gezeigt. Zur Abbildung wurde hierfür ein kleiner in Abbildung 4.9 (a) mit *x* markierter Bereich zwischen Gruppen von Lamellen verwendet. In Abbildung 4.9 (c) wird die periodische Anordnung der Überstrukturreflexe erster Ordnung deutlich. Das in dieser Abbildung eingezeichnete und Überstrukturreflexe erster Ordnung verbindende Sechseck, findet sich auch in der SAED-Aufnahme 4.9 (b) wieder. Nach einer Drehung dieses Sechsecks um 27,08° entgegen dem Uhrzeigersinn, beschreibt die Lage der Eckpunkte des Sechsecks dann die Lage der weiteren Überstrukturreflexe ersten Ordnung.

Die CsCl-Kristalle zeigen somit über ihre gesamte Fläche eine identische Orientierung ihrer CsCl-Grundstruktur auf. Die Überstruktur erster Ordnung ist jedoch in ihrer Orientierung zur Grundstruktur vom Ort abhängig.

Auch in anderen Kristallrichtungen werden komplizierte Überstrukturen beobachtet, wobei diese mit einem zum Teil hohen Maß an diffusen Beugungsanteilen verbunden sind. Abbildung 4.9 (d) zeigt eine Hellfeld-Aufnahme eines Kristalls in [100]-Orientierung. In der dazugehörigen SAED-Aufnahme in (e) sind neben den Hauptreflexen der CsCl-Struktur, ausschließlich diffuse Beugungsanteile enthalten, welche eine Art „Kassetten-Struktur“ bilden. In der SAED-Aufnahme in Abbildung 4.9 (f) der [110]-Zone zeigen sich dagegen sowohl diskrete Überstrukturreflexe als auch diffuse Anteile.

In Al-basierten Legierungen (z.B. im System Al-Cu-Co [127]) wird neben Zusammensetzungen welche Quasikristalle bilden, oftmals die Existenz von sogenannten τ-Phasen beobachtet. Diese τ-Phasen sind ebenfalls durch ausgeprägte Überstrukturen gekennzeichnet, jedoch vornehmlich in [110] Zonen entlang der [111] Richtungen [127]. Die Überstrukturen sind dabei in einer Stapelung von besetzten und leeren Ebenen in [111] Ebenen begründet [128]. Es werden Überstruktur-Sequenzen mit 2, 3, 5, 8 und 13 Überstruktur-Reflexen (entsprechend $\tau_2 \cdots \tau_{13}$-Phasen) entlang der [111] Richtungen beobachtet. Eine Weiterführung dieser Reihe führt zu geordneten Zellen mit größer werdender Einheitszelle. In diesem Sinne werden die τ-Phasen als Approximanten eines eindimensionalen Quasikristalls betrachtet; eine τ_∞-Phase entspricht damit einer quasikristallinen Ordnung entlang [111], d.h. einer aperiodischen Abfolge von besetzten und unbesetzten Ebenen entlang [111]. Dieser Nomenklatur nach, kann die in V4 gefundene CsCl-Phase aufgrund ihrer 13-fachen Überstruktur ebenfalls als ein Approximant zu einem Quasikristall beschrieben werden.

Es wird im folgendem gezeigt, daß die hier vorliegende CsCl-Phase insbesondere durch eine Anreicherung von Be gegenüber der amorphen Phase gekennzeichnet ist (siehe Kapitel 4.5). In der Tat konnte im System Ti-Be mittels XRD eine als m-TiBe bezeichnete, geordnete metastabile Phase mit CsCl-Grundstruktur (a= 0,29 nm) und der Zusammensetzung $Ti_{50}Be_{50}$ gefunden werden [129, 130]. Diese Phase wurde auch während des Kristallisationsprozesses eines ternären $Ti_{55}Be_{30}Zr_{15}$-Glases als eine metastabile Phase gefunden, wobei Ti zum Teil durch Zr ersetzt ist [129]. Es liegen jedoch keine Untersuchungen mittels Elektronenbeugung vor, so daß hier kein direkter Vergleich der Art der Überstruktur vorgenommen werden kann. Die vorliegenden Untersuchungen legen jedoch den Schluß nahe, daß es sich bei der in V4 vorliegenden CsCl-Phase um einen Abkömmling der binären m-TiBe Phase handelt, wobei Ti teilweise durch Zr, Cu und Ni ersetzt ist.

4.5 Zusammensetzungen der Phasen

Mittels EDX wurden im TEM die Zusammensetzungen der in den vorangegangenen Abschnitten vorge-

stellten Phasen bestimmt. Für jede Phase wurden 10 Messungen an jeweils verschiedenen Kristallen durchgeführt. Dabei ist zu beachten, daß mittels EDX der Be-Gehalt nicht quantitativ bestimmt werden kann, so daß lediglich die Verhältnisse der Zr-, Ti-, Ni- und Cu-Gehalte zueinander erhalten werden können. Als Referenz für die EDX Messungen wurde eine Probe von V4 im Herstellungszustand verwendet, so daß relative Abweichungen der Zusammensetzung in den gebildeten Phasen im Vergleich zur amorphen Phase gut wiedergegeben werden.
Für die quasikristalline Phase wurden darüberhinaus Untersuchungen der Zusammensetzung mittels einer Energie-gefilterten Abbildung (EFTEM) nach der „Drei-Fenster Methode“ [115] durchgeführt. Diese Methode erlaubt auch eine qualitative Aussage über den Be-Gehalt der untersuchten Phase.

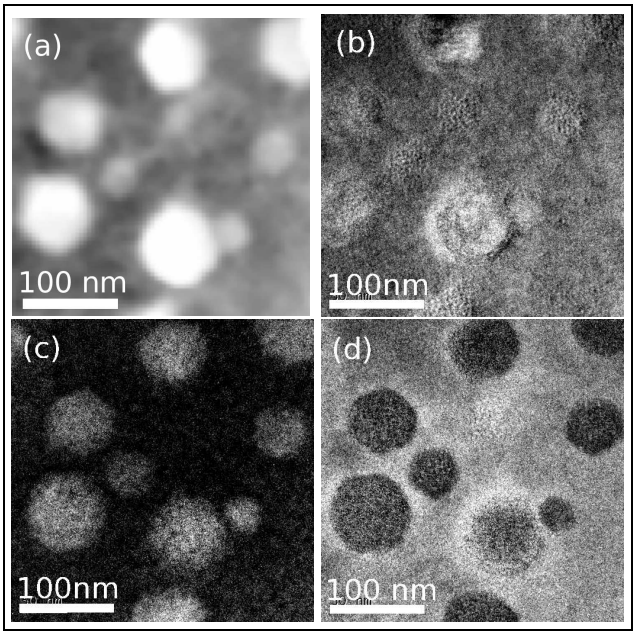

Abbildung 4.10: *(a) HAADF Aufnahme von Quasikristallen in der amorphen Matrix von V4 (Zustand C1), sowie EFTEM Verteilungsbilder für Zr (b), Ti (c) und Be (d).*

Quasikristalle

Abbildung 4.10 (a) zeigt eine HAADF Aufnahme der Quasikristalle des Zustandes $C1$ von V4. Mit dieser Aufnahmetechnik wird insbesondere ein vorhandener Z-Kontrast in der Probe abgebildet. Es zeigen sich in der Aufnahme mehrere polygonale Bereiche einer Größe von bis zu 100 nm, welche als Quasikristalle identifiziert werden (vergleiche Abbildung 4.8). Der starke vorhandene Kontrast zur amorphen Phase deutet auf einen erheblich höheren Wert der mittleren Atomnummer $\bar{Z}$ in den Quasikristallen hin.
In den Abbildungen 4.10 sind die über EFTEM gewonnenen Verteilungsbilder für Zr (b), Ti (c), und Be (d) für den gleichen Probenauschnitt wie in (a) dargestellt. Die Quasikristalle sind demnach in ihrem Zr-Gehalt gegenüber der amorphen Phase leicht angereichert. Dagegen ist der Ti-Gehalt stark erhöht und im Gegenzug ist der Be-Gehalt sehr stark erniedrigt. Diese Untersuchungen belegen damit, daß die in V4 gebildeten Quasikristalle sich in ihrer Zusammensetzung sehr stark von der amorphen Phase unterscheiden.
In Tabelle 4.2 ist die mittels EDX im TEM erhaltene Zusammensetzung (ohne Be) der quasikristallinen Phase V4-QC (Zustand $C1$) angegeben. Zum Vergleich ist auch die nominelle Zusammensetzung von V4 in der Tabelle enthalten.
Mit der Annahme, daß die Verarmung der Quasikristalle an Be soweit geht, daß diese frei in Be sind, zeigt sich in Übereinstimmung mit den Verteilungsbildern in Abbildung 4.10, daß die Quasikristalle gegenüber der amorphen Phase an Zr und an Ti stark angereichert sind. Dagegen zeigen die Quasikristalle in ihren Ni- und Cu-Gehalten nur geringe Unterschiede zur amorphen Phase von V4.

Kristalline Phasen

Für die in V4 gebildeten kristallinen Phasen (Phase Z und CsCl-Phase) konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Untersuchungen mittels EFTEM durchgeführt werden. Es lassen sich für die CsCl-Phase jedoch qualitative Aussagen zu ihrer Zusammensetzung anhand von mittels Rückstreuelektronen erstellter SEM[5] Aufnahmen gewinnen. In einer solchen Aufnahme kann für plane Proben aus vorhandenen Intensitäts-Kontrasten aufgrund unterschiedlicher mittlerer Atomzahlen $\bar{Z}$ auf eine lokal unterschiedliche Zusammensetzung geschlossen werden (Rutherford-Streuung [131]).

[5]SEM: scanning electron microscope

Phasentyp	Zr	Ti	Ni	Cu	Be
V4 (nominell)	46,8	8,2	10	7,5	27,5
V4-QC (C1)	62,0	18,3	12,4	7,3	-
Phase Z.($B1_a$)	66,0	12,0	12,5	9,5	-
CsCl-Phase (A1)	64,2	11,3	15,4	9,1	-

Tabelle 4.2: *Mittels EDX-Punktmessungen bestimmte Zusammensetzungen (in at-%) kristalliner und quasikristalliner Phasen in V4 bezüglich der Elemente Zr, Ti, Ni und Cu in den angegebenen Zuständen. Die Werte stellen Mittelwerte aus jeweils 10 Messungen an unterschiedlichen Kristallen dar. Zum Vergleich ist die nominelle Zusammensetzung von V4 gegeben.*

Abbildung 4.11 zeigt eine solche Aufnahme von V4 in Zustand $B1$. Es wurde in Kapitel 4.3 gezeigt, daß in diesem Zustand, neben der amorphen Phase, die CsCl-Phase zu großen Anteilen und zu kleineren Anteilen auch die Phase Z und Quasikristalle vorliegen. Die Aufnahme zeigt über die Probe verteilt zahlreiche dunkel erscheinende Bereiche (entsprechend kleinem $\bar{Z}$) einer Größe von 500-800 nm mit einer zumeist annähernd runden Form und helle Bereiche (großes $\bar{Z}$) einer Größe von ca. 100 nm. Die dunklen Bereichen können durch Vergleich mit TEM Aufnahmen aufgrund ihrer Größe als die CsCl-Phase identifiziert werden, während die kleineren hellen Bereiche Quasikristalle darstellen. Kristalle der Phase Z können in der SEM Aufnahme nicht eindeutig identifiziert werden,

Die helle Abbildung der Quasikristalle im Z-Kontrast Bild weist auf eine erhöhte mittlere Atomzahl hin, bedingt durch den bereits mittels der HAADF Aufnahme (siehe Abbildung 4.10) nachgewiesenen geringen Be-Gehalt und erhöhten Ti-Gehalt.

Die für die CsCl-Phase und für die Phase Z mittels EDX erhaltenen Zusammensetzungen sind ebenfalls in Tabelle 4.2 aufgeführt. Diese unterscheiden sich gegenüber der Zusammensetzung der Quasikristalle vor allem durch einen im Vergleich zu amorphen Phase weniger stark erhöhten Ti-Gehalt (bei Vernachlässigung des Be). Dieser verschiedene Gehalt an Ti reicht jedoch nicht aus um den starken Kontrastunterschied in der SEM Aufnahme zu erklären. Die CsCl-Phase und die Quasikristalle müssen sich demnach wesentlich in ihrem Be-Gehalt unterscheiden. Aus der verringerten mittleren Atomzahl $\bar{Z}$ der CsCl-Phase im Vergleich zu den Quasikristallen folgt, daß die CsCl-Phase einen hohen Be-Gehalt aufweisen muß.

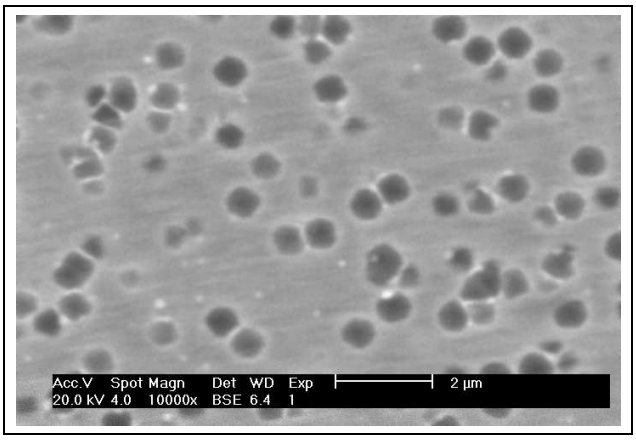

Abbildung 4.11: *SEM Aufnahme von V4 nach einer Wärmebehandlung von 42 d bei 573 K und Aufheizen mit 4 K/min bis 716 K (Zustand B1).*

4.6 Resumé

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen zeigen, daß zum einen während einer Wärmebehandlung bei 573 K auch nach Glühdauern von bis 128 d keine kristallinen oder quasikristallinen Phasen nachweisbar sind. Zum anderen konnte gezeigt werden, daß diese Wärmebehandlung - im Sinne einer Vorglühung - das Phasenumwandlungsverhalten von V4 in einem anschließenden Aufheizexperiment weitreichend beeinflußt. Die Vorglühung führt insbesondere zu einer zunehmenden Begünstigung der Bildung einer sehr stark an Be verarmten quasikristallinen Phase. Die thermische Geschichte des Glases ist somit entscheidend für dessen Kristallisationsverhalten.

Kapitel 5

$Zr_{41}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ (V1): Kristallisation des Glases während isothermer Wärmebehandlung

Das Massivglas V1 weist bei einer Heizrate von 4 K/min mit ΔT(4 K/min)= 51 K eine geringere thermische Stabilität gegen Kristallisation der tiefunterkühlten Schmelze (mit T_g= 610 K und T_x= 661 K, siehe Abbildung 5.1) auf, als das im vorigen Kapitel behandelte Glas V4. Aus XRD-Untersuchungen wurde in [21, 109] auch für V1 auf die Bildung einer quasikristallinen Phase nach isothermen Wärmebehandlungen im Temperaturbereich der tiefunterkühlten Schmelze geschlossen. Die quasikristalline Natur dieser Phase konnte bis zum Beginn dieser Arbeit jedoch nicht eindeutig belegt werden, da sowohl bei isothermen Wärmebehandlungen in der Nähe von T_g, als auch in Aufheizexperimenten Kristalle mit Größen von wenigen nm gebildet werden. Vermutlich aus diesem Grund sind in der Literatur bis zum Beginn der vorliegenden Arbeit weder Strukturbestimmungen, noch direkte quantitative Messungen der Zusammensetzung der primären Phase beschrieben worden.

Für eine eindeutige Charakterisierung der bei Wärmebehandlungen von V1 gebildeten Phasen hinsichtlich ihrer Struktur und Zusammensetzung, wurde in dieser Arbeit das Kristallisationsverhalten von V1 während isothermer Wärmebehandlungen bei gegenüber früheren Untersuchungen erhöhten Temperaturen eingehend untersucht. Bei einer Aufheizrate von 100 K/min setzt die Kristallisation des Glases bei T_x= 735 K ein (siehe Abbildung 5.1). Es ergibt sich somit bei einer Aufheizrate von 100 K/min eine maximale Wärmebehandlungstemperatur von ca. 713 K für isotherme Wärmebehandlungen. Bis zu dieser Temperatur kann sichergestellt werden, daß nicht schon während des Aufheizens eine Kristallisation des Glases einsetzt.

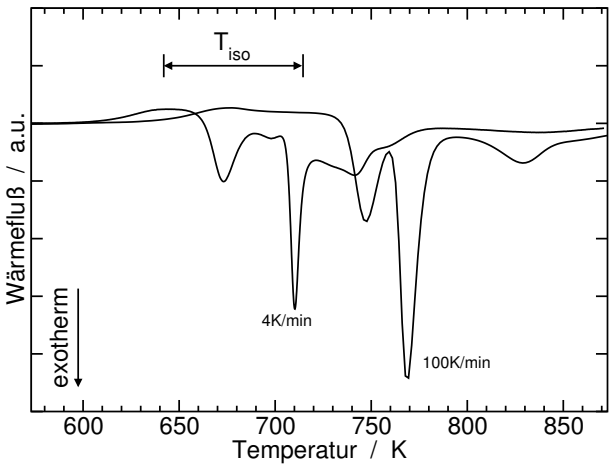

Abbildung 5.1: *Wärmeflußdiagramme von V1 bei Aufheizen des Glases mit 4 K/min und 100 K/min. Innerhalb des markierten Temperaturbereiches ΔT_{iso} wurden in dieser Arbeit isotherme Wärmebehandlungen durchgeführt.*

5.1 Kalorimetrische Charakterisierung der Kristallisation

In Abbildung 5.2 sind beispielhaft Wärmeflußdiagramme für isotherme Wärmebehandlungen des Glases V1 in einem Temperaturbereich von 663 K bis 703 K dargestellt.
Das Glas zeigt bis zu T_{iso}= 673 K innerhalb der untersuchten Zeiten lediglich ein nachweisbares exothermes Wärmeereignis (im Weiteren als WE I bezeichnet). Nach Ende von WE I erreicht der Wärmefluß wieder den Wert 0 und bleibt fortan im Rahmen der Langzeitstabilität des Kalorimeters konstant.
Mit zunehmender Temperatur der Wärmebehandlung verschiebt sich WE I zu kürzeren Zeiten, d.h. die mit WE I verbundene Kristallisation beginnt früher, läuft schneller ab und ist nach kürzeren Zeiten beendet. Bei einer Temperatur von T_{iso}= 683 K zeigt sich zudem ein weiteres, WE I nachfolgendes exothermes Wärmeereignis WE II im Thermogramm (siehe Abbildung 5.2). In gleicher Weise wie WE I verschiebt sich WE II mit zunehmender Temperatur zu kürzeren Zeiten, in einem direkten Vergleich mit WE I jedoch in stärkerem Maße.
Das Wärmeflußdiagramm bei 693 K zeigt deutlich, daß - zeitlich gesehen - zwischen WE I und WE II, der Wärmefluß nur langsam und annähernd linear abnimmt. Dies deutet auf ein weiteres, WE I nachfolgendes Wärmeereignis hin (im Weiteren als WE I_b bezeichnet), welches durch eine starke zeitliche Überlagerung mit WE I und WE II jedoch nicht als ein einzelnes Minimum des Wärmeflusses identifiziert werden kann.
In Abbildung 5.3 sind die Zeiten t_p, zu welchen WE I und II ihr Minimum in der Wärmeflußkurve erreichen, in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Sowohl für WE I als auch für WE II ergibt sich in dieser halblogarithmischen Darstellung über der reziproken Temperatur eine annähernd lineare Abhängigkeit. Die ebenfalls in Abbildung 5.3 eingezeichneten Geraden stellen Anpassungen von *exp*-Funktionen an die Punkte dar.

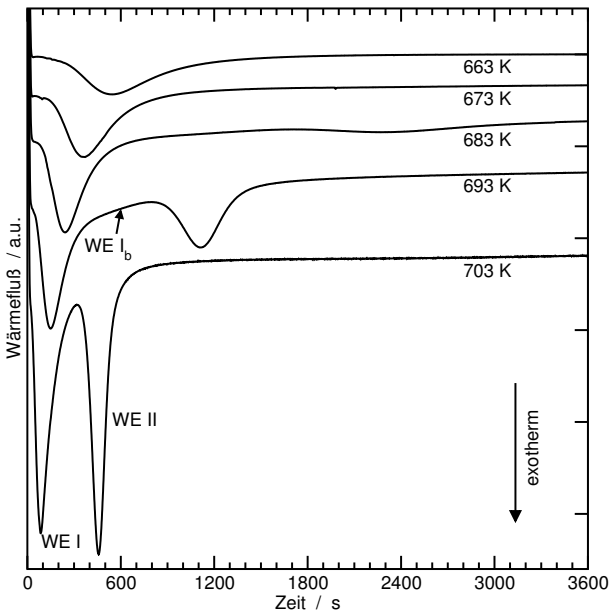

Abbildung 5.2: *Isotherme Wärmeflußdiagramme von V1 bei den angegebenen Temperaturen nach einem Aufheizen mit 100 K/min.*

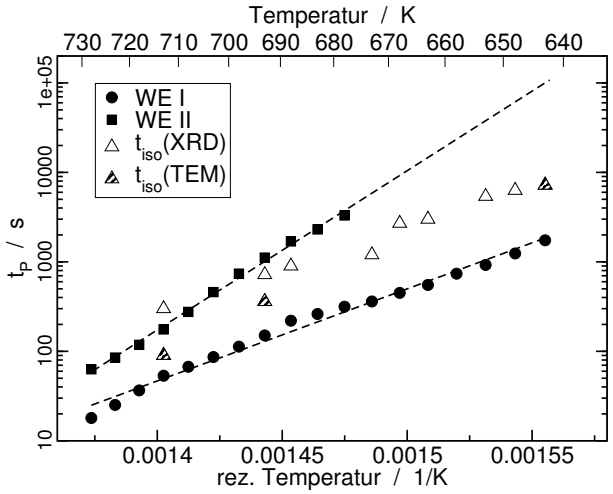

Abbildung 5.3: *Halblogarithmische Auftragung der Zeiten t_p, bei denen während isothermer Wärmebehandlung von V1 der Wärmefluß in WE I und WE II einen minimalen Wert erreicht. Die eingezeichneten Linien sind Fits von exp-Funktionen an die Daten. Ebenso eingezeichnet sind Zeiten t_{iso}, bis zu welchen Proben bei den jeweiligen Temperaturen für eine Charakterisierung der Mikrostruktur geglüht wurden.*

5.2 Kristallisationssequenz

Zur Charakterisierung der sich während WE I in V1 bildenden Phasen wurden Proben von V1 nach verschiedenen Wärmebehandlungen mittels XRD und TEM untersucht. Die Zeiten t_{iso} der durchgeführten Wärmebehandlungen sind in Abbildung 5.3 eingezeichnet. Für T_{iso}= 713 K wurde zudem ein Zustand von V1 untersucht, in welchem auch die mit WE II gebildeten Phasen enthalten sind.

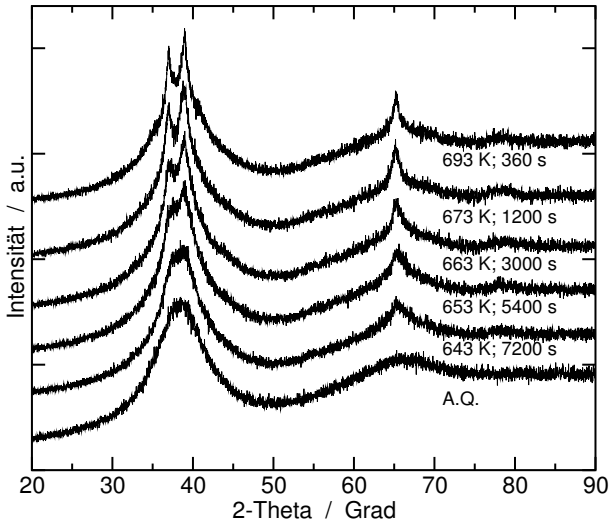

Abbildung 5.4: *Röntgenbeugungsdiagramme von V1 im Ausgangszustand und nach isothermer Wärmebehandlung bei den angegebenen Temperaturen und Dauern.*

5.2.1 Bildung einer quasikristallinen Phase

In Abbildung 5.4 sind Diffraktogramme von V1 im Herstellungszustand und nach ausgewählten Wärmebehandlungen für Temperaturen bis zu 693 K zusammengefaßt. Das Diffraktogramm des Herstellungszustandes von V1 zeigt wiederum lediglich die für eine amorphe Phase typischen diffusen Streumaxima bei Streuwinkeln von 2-Θ = 38,5° und 2-Θ = 66,5°.

Das Diffraktogramm der für 7200 s bei 643 K geglühten Probe enthält dagegen erste Andeutungen von Bragg-Reflexen bei 2-Θ = 37,0°, bzw. ca. 39,1° und bei 2-Θ = 65,5°. Ein mit diesem Diffraktogramm nahezu identisches Diffraktogramm wird auch für die Bildung der primären Phase bei einem Aufheizen von V1 mit 4 K/min erhalten (Abbildung nicht gezeigt). Die große Halbwertsbreite der Reflexe in diesen Diffraktogrammen deutet auf eine sehr geringe Kristallitgröße, bzw. Kohärenzlänge der gebildeten Phase hin.

Mit zunehmender Temperatur bis zu T_{iso}= 693 K (t_{iso}= 360 s) nehmen die Bragg-Reflexe kontinuierlich in ihrer maximalen Intensität und Schärfe zu, so daß sie nun deutlicher zu erkennen sind. Die Lagen der Bragg-Reflexe entsprechen dabei denen einer quasikristallinen Phase mit einer Quasigitterkonstante von d_0= 1,961 nm (nach [122]). Eine Bestimmung der Kohärenzlängen für die gebildeten Quasikristalle führt bei 693 K zu einem Wert von $l_K \approx$ 14 nm, wohingegen nach der Wärmebehandlung bei 643 K ein Wert von $l_K \approx$ 4 nm erhalten wird.

Mittels der Diffraktogramme kann jedoch, inbesondere aufgrund der hier vorliegenden sehr geringen Kohärenzlänge der Phase, wie bereits angemerkt, kein eindeutiger Nachweis der quasikristallinen Struktur, bzw. eine Unterscheidung zu kristallinen Phasen, erreicht werden. Von daher wurden zur Klärung der Struktur Untersuchungen über Elektronenbeugung im TEM durchgeführt.

Abbildung 5.5 (a) zeigt eine TEM Hellfeld-Aufnahme der für 360 s bei 693 K geglühten Probe. Die Mikrostruktur enthält hier Quasikristalle mit Größen von bis zu ca. 60 nm, welche sich gegenüber der amorphen Matrix sowohl als hellere und aufgrund einer teilweise erfüllten Bragg-Orientierung als dunklere Bereiche zeigen. Eine Zuordnung zu einer quasikristallinen Phase ergibt sich aus den SAED-Aufnahmen. Abbildung 5.5 (b) zeigt die fünfzählige, (c) die zweizählige und (d) die dreizählige Symmetrieachse eines ikosaedrischen Quasikristalls[1]. Für die Aufnahmen wurde aufgrund der kleinen Größe der Quasikristalle eine konvergente Beleuchtung der Probe verwendet, so daß die Beugungspunkte zu Beugungsscheiben entarten.

Im Gegensatz zu den Quasikristallen in V4 (siehe Abbildung 4.8) zeigt z.B. der zentral in Abbildung 5.5 in Bragg-Orientierung liegende Quasikristall keine ho-

[1] Eine Unterscheidung von einem Quasikristall zu einem Approximanten hoher Ordnung ist aufgrund der hier vorliegenden geringen Kristallgröße nicht eindeutig möglich [57]. Es wird hier dennoch diese Phase als quasikristallin bezeichnet, da Approximanten hoher Ordnung per Definition eine zu Quasikristallen sehr ähnliche atomare Struktur aufweisen [47].

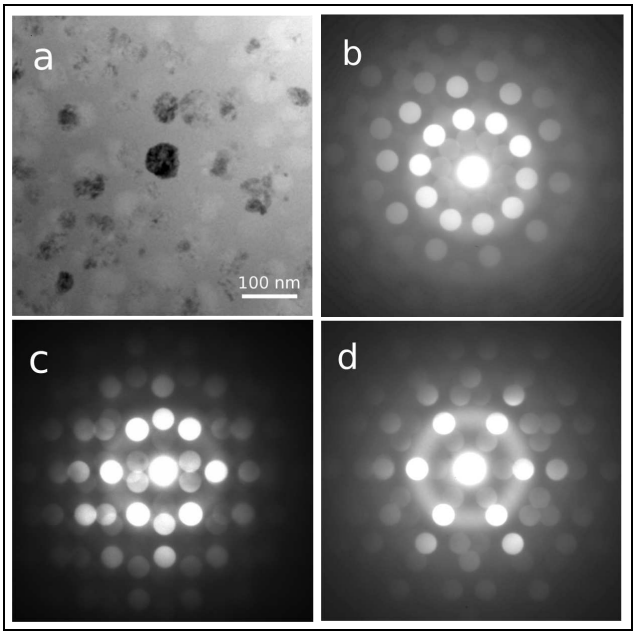

Abbildung 5.5: *(a): TEM Hellfeld-Aufnahme von gebildeten Quasikristallen in V1 nach einer Wärmebehandlung bei 693 K für 360 s und SAED-Aufnahmen der (b) fünfzähligen, (c) zweizähligen und (d) dreizähligen Symmetrieachse eines ikosaedrischen Quasikristalls.*

mogene, sondern eine fleckenhafte Schwärzung auf. Offenbar weisen die in V1 gebildeten Quasikristalle eine geringere strukturelle Perfektion als die in V4 gebildeten Quasikristalle auf.
Abbildung 5.6 (a) zeigt die Mikrostruktur von V1 nach einer Glühung von 7200 s bei 643 K. In der Aufnahme sind wiederum dunkel erscheinende Bereiche mit einer Größe von nun bis zu ca. 10 nm enthalten. In der SAED-Aufnahme eines ca. 1 µm großen Ausschnitts der Probe (Abbildung 5.6 (b)) sind neben diffusen Beugungsringen der amorphen Phase auch deutliche diskrete Beugungspunkte enthalten, d.h. in dieser Probe sind eindeutig kristalline bzw. quasikristalline Bestandteile enthalten. Ein direkter Nachweis der quasikristallinen Struktur mittels Elektronenbeugung kann hier allerdings aufgrund der geringen Kristallgrößen nicht geführt werden. Jedoch zeigen sich die Beugungspunkte lediglich innerhalb der Beugungsringe der amorphen Phase, wie es auch für die Reflexe mit größter Intensität bei 693 K gebildeter Quasikristalle mittels XRD gefunden wurde (siehe Abbildung 5.4). Daher liegt der Schluß nahe, daß auch bereits bei 643 K in V1 Quasikristalle gebildet werden. Damit kann auch der bei einem Aufheizen des Glases mit 4 K/min gebildeten primären Phase, aufgrund der gleichen Diffraktogramme, eine quasikristalline Struktur zugeordnet werden.

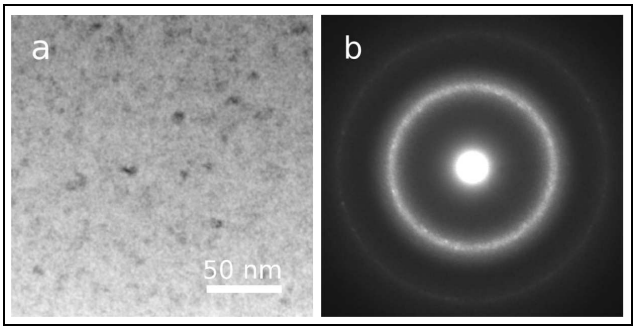

Abbildung 5.6: *(a) TEM Hellfeld- und (b) SAED-Aufnahme von V1 nach Wärmebehandlung bei 643 K für 7200 s.*

5.2.2 Bildung einer Laves-Phase

Es wurde gerade gezeigt, daß sich bei isothermen Wärmebehandlungen von V1 bis zu einer Temperatur von T_{iso}= 693 K (t_{iso}= 360 s) eine quasikristalline Phase als primäre Phase bildet. Nach einer bei 693 K verlängerten Glühdauer von 720 s, aber noch deutlich vor Einsetzen von WE II (siehe Abbildung 5.2), zeigen sich im entsprechenden Diffraktogramm in Abbildung 5.7 neben Bragg-Reflexen der Quasikristalle (in der Abbildung markiert als (*)) weitere Reflexe (markiert als (L)). Diese können als Reflexe einer C14-Laves-Phase indiziert werden. Das in Abbildung 5.2 angedeutete WE_{Ib}, bzw. die lineare Zunahme des Wärmeflusses zwischen WEI und WE II ist somit mit der Bildung der Laves Phase verbunden (im weiteren wird diese als Laves-V1 bezeichnet).
Das Diffraktogramm in Abbildung 5.7 nach einer Wärmebehandlung von V1 bei T_{iso}= 713 K für 90 s, d.h. nach Ablauf von WE I zeigt, daß hier nun die Laves Phase in großen Anteilen vorliegt, während die quasikristalline Phase nur noch in sehr geringen Anteilen vorhanden ist. Es findet demnach bei ei-

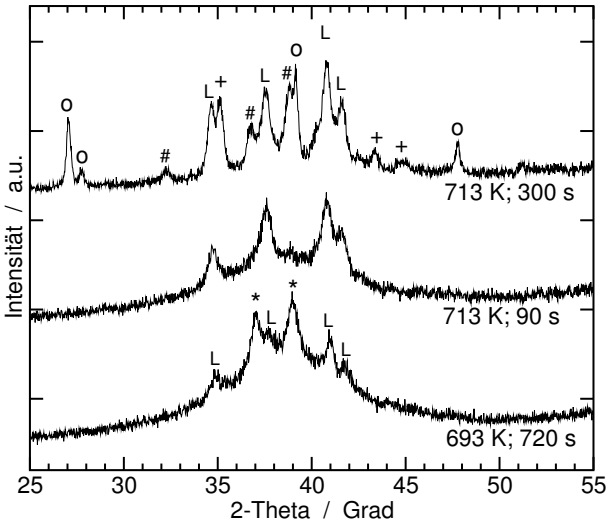

Abbildung 5.7: *Röntgenbeugungsdiagramme von V1 im amorphen Ausgangszustand und nach isothermer Wärmebehandlung bei den angegebenen Temperaturen und Dauern. Bragg-Reflexe vorhandener Phasen sind markiert als (+): Zr_2Ni, (o): Be_2Zr, (#): Phase Z, (L): C14-Laves-Phase und (*) Quasikristalle.*

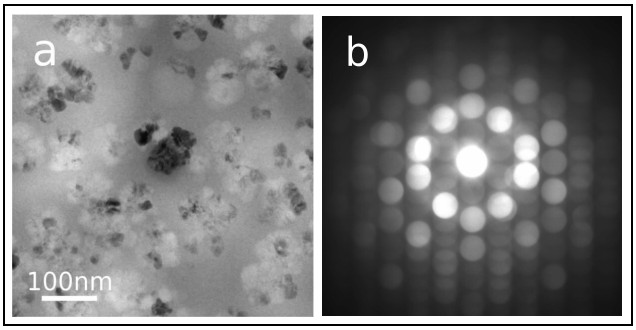

Abbildung 5.8: *(a): TEM Hellfeld-Aufnahme von V1 nach einer Wärmebehandlung bei 713 K für 90 s. Die SAED-Aufnahme (b) zeigt die [010] Zonenachse eines Kristalls der C14-Laves-Phase.*

ner Erhöhung der Wärmebehandlungstemperatur von T_{iso}= 693 K auf 713 K ein Übergang der mit WE I in V1 gebildeten Phase von Quasikristallen hin zur Laves-Phase statt.

Abbildung 5.8 (a) zeigt eine TEM Hellfeld-Aufnahme der für 90 s bei 713 K geglühten Probe. Die Mikrostruktur zeigt ein ähnliches Bild wie es zuvor für die quasikristalline Phase erhalten wurde. Die einzelnen Kristalle der Laves-Phase weisen in diesem Zustand eine Größe von bis zu ca. 60 nm auf. Zudem liegen sie nicht als einzelne und klar voneinander getrennte Kristalle vor, sondern sind deutlich in Gruppen, bzw. Agglomeraten mit Größen von bis zu 150 nm angeordnet.

Wie in Kapitel 2.3.1 angemerkt, stellt die C14-Laves-Phase eine der Frank-Kasper-, bzw. polytetraedrischen Phasen dar, d.h. sie besitzt eine den Quasikristallen ähnliche atomare Struktur. Diese Ähnlichkeit wird deutlich in der SAED-Aufnahme der [010]-Zonenachse eines Kristalls der C14-Laves-Phase in Abbildung 5.8 (b). Die Beugungsscheiben höherer Intensität zeigen hier eine angedeutete („pseudo-“) zehnfache Symmetrie. Die Aufnahme ist damit der fünffachen Symmetrieachse der Quasikristalle in Abbildung 5.5 (b) sehr ähnlich. Die Reflexe der Laves-Phase sind jedoch im Gegensatz zur quasikristallinen Phase streng periodisch angeordnet.

5.3 Vollständige Kristallisation

Eine Wärmebehandlung bei 713 K für 300 s, mit welcher auch WE II erfaßt wird (siehe Abb. 5.2) führt zur Bildung weiterer kristalliner Phasen. Es können im Diffraktogramm in Abbildung 5.7 neben der Laves-Phase, Reflexe der schon bei der Kristallisation von V4 gefundenen Be_2Zr-Phase (Reflexe markiert als (o)), der Zr_2Ni-Phase (+) und der tetragonalen Phase Z (#) nachgewiesen werden.

Die Existenz dieser Phasen wurde mittels Rietveld-Analyse nachgewiesen, wobei die Phase Z, in gleicher Weise wie in Kapitel 4.4, über eine Simulation nach Le-Bail [120] berücksichtigt wurde. In Abbildung 5.9 ist das Ergebnis dieser Verfeinerung dargestellt. Innerhalb des untersuchten Winkelbereiches können sämtliche auftretenden Reflexe sowohl in Bezug auf ihre Lage als auch auf ihre Intensität mit den genannten Phasen erklärt werden, d.h. neben den genannten sind keine weiteren Phasen in der Mikrostruktur enthalten. Die über die Verfeinerung ermittelten Gitterkonstanten und die Kohärenzlängen dieser Phasen sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

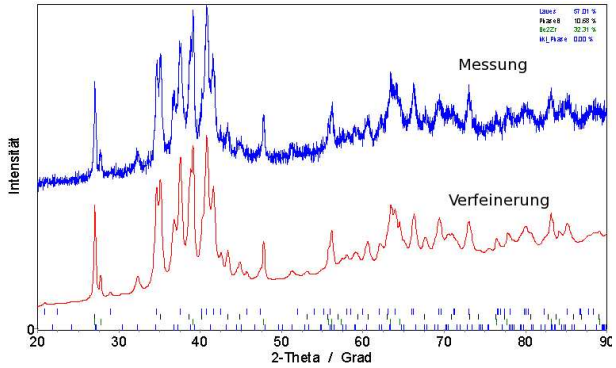

Abbildung 5.9: *Rietveld-Analyse der Phasen Be_2Zr, Zr_2Ni, Phase Z und der Laves-Phase an einer für 300 s bei 713 K geglühten Probe von V1. Für das simulierte Diffraktogramm („Verfeinerung“) ist lediglich die Summenkurve der Bragg-Reflexe der kristallinen Phasen wiedergegeben.*

Phasentyp	S.G.	a [nm]	c [nm]	l_K [nm]
Phase Z	136	0,734	0,655	16
Zr_2Ni	140	0,659	0,512	22
Be_2Zr	174	0,380	0,321	50
Laves-V1	194	0,518	0,850	20

Tabelle 5.1: *Strukturdaten von kristallinen Phasen, die bei einer Wärmebehandlung von V1 für 5 min bei 713 K gebildet wurden. Es sind angegeben: S.G.: Raumgruppe; a, c: Gitterkonstanten; l_K: Kohärenzlänge.*

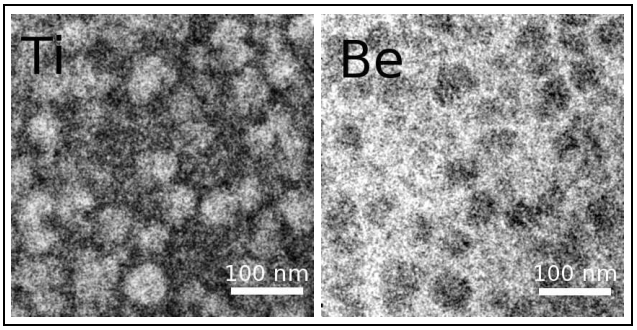

Abbildung 5.10: *EFTEM Verteilungsbilder von Ti und Be in V1 nach einer Wärmebehandlung bei 693 K für 360 s. Die Mikrostruktur besteht aus Ti-reichen, Be-armen Quasikristallen in einer amorphen Matrix.*

5.4 Zusammensetzung der Phasen

Über die oben vorgestellten isothermen Wärmebehandlungen nach einem Aufheizen mit 100 K/min wurde erreicht, daß die Quasikristalle und die Laves-Phase Kristallgrößen aufweisen, welche eine direkte Bestimmung ihrer Strukturen im TEM ermöglichten. Auch für eine quantitative Messung der Zusammensetzungen im TEM mittels EDX sind die Größen nun ausreichend.

Für eine qualitative Bestimmung des Be-Gehaltes der quasikristallinen Phase wurde, in gleicher Weise wie zuvor bei V4, eine Analyse mittels EFTEM durchgeführt. Die Verteilungsbilder für Ti und Be der Quasikristalle im Gefüge von V1 nach 360 s Glühdauer bei 693 K sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Diese zeigen, daß auch die in V1 gebildeten Quasikristalle einen gegenüber der amorphen Phase erhöhten Gehalt an Ti aufweisen und stark an Be verarmt sind.

Für die EDX-Analyse (siehe Tabelle 5.2) wurde eine amorphe Probe von V1 im Ausgangszustand als Standard verwendet, so daß relative Unterschiede der Zusammensetzungen der gebildeten Phasen zur Ausgangslegierung gut wiedergegeben werden. Bei einer angenommenen Be-Freiheit der Quasikristalle ergibt sich für diese aus der EDX-Untersuchung eine Anreicherung in Zr und Ti gegenüber der amorphen Phase, während die Gehalte an Ni und Cu nahezu unverändert bleiben. Für die Laves-Phase wurde in Abschnitt 5.2.2 eine strukturelle Verwandtschaft mit den Quasikristallen abgeleitet. Dies legt auch für die Laves-Phase ei-

Phasentyp	Zr	Ti	Ni	Cu	Be
V1 (nominell)	41	14	10	12,5	22,5
QC-V1	50,5	25,3	11,3	12,9	-
Laves-V1	51.9	18.1	15.4	14.6	-

Tabelle 5.2: *Mittels EDX-Punktmessungen bestimmte Zusammensetzungen (in at-%) der quasikristallinen Phase und der Laves-Phase in V1 bezüglich der Elemente Zr, Ti, Ni und Cu in den angegebenen Zuständen. Be kann mittels EDX nicht erfaßt werden. Zum Vergleich ist die Zusammensetzung von V1 angegeben.*

ne Verarmung an Be gegenüber der Ausgangslegierung nahe. Die Laves-Phase unterscheidet sich von den Quasikristallen insbesondere durch einen weniger stark erhöhten Ti-Gehalt und dementsprechend erhöhten Gehalten an Zr, Ni und Cu.

5.5 Resumé

Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, daß auch im Glas V1 bei isothermen Wärmebehandlungen im Bereich der tiefunterkühlten Schmelze bis zu einer Temperatur von 693 K eine quasikristalline Phase gebildet wird. Bei höheren Temperaturen bildet sich dagegen eine den Quasikristallen strukturell verwandte C14-Laves-Phase. Wie die in V4 gebildeten Quasikristalle ist auch in V1 die Bildung der Quasikristalle von einer starken Entmischung begleitet. Die Quasikristalle sind gegenüber der amorphen Phase insbesondere in Ti angereichert und arm an Be.

Kapitel 6

Zusammenhänge zwischen Legierungszusammensetzung und Kristallisationsverhalten

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse bezüglich Kristallisation und der Quasikristallbildung in den beiden metallischen Massivgläsern V4 und V1 kurz zusammengefaßt. Die Zusammensetzungen der verschiedenen Phasen werden verglichen und daraus werden Tendenzen der Fähigkeit zur Bildung von Quasikristallen abgeleitet. Als Ausblick auf die weitere Arbeit werden Untersuchungen zur Glasbildungsfähigkeit von Zr-Ti-Ni-Cu-Be Legierungen, zur Struktur der entsprechenden Gläser, zu deren thermischer Stabilität und zu ihrem Kristallisationsverhalten abgeleitet.

Besonders auffällig ist der den Quasikristallen in V4 und V1 eigene sehr geringe Be-Gehalt gegenüber der amorphen Ausgangsmatrix. Diese Beobachtung bestätigt in der Literatur kürzlich veröffentlichte Ergebnisse zur Bildung von Quasikristallen in V4 und V1. Van de Moortèle et al. konnten zeigen, daß in V4 nach einer Wärmebehandlung von 12 h bei 653 K gebildete Quasikristalle frei von Be sind [108]. Martin et al. fanden dagegen einen Gehalt von 8,8% Be der in V1 gebildeten Quasikristalle [110]. Diese Befunde widerlegen damit eine Aussage von Tang et al. der aus den Ergebnissen von NMR[1]-Untersuchungen auf eine starke Be-Anreicherung der Quasikristalle in V1 geschlossen hat [109].

Darüberhinaus wurde in den vorangegangenen Abschnitten mittels EDX die Zusammensetzungen von in V4 und V1 gebildeten quasikristallinen und kristallinen Phasen bestimmt. Wie bereits angemerkt, kann mittels EDX der Be-Gehalt der Phasen nicht bestimmt werden, so daß lediglich die Verhältnisse der Zr, Ti, Ni und Cu-Gehalte untereinander erhalten werden können.

In diesem Sinne müssen daher die mit EDX bestimmten Zusammensetzungen der oben vorgestellten Phasen ohne Berücksichtigung von Be diskutiert werden. Hierzu wird für die in V4 entstandenen Phasen als Vergleich eine Legierung der Zusammensetzung $Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{13,8}Cu_{10,3}$ (V4-0) herangezogen, welche aus V4 über Weglassen des Be erhalten wird. In gleicher Weise werden die in V1 gebildeten Phasen mit einer Legierung der Zusammensetzung $Zr_{52,9}Ti_{18,1}Ni_{12,9}Cu_{16,1}$ (V1-0) verglichen.[2] Die mittels EDX bestimmten Zusammensetzungen der in V4 und V1 gebildeten Phasen sind in Tabelle 6.1 im Vergleich zu V4-0, bzw. V1-0 dargestellt.

Sowohl die in V4 als auch die in V1 gebildeten Quasikristalle zeigen gegenüber den jeweiligen Be-freien Legierungen eine deutliche Anreicherung an Ti, während sich der Cu- und der Zr-Gehalt nur geringfügig verringert haben und der Ni-Gehalt annähernd konstant bleibt.

Die in V1 gebildete Laves-Phase zeigt dagegen gegenüber V1-0 keine signifikante Abweichung in ihrer Zusammensetzung. Aufgrund der in dieser Arbeit

[1] NMR: nuclear magnetic resonance

[2] Die Zusammensetzung von V4 kann auch geschrieben werden als $(Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{13,8}Cu_{10,3})_{72,5}Be_{27,5}$, bzw. $((V4\text{-}0)_{72,5}Be_{27,5})$ und V1 als $(Zr_{52,9}Ti_{18,1}Ni_{12,9}Cu_{16,1})_{77,5}Be_{22,5})$, bzw. $((V1\text{-}0)_{77,5}Be_{22,5})$.

Phasentyp	Zr	Ti	Ni	Cu
V1-0 (nom.)	52,9	18,1	12,9	16,1
QC-V1	50,5	25,3	11,3	12,9
Laves-V1	51.9	18.1	15.4	14.6
V4-0 (nom.)	64,5	11,4	13,8	10,3
QC-V4 (C1)	62,0	18,3	12,4	7,3
Phase Z.	66,0	12,0	12,5	9,5
CsCl-Phase	64,2	11,3	15,4	9,1

Tabelle 6.1: *Zusammenfassung der mittels EDX bestimmten Zusammensetzungen von in V4 und V1 gebildeten quasikristalliner und kristalliner Phasen (in at-%, ohne Be). Zum Vergleich sind die nominellen Zusammensetzungen der Be-freien Legierungen V4-0 und V1-0 angegeben.*

aufgezeigten strukturellen Ähnlichkeit zur quasikristallinen Phase ist jedoch auch für die Laves-Phase eine starke Abreicherung von Be zu erwarten. Für die in V4 gebildete CsCl-Phase konnte in Kapitel 4.5 gezeigt werden, daß diese, im Gegensatz zu den Quasikristallen, gegenüber V4 an Be angereichert ist. Auch hier sind die Gehalte von Zr, Ti, Ni, und Cu gegenüber V4-0 nahezu unverändert. In gleicher Weise zeigt auch die Zusammensetzung der Phase Z keine großen Abweichungen zu V4-0 auf, für diese konnte jedoch der Be-Gehalt nicht abgeschätzt werden.

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß die in V4 und V1 gebildeten Quasikristalle gegenüber der amorphen Phase jeweils stärker als die darin gebildeten kristallinen Phasen entmischen. Es zeigt, daß die Zusammensetzung der Quasikristalle sich von der jeweiligen Be-freien Legierungsvariante V4-0, bzw. V1-0 durch einen stark erhöhten Ti-Gehalt und jeweils leicht erniedrigte Gehalte von Zr, Ni und Cu unterscheiden. Die Entmischung der Gläser bei der Bildung der Quasikristalle findet damit insbesondere für Ti und Be statt, welche demnach eine entscheidende Rolle bei der Kristallisation der Gläser V4 und V1 einnehmen.

In anderen Zr-basierten Gläsern, in welchen ebenfalls eine Bildung von Quasikristallen gefunden wird, wie z.B. das Zr-Ni-Cu-Al System [11, 87] zeigen die gebildeten Quasikristalle dagegen nur geringe Unterschiede in ihren Zusammensetzungen zur amorphen Ausgangsphase. D.h. im System Zr-Ti-Ni-Cu-Be ist offenbar die Zusammensetzung der Gläser V4 und V1 stark verschieden von einer Zusammensetzung, welche eine Ausbildung einer quasikristallinen Struktur und damit einer ikosaedrischen Ordnung erlaubt. Vor dem Hintergrund des erwarteten Einflusses einer ikosaedrischen Nahordnung auf die Glasbildungsfähigkeit und die Stabilität von metallischen Gläsern (siehe Kapitel 2.5 und 2.8) scheint damit insbesondere Be eine herausragende Rolle bei diesen Eigenschaften einzunehmen.

Die in der vorliegenden Arbeit im folgenden dargestellten Untersuchungen sollen insbesondere den Einfluß von Be in Zr-Ti-Ni-Cu-Be Legierungen auf deren Glasbildungsfähigkeit, auf die Struktur der Gläser, auf deren thermische Stabilität und auf deren Kristallisationsverhalten näher beleuchten. Hierfür wurden Legierungsreihen erstellt, in denen ausgehend von den Zusammensetzungen von V4 und V1 der Be-Gehalt systematisch variiert wurde.

Ein weiterer Aspekt ist eine Beschreibung der Fähigkeit von Be-freien Zr-Ti-Ni-Cu Legierungen Quasikristalle zu bilden. Hierfür wurden entsprechend den Zusammensetzungen von V4-0 und QC-V1 Legierungen hergestellt (die aus der Zusammensetzung von QC-V1 hergestellte Legierung wird im weiteren als V1-QC bezeichnet), da diese sich von den in Tabelle 6.1 aufgeführten am weitestgehendsten in ihren Zusammensetzungen (vor allem in ihrem Ti-Gehalt) unterscheiden.

Teil III

Die Beziehung zwischen metallischen Gläsern und Quasikristallen

Kapitel 7

$Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{13,8}Cu_{10,3}$ (V4-0): Glas- und Quasikristallbildung

Die Legierung $Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{13,8}Cu_{10,3}$ (V4-0) stellt die Be-freie Variante des Massivglasbildners V4 dar, d.h. die Zusammensetzung von V4-0 wird durch Weglassen von Be aus der Zusammensetzung von V4 erhalten, wobei die Verhältnisse der Komponenten Zr, Ti, Ni und Cu untereinander konstant gehalten werden. In diesem Kapitel soll neben dem Glasbildungsvermögen von V4-0 insbesondere die Fähigkeit dieser Legierung quasikristalline Phasen zu bilden behandelt werden. Die Bildung von Quasikristallen wird sowohl bei der Erstarrung aus der Schmelze als auch bei Wärmebehandlungen der amorphen Phase von V4-0 eingehend untersucht.

7.1 Mikrostruktur im Herstellungszustand „Ingot“

Abbildung 7.1 zeigt eine für die gesamte Mikrostruktur charakteristische TEM Hellfeld-Aufnahme von V4-0 im Zustand „Ingot“, d.h. nach einem Abkühlen der Schmelze mit ca. 50 K/s (siehe Kapitel 3.1.1). Die Mikrostruktur enthält drei verschiedene kristalline Phasen (in Abbildung 7.1 als *(a), (b)* und *(c)* bezeichnet). Die Kristallstrukturen dieser Phasen wurden über Kleinbereichsbeugung (SAED) im TEM unter Zuhilfenahme der Software *PIEP* [123] bestimmt. Es handelt sich hierbei um eine tetragonale Phase vom Zr_2Ni-Typ (markiert als *(a)* in Abbildung 7.1), eine tetragonale Phase vom Zr_2Cu-Typ *(b)* und eine hexagonale Zr-Ti Phase (*(c)*; Typ α-Titan). Beispielhafte SAED-Aufnahmen prominenter Zonenachsen sind für diese Phasen ebenfalls in Abbildung 7.1 abgebildet.

Neben der schon in Kapitel 4.3 genannten Zr_2Ni-Phase können auch die Zr_2Cu-Typ Phase und die α-Zr-Ti-Typ Phase zum Teil große Mengen an Fremdatomen in ihrem Gitter (interstitiell oder substitionell) aufnehmen [14, 132]. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden diese vereinfachend als Zr_2Ni, bzw. Zr_2Cu und Zr-Ti bezeichnet.

Tabelle 7.1 gibt die über EDX-Punktmessungen erhaltenen Zusammensetzungen der verschiedenen Phasen im Vergleich zur nominellen Zusammensetzung von V4-0 wieder. Die Meßwerte stellen gerundete Mittelwerte aus 5 einzelnen Messungen an jeweils verschiedenen Kristallen desselben Typs dar.

Die einzelnen Phasen weisen jeweils einen gegenüber der nominellen Zusammensetzung nahezu unveränderten Zr-Gehalt auf. Sie unterscheiden sich jedoch deutlich in ihren Gehalten von Ti, Ni und Cu. Entsprechend der oben bestimmten Kristallstruktur ist in der Zr_2Ni-Phase der Ni-Gehalt gegenüber Ti und Cu erhöht. In gleicher Weise weist die Zr_2Cu-Phase einen erhöhten Cu-Gehalt auf. Die Zr-Ti Phase besteht nahezu nur aus Zr und Ti und weist eine ungefähre Zusammensetzung von Zr_2Ti auf.

Die einzelnen Körner von Zr_2Ni besitzen eine Größe von 1-2 µm und zeigen über weite Bereiche eine nahezu identische kristallographische Orientierung. Dies deutet auf einen dendritischen Wachstumsmechanismus dieser Phase und bedeutet, daß die Zr_2Ni-Phase als primäre Phase bereits während des Abkühlens der Schmelze kristallisiert.

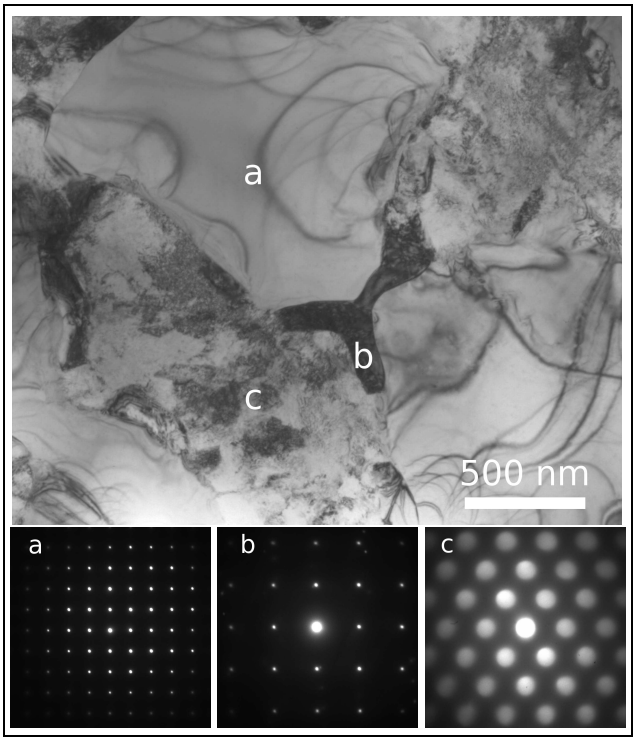

Abbildung 7.1: *TEM-Hellfeld-Aufnahme der Mikrostruktur der Legierung $Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{13,8}Cu_{10,3}$ im Herstellungszustand „Ingot“ und beispielhafte SAED-Aufnahmen darin enthaltener kristalliner Phasen: (a) bezeichnet einen Kristall der Zr_2Ni-Phase (SAED: [001]), (b): Zr_2Cu (SAED: [001]) und (c): α-Zr-Ti (SAED: [000]).*

7.2 Mikrostruktur von V4-0 nach Rascherstarrung mittels „Splat-Quenching“

Die Legierung V4-0 zeigt bei Rascherstarrung mittels des „Splat-Quenching“-Verfahrens (Zustand „Splat“) eine von der Dicke *d* der hergestellten „Splat“-Folien stark abhängige Mikrostruktur. Der Wert der Abschreckrate dT/dt bei der Erstarrung kann nach Gleichung 3.1 aus dem Wert von *d* abgeschätzt werden. Im weiteren werden „Splat“-Folien mit Dicken von d≈ 35 µm bis zu d≈ 150 µm untersucht, d.h. die angewendete Abschreckrate umfaßt einen Bereich von ca. $3*10^6$ K/s bis zu $2*10^5$ K/s. In Abbildung 7.2 sind Diffraktogramme von „Splat“-Folien mit unterschiedlichen Dicken von (a) $d \approx 150$ µm, (b) $d \approx 70$ -100 µm und (c) $d \approx 45$-50 µm wiedergegeben.

Phase	Zr [at-%]	Ti [at-%]	Ni [at-%]	Cu [at-%]
nom.	64,5	11,4	13,8	10,3
α-Zr-Ti	65	31	2	2
Zr_2Ni	69	4	18	9
Zr_2Cu	65	7	9	19

Tabelle 7.1: *Mittels EDX-Punktmessungen bestimmte Zusammensetzungen (in at-%) der kristallinen Phasen in V4-0 im Zustand „Ingot“. Ebenfalls ist die nominelle Zusammensetzung von V4-0 gegeben.*

Bildung von kristallinen Phasen d≈ 150 µm

Das Diffraktogramm (a) in Abbildung 7.2 zeigt die Mikrostruktur einer „Splat“-Folie von V4-0 mit d≈ 150 µm (bzw. dT/dt ca. $2*10^5$ K/s). Die vorhandenen Bragg-Reflexe können als Reflexe der Phasen Zr_2Ni (Reflexe größter Intensität markiert mit (+)), Zr_2Cu ($) und Zr-Ti (&) indiziert werden. Zudem ist ein Bragg-Reflex bei $2\text{-}\Theta = 38{,}2°$ (markiert mit (?)) enthalten, welcher sich nicht den genannten Phase zuordnen läßt. Diese Phase hat jedoch, gemessen an der integralen Intensität des Reflexes, nur einen geringen Volumenanteil in der Mikrostruktur.
Damit sind in der „Splat“-Folie von V4-0 mit d≈ 150 µm, im Wesentlichen die gleichen Phasen wie im zuvor vorgestellten Zustand „Ingot“ enthalten.

Bildung von Quasikristallen 70 µm≤ d ≤100 µm

Das Diffraktogramm (b) in Abbildung 7.2 einer „Splat“-Folie mit einer typischen Dicke von d≈ 70-100 µm (bzw. dT/dt ca. $4\text{-}8*10^5$ K/s) zeigt dagegen ein vom vorigen Zustand verschiedenes Streubild. Bragg-Reflexe der zuvor genannten kristallinen Phasen werden hier nicht mehr gefunden. Die vorhandenen Bragg-Reflexe können vielmehr als die einer quasikristallinen Phase mit einer Quasigitterkonstante

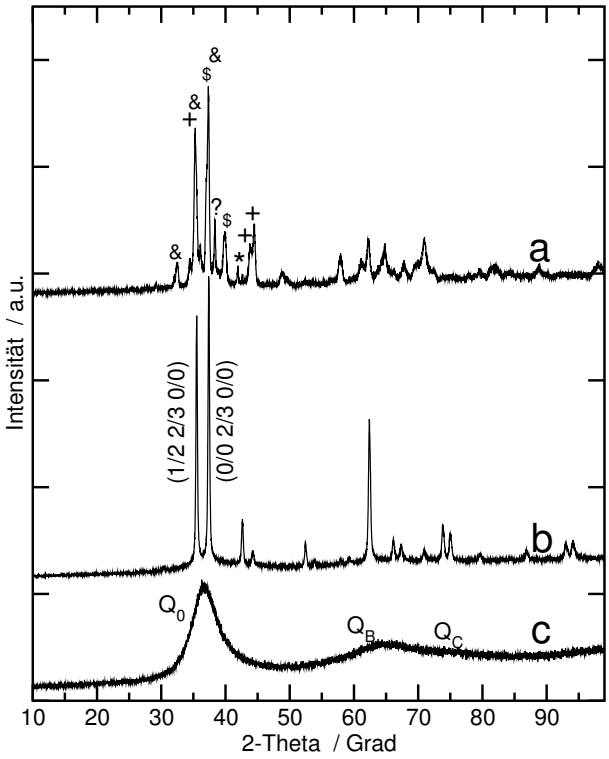

Abbildung 7.2: *Diffraktogramme von „Splat“-Folien unterschiedlicher Dicke d der Legierung V4-0. (a) d≈ 150 µm: Die Mikrostruktur besteht aus den kristallinen Phasen: Zr_2Ni (in (a): Bragg-Reflexe markiert als (+), Zr_2Cu: ($), Zr-Ti: (&); (b): d≈ 70-100 µm: die beiden Reflexe höchster Intensität sind entsprechend [122] als Reflexe einer quasikristallinen Phase indiziert; (c): d≈ 45-50µm: Q_0, Q_B und Q_C bezeichnen diffuse Beugungsmaxima einer amorphen Phase.*

von d_0= 2.038 nm (nach [122]) und einer Kohärenzlänge von l_K ca. 50 nm indiziert werden .
Abbildung 7.3 zeigt eine TEM Hellfeld-Aufnahme einer solchen Probe von V4-0. Es zeigen sich über die gesamte Probe Körner der quasikristallinen Phase mit Korngrößen im Bereich von ca. 50-90 nm. Die einzelnen Körner der quasikristallinen Phase untereinander zeigen zudem eine klar und scharf definierte Phasengrenzfläche (Korngrenze) auf, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Probe vollständig quasikristallin vorliegt und keine kristallinen oder eine amorphe Phase vorliegen. Zudem konnte mittels EDX-Punktmessungen kein Unterschied in der Zusammensetzung der Quasikristalle zur amorphen Phase von V4-0 festgestellt werden. D.h. während des Abschreckens der Schmelze hat eine polymorphe und vollständige Umwandlung in eine quasikristalline Phase stattgefunden.

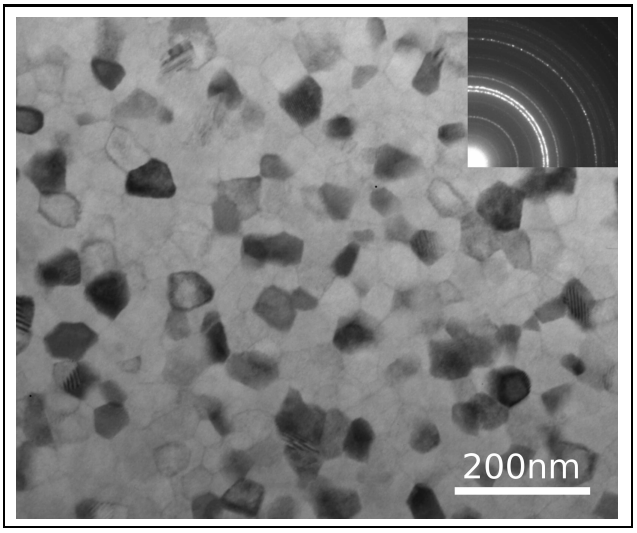

Abbildung 7.3: *Charakteristische TEM-Hellfeld und SAED-Aufnahme von V4-0 aus einer „Splat“-Folie mit d≈ 70-100 µm (Zustand (b) in Abbildung 7.2). Die Mikrostruktur besteht ausschließlich aus Körnern der quasikristallinen Phase.*

Bildung einer amorphen Phase d≤ 50 µm

Abbildung 7.2 (c) zeigt ein Diffraktogramm einer „Splat“-Folie von V4-0 einer Dicke von *d* ca. 45-50 µm (bzw. dT/dt ca. $2*10^6$ K/s). In diesem können nun keine scharfen Bragg-Reflexe von quasikristallinen oder kristallinen Phasen mehr gefunden werden. Das Streubild zeigt dagegen ein erstes diffuses Beugungsmaximum (im Weiteren als Q_0 bezeichnet) bei einem Streuwinkel von 2-Θ= 36,7° und ein zweites Maximum Q_B bei 2-Θ= 64,5°. Bei einem Streuwinkel von 2-Θ= 76° ist zudem ein drittes Maximum Q_C mit einer jedoch nur geringen Intensität zu erkennen (dieses wird deutlicher in folgender Abbildung 7.6). Das Streubild entspricht in seiner

Charakteristik damit dem eines metallischen Glases, d.h. die Mikrostruktur von V4-0 kann in diesem Zustand als amorph bezeichnet werden.
Das Diffraktogramm unterscheidet sich jedoch insbesondere in der Schärfe, bzw. der Halbwertsbreite des Maximums Q_0 von denen der in den vorigen Kapiteln untersuchten Massivgläser V4 und V1. Über die integrale Breite des ersten diffusen Maximums wird eine Kohärenzlänge der amorphen Phase von V4-0 von l_K= 2,5 nm erhalten. Die amorphe Phase von V4-0 weist demnach einen sehr viel höheren Ordnungsgrad als die von V4 auf, für welche zuvor in Kapitel 4.1 l_K= 1,1 nm erhalten wurde. Der Unterschied in der Struktur der amorphen Phasen von V4-0 und V4 wird in folgendem Kapitel 8.2 eingehend behandelt.
Abbildung 7.4 zeigt einen Ausschnitt einer HRTEM[1] Aufnahme einer Probe von V4-0, welche einer ca. 45-50 µm dicken „Splat"-Folie entnommen wurde. Entgegen der Annahme einer amorphen Mikrostruktur, sind mehrere Bereiche einer Größe bis ca. 1 nm erkennbar (in der Abbildung ist einer markiert), in welchen die Struktur eine gewisse Ordnung in Form von angedeuteten Netzebenen aufweist.

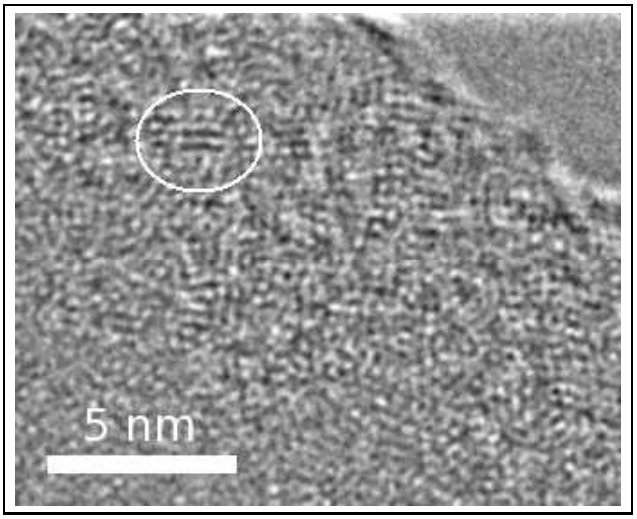

Abbildung 7.4: *HRTEM Aufnahme einer Probe der Legierung V4-0 einer „Splat"-Folie mit d≈ 45-50 µm. Die Aufnahme zeigt einen Bereich des Probenrandes. Der eingezeichnete Kreis markiert einen Bereich „erhöhter Ordnung".*

Abhängigkeit der Struktur der amorphen Phase von der Abschreckrate

In vorangegangenem Abschnitt wurde gezeigt, daß „Splat"-Folien von V4-0 bis zu einer Dicke von d≈ 50 µm eine amorphe und bei d≈ 70-100 µm eine einphasige quasikristalline Mikrostruktur aufweisen. Bei Dicken der „Splat"-Folien von d≈ 60-70 µm entsteht dagegen eine aus Quasikristallen und einer amorphen Phase bestehende Mikrostruktur. TEM Hellfeld-Aufnahmen einer solchen Probe zeigen, daß die Quasikristalle nicht homogen in der Probe verteilt sind, sondern lokal gehäuft, d.h. in Form von Inseln mit Größen von mehreren µm auftreten. Zwischen diesen Inseln existieren große Bereiche einer amorphen Phase (Abbildung nicht gezeigt).
Abbildung 7.5 zeigt SAED-Aufnahmen amorpher Phasen von V4-0 aus „Splat"-Folien mit verschiedenen Dicken von d= 35 µm und d≈ 60-70 µm. Beide Aufnahmen zeigen lediglich die für amorphe Phasen typischen diffusen Beugungsmaxima (Q_0, Q_B und Q_C). Die Intensität des Maximums Q_C in der amorphen Phase der Probe mit d≈ 35 µm ist, wie zuvor im Diffraktogramm (c) in Abbildung 7.2, sehr gering. In der amorphen Phase der Probe mit d≈ 60-70 µm besitzt Q_C eine höhere Intensität und ist deshalb als ein separierter Beugungsring zu erkennen.
Deutlicher werden diese Zusammenhänge bei einer

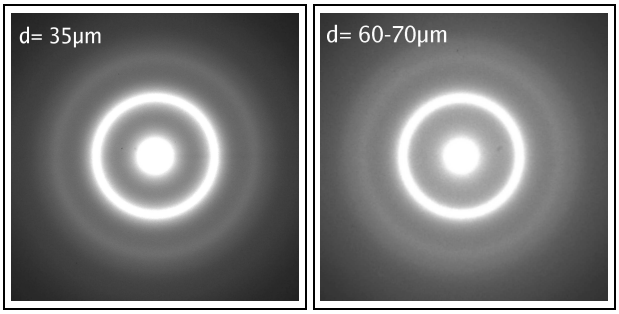

Abbildung 7.5: *SAED-Aufnahmen von Proben der Legierung V4-0 aus „Splat-Folien" unterschiedlicher Dicke: (a) : d≈ 35 µm und (b) : d≈ 60-70 µm.*

.

Betrachtung der sich aus diesen SAED-Aufnahmen

[1]HRTEM: HRTEM: high resolution transmission electron microscopy

ergebenden Interferenzfunktionen (im Weiteren als IF bezeichnet, für deren Bestimmung, siehe Kapitel 3.4.2) in Abbildung 7.6. Zudem ist die IF der amorphen Phase einer „Splat"-Folie von d≈ 45-50 µm in der Abbildung enthalten. Diese Abbildung zeigt, daß mit größer werdender Dicke der „Splat"-Folien, die Intensität des Maximums Q_C systematisch zunimmt. Die Struktur der amorphen Phase von V4-0 nach unterschiedlichen Abschreckrate der Schmelze bei der Herstellung der „Splat"-Folien ist damit direkt von der Abschreckrate abhängig.

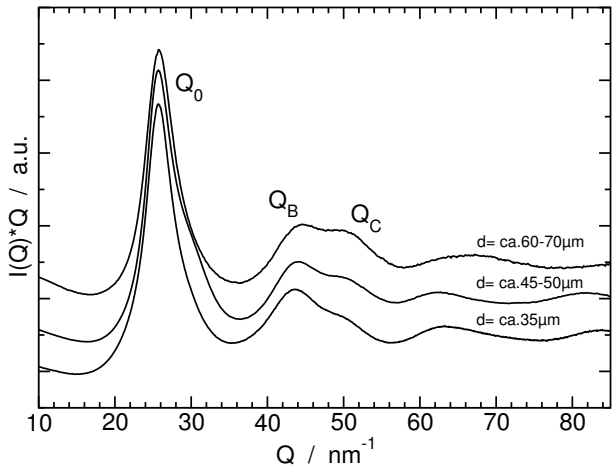

Abbildung 7.6: *Interferenzfunktionen I(Q) amorpher Phasen von V4-0 aus „Splat"-Folien der angegebenen Dicken d (dargestellt als I(Q)*Q).*

7.3 Kalorimetrische Charakterisierung der Kristallisation der amorphen Phase

7.3.1 Aufheizexperiment mit 4 K/min

Abbildung 7.7 zeigt ein Wärmeflußdiagramm bei Aufheizen der amorphen Phase von V4-0 mit einer Heizrate von 4 K/min. Jeweils vollkommen amorphe „Splat"-Folien verschiedener Dicke (d.h. von 35-50 µm) weisen ein gleiches Umwandlungsverhalten auf, d.h. es besteht kein nachweisbarer Einfluß der Abschreckrate bei der Herstellung auf das Kristallisationsverhalten des Glases.

Im Thermogramm sind deutlich drei exotherme Wärmeereignisse (im Weiteren als WE_{QC}, WE_{ZN} und WE_{ZC} bezeichnet) innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls zu erkennen. Ein Übergang des Glaszustandes in einem endothermen Glasübergang in den Zustands der tiefunterkühlten Schmelze kann bei dieser Heizrate nicht gefunden werden. Stattdessen findet bei $T_x(QC)$= 585 K direkt WE_{QC} mit einem Wärmeinhalt der Umwandlung von $\Delta H_{QC} \approx$ -38 J/g statt. Ein beginnender endothermer Glasübergang kann dagegen bei einer erhöhten Heizrate von 40 K/min festgestellt werden (siehe den Einschub in Abbildung 7.7). Jedoch ist auch hier der Glasübergang von dem exothermen Wärmeereignis der Kristallisation überlagert.

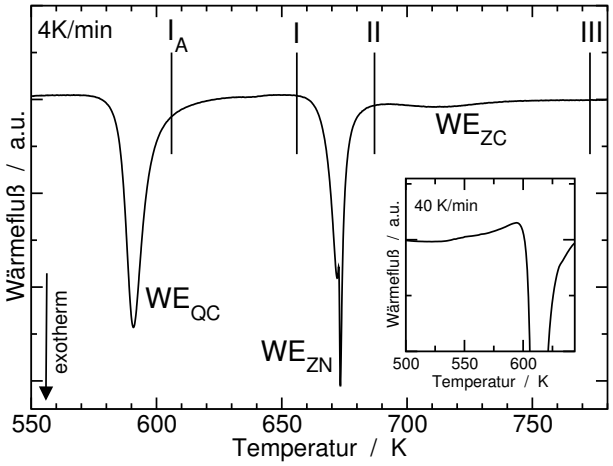

Abbildung 7.7: *Wärmeflußdiagramm bei Aufheizen einer „Splat"-Folie von V4-0 mit einer Dicke von 45-50 µm mit 4 K/min. Die senkrechten Linien markieren die Maximaltemperaturen, bis zu denen verschiedene Proben (I_A) bis (III) für XRD-, bzw. TEM-Untersuchungen im Kalorimeter aufgeheizt wurden. Der Einschub zeigt einen Ausschnitt eines Wärmeflußdiagramms bei einer erhöhten Heizrate von 40 K/min.*

Der Verlauf von WE_{QC} bei 4 K/min ist insbesondere durch einen sehr starken Abfall des Wärmeflusses bis zum Erreichen des Minimums gekennzeichnet. Nach diesem nimmt der Wärmefluß zunächst stark zu, nähert sich dann ab einer Temperatur von ca. 610 K jedoch nur langsam der Basislinie.

Bei einer Temperatur von $T_x(ZN)$= 667 K setzt ein zweites exotherme Wärmeereignis (WE_{ZN}) mit einem Wärmeinhalt von $\Delta H_{ZN} \approx$ -23 J/g ein. WE_{ZN} besteht eigentlich aus mindestens zwei zeitlich überlagerten

Wärmeereignissen. Direkt im Anschluß an WE_{ZN} findet ein weiteres exothermes Wärmeereignis (WE_{ZC}) statt, welches jedoch nur einen geringen Wärmeinhalt aufweist. Bei einer Temperatur von ca. 750 K können die Phasenumwandlungen als abgeschlossen betrachtet werden. Bis zu einer Temperatur von 873 K, d.h. dem Ende des Meßbereichs, folgt keine weiteres nachweisbares Wärmeereignis.

7.3.2 Isotherme Kristallisation

Aussagen über den der Bildung der primären Phase zugrundeliegenden Mechanismus sind mit den zuvor vorgestellten Aufheizexperimenten nur sehr bedingt möglich [80]. Daher wurden für V4-0 isotherme Untersuchungen der Kristallisation vorgenommen, welche hier weitergehende Schlüsse zulassen.
Abbildung 7.8 zeigt ein Wärmeflußdiagramm bei isothermer Temperaturführung bei T_{iso}= 593 K. Die Aufheizrate bis zum Erreichen von T_{iso} betrug hier 100 K/min, wobei die Kristallisation bei dieser Heizrate bei T_x(100 K/min)= 618 K einsetzt, d.h. während des Aufheizens bis zu T_{iso} = 593 K finden keine mit einer Wärmetönung behafteten Prozesse im Glas statt.
Das Thermogramm zeigt ein erstes Minimum des Wärmeflusses bei t_{iso}= 10 s. Dieses exotherme Wärmeereignis hat seine Ursache jedoch in einem Einschwingverhalten des Kalorimeters nach Erreichen von T_{iso} und macht keine Aussage über die Kristallisation. Die Kristallisation der amorphen Phase findet im nachfolgenden ebenfalls exothermen Wärmeereignis mit einer Inkubationszeit von t_I= 35 s und einem Minimum des Wärmeflusses bei t_{iso}= 70 s statt. Der Wärmefluß erreicht nach Durchlaufen von diesem Minimum bei $t_{iso} \approx$ 420 s wieder annähernd die Basislinie des Kalorimeters und bleib fortan konstant. Die Kristallisation von V4-0 im isothermen Fall ist damit eindeutig durch ein Minimum des Wärmeflusses, wie es zuvor auch schon für das Massivglas V1 gefunden wurde (siehe Kapitel 5.1) gekennzeichnet.

7.4 Kristallisationssequenz

Anhand der in diesem Abschnitt vorgestellten Resultate wird die Phasenbildung bei der Kristallisation der amorphen Phase von V4-0 näher betrachtet. Es soll

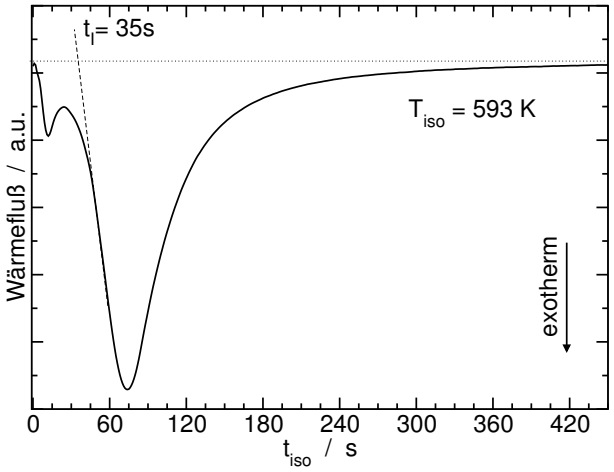

Abbildung 7.8: *Isothermes Wärmeflußdiagramm bei T_{iso}= 593 K für die Kristallisation einer amorphen „Splat"-Folie von V4-0 mit d≈ 45-50 µm. Die Aufheizrate bis Erreichen von T_{iso} betrug 100 K/min. t_I zeigt die Inkubationszeit für die Kristallisation an.*

insbesondere geklärt werden, ob und wie eine Phasenumwandlung der amorphen Phase in eine quasikristalline Phase stattfindet.
Für eine Charakterisierung der mit den einzelnen Wärmeereignissen entstehenden quasikristallinen oder kristallinen Phasen wurden Untersuchungen mittels XRD und TEM durchgeführt. Hierzu wurden die in Abschnitt 7.3.1 beschriebenen Aufheizexperimente durchgeführt.

7.4.1 Phasenumwandlung amorph-quasikristallin

Abbildung 7.9 zeigt die Diffraktogramme der Zustände (I_A) und (I) im Vergleich zu dem der amorphen Phase im Herstellungszustand „Splat" (0). Ein Aufheizen des V4-0-Glases bis auf T_{max}= 606 K (Zustand (I_A) in Abbildung 7.7) führt zu deutlich erkennbaren Bragg-Reflexen im entsprechenden Diffraktogramm (I_A). Alle vorhandenen Bragg-Reflexe können einer quasikristallinen Phase mit einer Quasigitterkonstante von d_0= 0,2038 nm, bei einer Kohärenzlänge $l_K \approx$ 10 nm, zugeordnet werden.
Abbildung 7.10 zeigt eine Hellfeld-Aufnahme dieses Zustandes von V4-0. Die Mikrostruktur besteht in diesem Zustand aus einzelnen Quasikristallen mit Größen

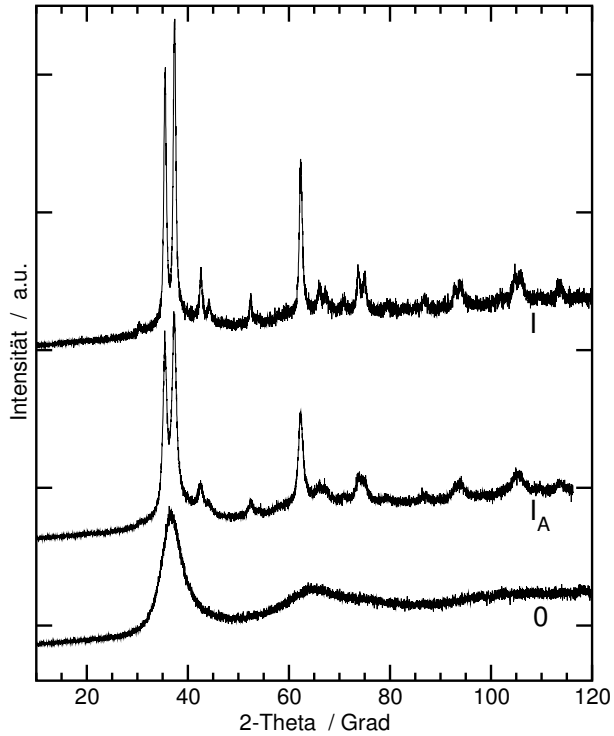

Abbildung 7.9: *Röntgenbeugungsdiagramme von V4-0 im Herstellungszustand „Splat“ (0) und nach Aufheizen mit einer Heizrate von 4 K/min bis zu den in Abbildung 7.7 mit (I_A) und (I) gekennzeichneten Temperaturen T_{max}.*

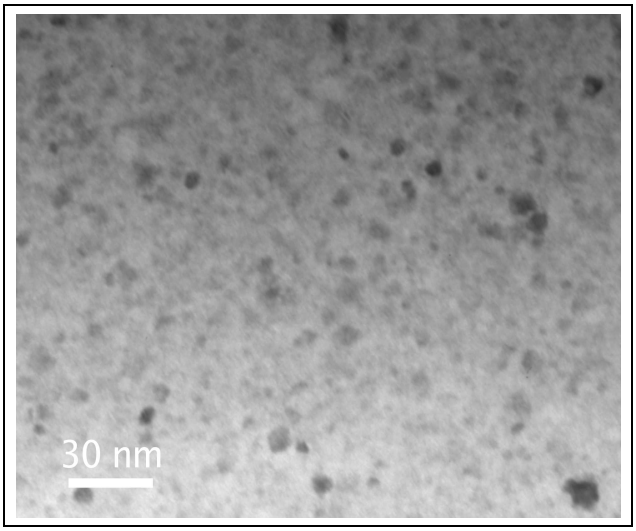

Abbildung 7.10: *TEM Hellfeld-Aufnahme nach Aufheizen der amorphen Phase von V4-0 mit 4 K/min bis zu einer T_{max}= 606 K, entsprechend Zustand (I_A) in Abbildung 7.7.*

der Körner von lediglich ca. 5-15 nm, d.h. es liegt ein nanoskaliges Gefüge mit einer engen Korngrößenverteilung vor.

Das Diffraktogramm (I) in Abbildung 7.9 zeigt, daß beim Aufheizen bis zu T_{max}= 656 K (Zustand (I) in Abbildung 7.7) die Intensitäten der Reflexe zunehmen und deren Halbwertsbreiten abnehmen. Hieraus resultiert eine Erhöhung von l_K auf ca. 18 nm. Die Lage der einzelnen Reflexe und damit der Wert der Quasigitterkonstante bleibt jedoch unverändert.

Eine Bestimmung der integralen Intensitäten der drei Bragg-Reflexe höchster Intensität führt für die Diffraktogramme (I_A) und (I) zu jeweils identischen Werten, d.h. der Volumenanteil der quasikristallinen Phasen ist in beiden Zuständen gleich. Da zudem der Wert der Quasigitterkonstante der hier vorliegenden Quasikristalle mit derjenigen der zuvor aus der Schmelze hergestellten einphasigen quasikristallinen Phase identisch ist, liegt der Schluß nahe, daß bereits in Zustand (I_A) ein einphasiges quasikristalline Gefüge vorliegt. Eine weiteres Aufheizen bis zu Zustand (I) führt dann lediglich zu einer Kornvergröberung.

7.4.2 Umwandlung der Quasikristalle in kristalline Phasen

Es wurde in Abschnitt 7.3.1 gezeigt, daß bei T_x= 667 K ein zweites exothermes Wärmeereignis WE_{ZN} einsetzt (siehe Abbildung 7.7). Das Diffraktogramm (II) einer bis auf T_{max}= 687 K aufgeheizten Probe (Zustand (II) in Abbildung 7.7) zeigt, daß sich hier die Quasikristalle mit WE_{ZN} in kristalline Phasen umgewandelt haben. Die vorhandenen Bragg-Reflexe höchster Intensität bei 2-Θ = 35,3° und 44,4° können einer Zr_2Ni-Phase (markiert als (+) in Abbildung 7.11) und Reflexe kleinerer Intensität bei z.B. 2-Θ = 32,5° der Zr-Ti Phase (&) zugeordnet werden.

Neben diesen finden sich auch Reflexe, welche keiner bekannten kristallinen Phase zugeordnet werden können. Die Lagen dieser Reflexe (markiert als (*), z.B. bei 2-Θ = 38,2°) stimmen jedoch annähernd mit denen einer quasikristallinen Phase mit einer Quasigitterkonstante von d_0= 1,996 nm überein. Dies deu-

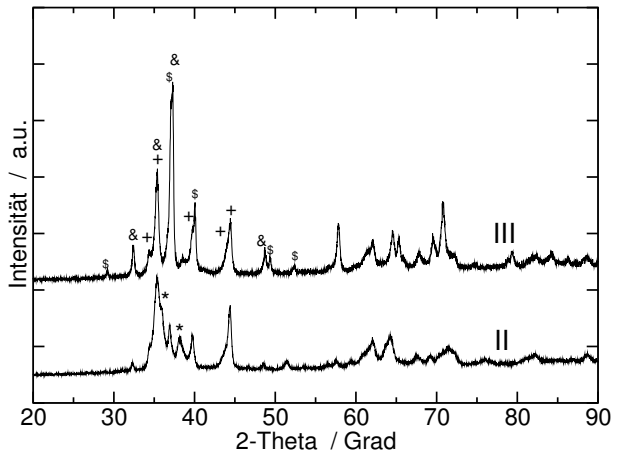

Abbildung 7.11: *Diffraktogramme von V4-0 nach Aufheizen mit einer Heizrate von 4 K/min bis T_{max}= 687 K (Zustand (II) in Abbildung 7.7), bzw. T_{max}= 773 K (Zustand (III)). Die Mikrostruktur besteht aus den kristallinen Phasen: Zr_2Ni (Bragg-Reflexe markiert als (+)), Zr_2Cu: ($) und Zr-Ti: (&). Bragg-Reflexe einer weiteren vermutlich quasikristallinen Phase sind markiert als (*).*

tet auf eine Umwandlung der Quasikristalle in eine weitere quasikristalline Phase mit einer abweichenden Zusammensetzung und damit einer geänderten Quasigitterkonstante hin. Eine solche Phasenumwandlung wird in Kapitel 9 für eine quasikristalline Phase der Zusammensetzung $Zr_{50,5}Ti_{25,3}Ni_{11,3}Cu_{12,9}$ gefunden. Ein eindeutiger Nachweis kann hier für V4-0, aufgrund der geringen Intensität und der starken Überlagerung mit Bragg-Reflexen der kristallinen Phasen, jedoch nicht gegeben werden.

Während des Wärmeereignisses WE_{ZC}, welches beim Aufheizen direkt WE_{ZN} nachfolgt (siehe Abbildung 7.7), findet nun insbesondere eine Bildung einer Zr_2Cu-Phase (markiert als ($)) und ein Wachstum der Zr-Ti Phase (&) statt (siehe Abbildung 7.11 (*III*)).

Abbildung 7.12 zeigt das Ergebnis einer Rietveld Verfeinerung, welche an dem Diffraktogramm (*III*) aus Abbildung 7.11 durchgeführt wurde. Bis auf einen Reflex kleiner Intensität bei 2-Θ = 38,5°, welcher keiner bekannten kristallinen Phase zugeordnet werden kann, werden alle auftretenden Bragg-Reflexe mit den drei kristallinen Phasen Zr_2Ni, Zr_2Cu und Zr-Ti sowohl in ihren Lagen als auch in ihren Intensitäten in der Verfeinerung gut wiedergegeben. Die mittels der Rietveld-Verfeinerung bestimmten Gitterkonstanten und Kohärenzlängen für die Zr_2Ni, die Zr_2Cu und die Zr-Ti Phase sind in Tabelle 7.2 wiedergegeben.

Phasentyp	a [nm]	c [nm]	l_K [nm]
Zr-Ti	0,319	0,508	28
Zr_2Ni	0,650	0,523	17
Zr_2Cu	0,319	1,108	43

Tabelle 7.2: *Mittels einer Rietveld-Verfeinerung erhaltene Werte der Gitterkonstanten a und c und der Kohärenzlänge l_K von kristallinen Phasen nach Aufheizen des Glases V4-0 bis auf 773 K bei einer Heizrate von 4 K/min.*

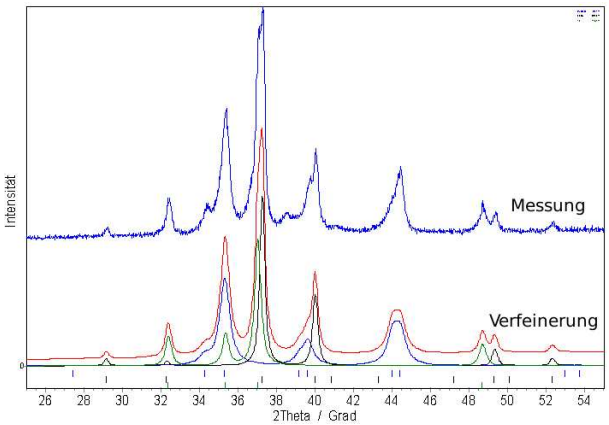

Abbildung 7.12: *Rietveld-Analyse („Verfeinerung“) an einem Diffraktogramm des Zustands (III) von V4-0 („Messung“). Die rote Kurve gibt die Summenkurve der einzelnen einbezogenen kristallinen Phasen: Zr_2Cu (schwarz), Zr_2Ni (blau), und Zr-Ti (grün) wieder.*

7.5 Beschreibung der Phasenumwandlungen mittels In-Situ XRD

In den vorangehenden Abschnitten wurde das Umwandlungsverhalten der amorphen Phase von V4-0 näher untersucht. Mittels der angewendeten Methoden

sind jedoch nur punktuelle Charakterisierungen der Mikrostruktur zu verschiedenen Zeitpunkten, bzw. Temperaturen möglich. Einen detaillierteren Einblick in das Umwandlungsverhalten und insbesondere in die Bildung und den Zerfall der Quasikristalle gewähren In-Situ Untersuchungen. Diese wurden in der vorliegenden Arbeit mittels der In-Situ-Röntgendiffraktometrie unter Benutzung von Synchrotronstrahlung durchgeführt.

Abbildung 7.13 zeigt ein XRD-Verlaufsdiagramm für die Kristallisation der amorphen Phase von V4-0 während des Aufheizens mit 4 K/min. Die Aufheizrate betrug hier, wie in den zuvor vorgestellten DSC-Untersuchungen 4 K/min. Der Temperaturmessung liegt ein absoluter Fehler von ca. ± 10 K zugrunde. Im Folgenden werden deshalb die aus den DSC-Untersuchungen erhaltenen Temperaturen verwendet.

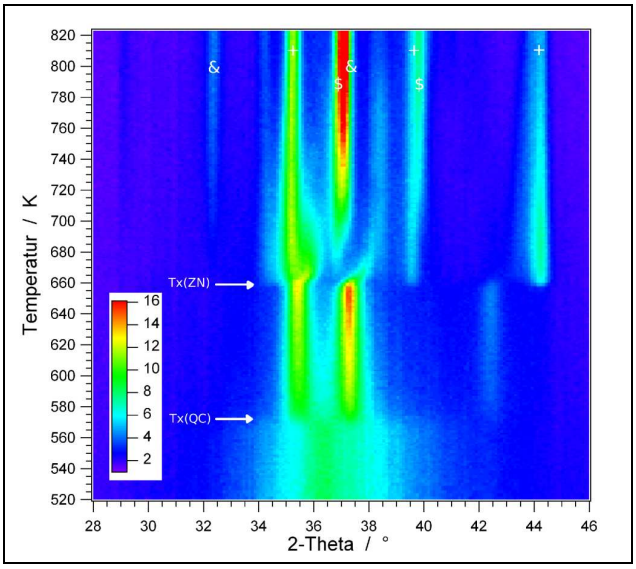

Abbildung 7.13: *In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm von V4-0 bei Aufheizen aus der amorphen Phase mit 4 K/min. Der dargestellte Temperaturbereich beinhaltet die Bildung der quasikristallinen aus der amorphen Phase und den Zerfall der Quasikristalle in kristalline Phasen (Zr_2Ni (+), Zr_2Cu ($), und Zr-Ti (&). Die Phasenübergangstemperaturen der Bildung der Quasikristalle ($T_x(QC)$) und deren Zerfall ($T_x(ZN)$) sind mittels Pfeilen markiert. Die verschiedenen Farben kennzeichnen die Intensität der Bragg-Reflexe (siehe Inset).*

Die Abbildung zeigt zu Beginn das Streubild einer amorphen Phase mit einem diffusen Beugungsmaximum bei einem Streuwinkel von 2-Θ= 36,7°. Bei einer Temperatur von 585 K (T_x(QC)) spaltet sich das diffuse Beugungsmaximum in die beiden Bragg-Reflexe höchster Intensität der quasikristallinen Phase (bei 2-Θ= 35,5° und 2-Θ= 37,4°) auf. Mit weiter zunehmender Temperatur bis zu 667 K (T_x(ZN)), d.h. der Zerfallstemperatur der Quasikristalle, bleiben diese Reflexe in ihrer Lage konstant, nehmen aber kontinuierlich in ihrer Intensität zu und zugleich nimmt ihre Halbwertsbreite ab.

Der Zerfall der Quasikristalle verläuft in ähnlicher Weise wie ihre Bildung innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches. Die Reflexe der quasikristallinen Phase nehmen zunächst sehr stark in ihrer Intensität ab und verschieben sich in ihrer Lage leicht zu größeren Streuwinkeln, d.h. möglicherweise zeigen die Quasikristalle eine Veränderung ihrer Struktur.

Gleichzeitig mit diesem Zerfall der aus dem Glas gebildeten primären Quasikristalle, entstehen die Reflexe der Zr_2Ni-Phase (bei z.B. 2-Θ= 35,3° und 2-Θ= 44,4°, markiert als (+) in der Abbildung). Die Bildung der Zr_2Ni-Phase folgt somit direkt dem Zerfall der Quasikristalle.

Bei weiter zunehmender Temperatur bildet sich dann Zr_2Cu ($) und etwas verzögert auch die Zr-Ti-Phase (&). Die Intensitäten der Reflexe beider Phasen erreichen jedoch erst bei einer Temperatur von ca. 780 K ihre maximalen Intensitäten, d.h. das Wachstum dieser beiden Phasen ist, entsprechend dem damit verbundenen breiten Wärmeereignis WE_{ZC} in Abbildung 7.7, gegenüber der raschen Bildung von Zr_2Ni sehr stark verlangsamt. Das bei einer Temperatur von 773 K erhaltene Diffraktogramm entspricht sowohl in den Lagen der vorhandenen Reflexe als auch deren Intensität dem Diffraktogramm des Zustands (*III*) in Abbildung 7.11.

Diese In-Situ Untersuchung zeigt damit deutlich, daß zum einen die Bildung der Quasikristalle aus der amorphen Phase von V4-0 innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches von ca. 10 K stattfindet und zum anderen, daß anschließend über einen Temperaturbereich von ca. 75 K, d.h. bis zum Zerfall der Quasikristalle, lediglich eine Kornvergröberung stattfindet, Diese Kornvergröberung ist dabei nicht von

einer Veränderung der quasikristallinen Struktur, bzw. der Quasigitterkonstante begleitet. Zudem zeigt sich hier deutlicher die schon zuvor geäußerte Vermutung, daß sich die aus der amorphen Phase gebildeten Quasikristalle in eine weitere quasikristalline Phase mit einer veränderten Quasigitterkonstante umwandeln.

7.6 Resumé

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchung zeigen, daß durch ein Weglassen von Be aus der Zusammensetzung von V4 eine Legierung V4-0 erhalten wird, welche zum einen eine geringe Glasbildungsfähigkeit aufweist und zum anderen sowohl aus der Schmelze als auch aus dem Glas in einem polymorphen Mechanismus ein einphasiges quasikristallines Gefüge bildet. Die aus dem Glas gebildeten Quasikristalle weisen dabei kleine Korngrößen von ca. 5-15 nm auf, während die aus der Schmelze gebildeten Quasikristalle Größen von bis ca. 90 nm erreichen.
Die Bildung der Quasikristalle während der Erstarrung der Schmelze ist dabei auf einen kleinen Bereich der Abkühlrate von $dT/dt \approx 4\text{-}8*10^6$ K/s begrenzt. Bei demgegenüber größeren Abschreckraten bildet sich die amorphe Phase und bei kleineren Abschreckraten bilden sich kristalline Phasen. Zudem wurde gezeigt, daß auch die Struktur der amorphen Phase nicht eindeutig ist, sondern direkt von der Abschreckrate, d.h. von der thermischen Geschichte abhängt.

Kapitel 8

Die Rolle von Be bei Glasbildung, Struktur und Kristallisation des Glases

In diesem Kapitel wird nun mit der Legierungsreihe V4-X eine Verbindung von der in vorigem Kapitel 7 vorgestellten quasikristallbildenden Legierung V4-0 zu dem Massivglasbildner V4 hergestellt. Die Zusammensetzungen der einzelnen untersuchten Legierungen von V4-X ergeben sich zu $(Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{13,8}Cu_{10,3})_{1-X}Be_X$, wobei der Be-Gehalt X von X= 0 at-% bis zu X= 35 at-% variiert wurde. Unterstützend wird eine Legierungsreihe V1-X der systematischen Zusammensetzung $(Zr_{52,9}Ti_{18,1}Ni_{12,9}Cu_{16,1})_{1-X}Be_X$ herangezogen, welche die Legierung V1-0 mit dem Massivglas V1 verbindet.
Tabelle 8.1 gibt die Zusammensetzungen der hier untersuchten Legierungen der Reihen V4-X und V1-X und die im weiteren für diese Legierungen verwendeten Bezeichnungen wieder. Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen dienen insbesondere einer Beschreibung der Rolle des Be bei der Glasbildung, der Stabilität bzw. des Kristallisationsverhaltens der Gläser, und der Auswirkung von Be auf die Struktur der Gläser.

Bez.	Zr	Ti	Ni	Cu	Be
V4-0	64,5	11,4	13,8	10,3	0
V4-5	61,3	10,8	13,1	9,8	5
V4-10	58,1	10,2	12,4	9,3	10
V4-15	54,8	9,7	11,7	8,8	15
V4-20	51,6	9,1	11,0	8,3	20
V4-25	48,4	8,5	10,3	7,8	25
V4	46,8	8,2	10	7,5	27,5
V4-35	41,9	7,4	9,0	6,7	35
V1-0	52,9	18,1	12,9	16,1	0
V1-5	50,3	17,2	12,2	15,3	5
V1-10	47,6	16,3	11,6	14,5	10
V1-15	45,0	15,4	11,0	13,6	15
V1-20	42,3	14,5	10,3	12,9	20
V1	41,0	14,0	10,0	12,5	22,5
V1-25	39,7	13,6	9,6	12,1	25,0
V1-30	37,0	12,7	9,0	11,3	30,0

Tabelle 8.1: *Zusammensetzungen (in at.-%) von Legierungen der Reihen V4-X und V1-X auf Basis von V4, bzw. V1 mit systematisch variiertem Be-Gehalt (X).*

8.1 Glasbildungsfähigkeit

Die Glasbildungsfähigkeit wird im Folgenden in einfacher Weise über die Mikrostruktur der Legierungen einerseits nach Abschrecken der Schmelze im Levitationsofen (Herstellungszustand „Ingot“) und andererseits nach Rascherstarrung der Schmelze mittels des „Splat-Quenching“ Verfahrens (Zustand „Splat“-Folie) beschrieben. Abbildung 8.1 zeigt beispielhafte Diffraktogramme von Proben der Legierungen V4-35, V4-25, V4-20 und V4-15 im Herstellungszustand „Ingot“.
Das Diffraktogramm der Legierung V4-35 zeigt neben dem diffusen Streubeitrag einer amorphen Phase auch Bragg-Reflexe der kristallinen Phasen Be_2Zr (markiert als (o)) und von Zr_2Cu ($). Letztere ist jedoch nur in kleinen Anteilen in der Mikrostruktur enthalten. Die Legierung V4 weist nach [3] eine kritische Abkühlrate von R_c= 28 K/s auf und wird als „Ingot“ im amorphen

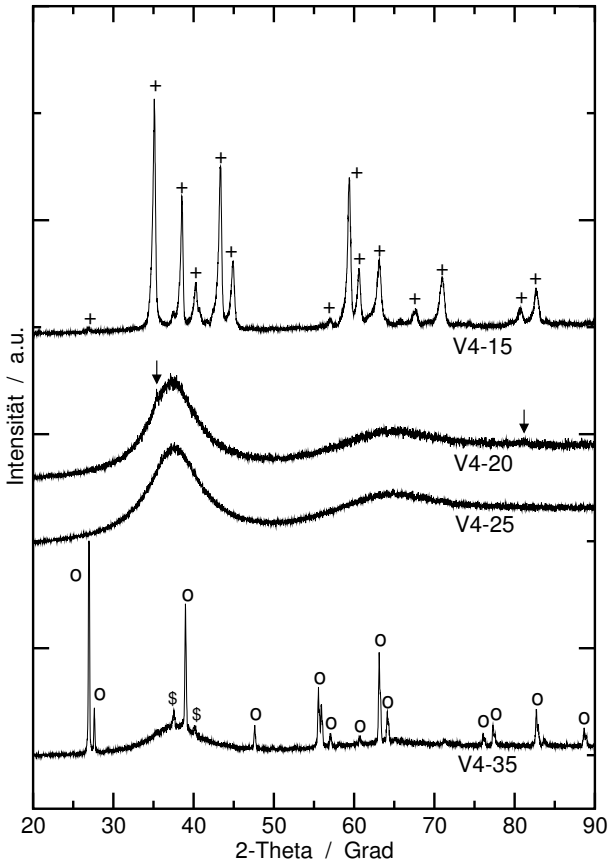

Abbildung 8.1: *Röntgenbeugungsdiagramme von Proben der Legierungsreihe V4-X im Herstellungszustand „Ingot". Die Diffraktogramme der Legierungen V4-20 und V4-25 sind vergrößert dargestellt. Bragg-Reflexe kristalliner Phasen sind gekennzeichnet mit: (+): Zr_2Ni, ($): Zr_2Cu und 0: Be_2Zr.*

Zustand erhalten (siehe auch Kapitel 4). Vereinzelt wurden jedoch Kristalle von Be_2Zr mit Größen von bis zu 10 µm in der amorphen Phase von V4 gefunden [133, 134]. Der Gesamtanteil dieser Kristalle ist jedoch gering und konnte mittels XRD nicht detektiert werden. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten „Ingots" sind dagegen vollkommen amorph, d.h. es konnten mittels der Lichtmikroskopie und im SEM keine Be_2Zr-Primärkristalle nachgewiesen werden.

Das Diffraktogramm von V4-25 zeigt ausschließlich diffuse Streubeiträge einer amorphen Phase, welche zudem frei ist von Be_2Zr-Primärkristallen. V4-25 ist also ebenfalls eine guter Glasbildner

Während des Abschreckens der Schmelze von V4-20 entstehen dagegen schon kristalline Phasen. Im entsprechenden Diffraktogramm sind den diffusen Maxima der amorphen Phase scharfe Bragg-Reflexe geringer Intensität überlagert (z.B. bei 2-Θ= 35,4°). Eine eindeutige Zuordnung dieser Reflexe zu einer kristallinen oder quasikristallinen Phase kann aufgrund ihrer geringen Anteils in V4-20 mittels des Diffraktogramms nicht gegeben werden. Im Lichtmikroskop sind diese Kristalle jedoch sichtbar (Abbildung nicht gezeigt); sie weisen Größen von mehreren µm auf und sind im gesamten Volumen verteilt. Die Kristalle besitzen dabei eine ähnliche dendritische Struktur, wie sie auch in einer Legierung V12 im Zustand „Ingot" für Kristalle einer Zr_2Ni-Phase gefunden wurden (siehe Abbildung A.1 und A.2 im Anhang). Die GFA von V4-20 ist damit gegenüber V4-25 erniedrigt und möglicherweise durch die Bildung einer Zr_2Ni-Phase begrenzt.

Die Legierungen mit einem Be-Gehalt von weniger als 20 at-% weisen im Vergleich zu den Legierungen V4, V4-25 und V4-20 eine stark verringerte GFA auf. Die Diffraktogramme dieser Legierungen zeigen ausschließlich Bragg-Reflexe von kristallinen Phasen, ein amorpher Streubeitrag ist hier nicht mehr enthalten. In V4-15, V4-10 und V4-5 bildet sich während der Erstarrung zu sehr großen Anteilen eine Zr_2Ni-Phase (siehe V4-15 in Abbildung 8.1). In „Ingots" der Legierung V4-0 zeigt sich das in Kapitel 7.1 beschriebene Phasengemisch aus der Zr_2Ni-, der Zr_2Cu und der Zr-Ti Phase.

Die Legierung V1 weist mit einer kritischen Abkühlrate R_c= 1 K/s [135, 3] gegenüber V4 eine erhöhte GFA auf. Auch die Legierungen der Reihe V1-X sind, im direkten Vergleich mit Gläsern der Reihe V4-X mit gleichen Be-Gehalten, jeweils bessere Glasbildner. Vollkommen amorphe Ingots werden in V1-X für Be-Gehalte von 15 at-% bis 30 at-% erhalten (Diffraktogramme nicht gezeigt). Bei Be-Gehalten von 10 at-% und weniger werden dagegen ausschließlich vollkommen kristalline „Ingots" erhalten. Deren Mikrostruktur besteht aus einer Zr_2Cu, einer Zr_2Ni und einer C-14-Laves Phase, wobei die Zr_2Cu-Phase jeweils in großen Anteilen enthalten ist.

Mittels Rascherstarrung (Herstellungszustand „Splat") können auch diejenigen Legierungen von V4-X und von V1-X amorph hergestellt werden, welche als

„Ingots“ kristalline Bestandteile aufwiesen. Für V4-0, V4-5 und V1-0 werden amorphe „Splat“-Folien bis zu Dicke von ca. 50 µm erhalten, wohingegen für V4-10, V4-15 und V4-35, bzw. V1-5 und V1-10 auch „Splat“-Folien mit Dicken von ca. 150µm vollkommen amorph sind. Bereits relativ geringe Gehalte von Be führen also zu einer signifikanten Erhöhung der Glasbildungsfähigkeit.
Innerhalb der Reihen V1-X und V4-X ergibt sich nach Gleichung 3.1 für die kritische Abkühlrate R_c ein Bereich von $R_c \approx 2*10^6$ K/s für V1-0 und V4-0 bis zu R_c= 1 K/s für V1 (nach [4, 3]), bzw. R_c= 28 K/min für V4 (nach [3]). Ein Zulegieren von Be zu V4-0 und V1-0 bewirkt also eine Erniedrigung der kritischen Abkühlrate innerhalb der Legierungsreihen um bis zu ca. 6, bzw. 5 Größenordnungen.

Für die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen der Struktur und des Kristallisationsverhaltens der Gläser beider Reihen, wurden für die Legierungen V4-25 und V4, sowie für V1-15 bis V1-30 das Probenmaterial jeweils den „Ingots“ entnommen. Für die weiteren Legierungen wurden dagegen „Splat“-Folien mit Dicken von jeweils ca. 40-50 µm verwendet. Eine vergleichende Untersuchungen für V4-20 zeigte für beide Herstellungsarten, abgesehen von Bragg-Reflexen geringer Intensität im „Ingot“, ein identisches Diffraktogramm auf. Die Thermogramme sind in beiden Fällen ebenfalls gleich. Daher werden im Weiteren beide Herstellungsarten nicht unterschieden und gleichgestellt.

8.2 Einfluß von Be auf die Struktur der Gläser

Abbildung 8.2 zeigt in einer Auftragung über dem Streuvektor Q[1] die Diffraktogramme der Gläser der Reihe V4-X mit einem Be-Gehalt von X= 0 at-% bis X= 35 at-%. Es ergeben sich systematische Abhängigkeiten des Streuverhaltens der Gläser, die in direkter Abhängigkeit zum Be-Gehalt stehen.
Der sichtbarste Einfluß besteht für das erste diffuse Beugungsmaximum Q_0. Ausgehend von der Be-freien Zusammensetzung V4-0 verschiebt sich die Lage der maximalen Intensität Q_0^{max} mit zunehmendem

[1] In dieser Arbeit definiert als: $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\Theta$

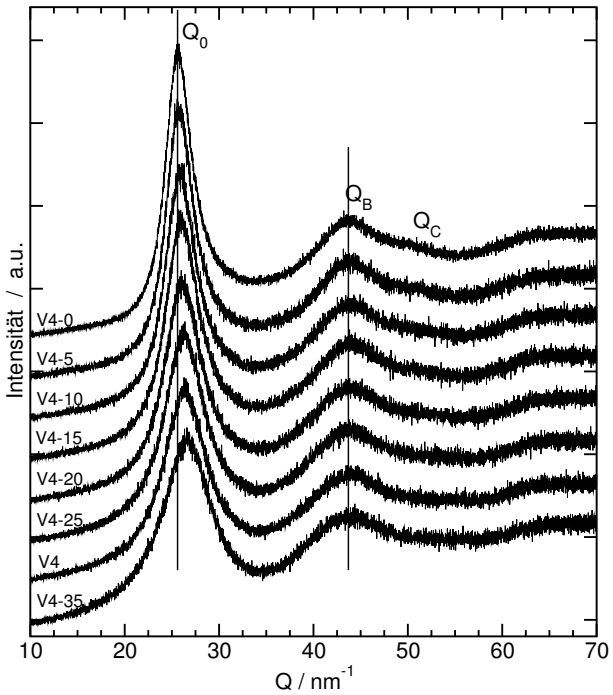

Abbildung 8.2: *Röntgenbeugungsdiagramme von Gläsern der Reihe V4-X. Die vertikalen Linien geben die Lagen der absoluten Maxima für das erste Beugungsmaximum Q_0^{max}, bzw. das zweite Beugungsmaximum Q_B^{max} des Glases V4-0 an.*

Be-Gehalt zu größeren Werten von Q, wobei dessen maximale Intensität abnimmt und sich die Halbwertsbreite des Maximums vergrößert. Für V4-0 wird über die integrale Breite des ersten Maximums eine Kohärenzlänge der amorphen Phase von l_K= 2,5 nm und für V4-35 von l_K= 1,0 nm erhalten, Be führt demnach, wie schon in Kapitel 7.2 angemerkt, innerhalb der Legierungsreihe zu einer Abnahme des Ordnungsgrades im Glas.
Die Auswirkungen von Be auf das zweite Beugungsmaximum sind demgegenüber geringer. Eine genauere Analyse zeigt jedoch, daß auch für dieses die Lage der maximalen Intensität vom Be-Gehalt abhängig ist. Bis zu einem Be-Gehalt von 15 at-% ergibt sich eine leichte Verschiebung von Q_B^{max} zu größeren Werten von Q. Bei höheren Be-Gehalten verschiebt sich dieses jedoch wieder zu kleineren Werten von Q. Zudem zeigt auch Q_B eine kontinuierliche Verbreiterung des Maximums mit größer werdendem Be-Gehalt.
Auch im Bereich von Q= 50 bis 60 nm^{-1} ergeben

sich Änderungen der Streukurven. Während für V4-0 bei $Q \approx 55$ nm^{-1} ein lokales Minimum zu erkennen ist, kann dieses Minimum für höhere Be-Gehalte nicht mehr im Diffraktogramm gefunden werden. Möglicherweise zeigt das im Diffraktogramm von V4-0, bzw. V4-5 ansatzweise erkennbare dritte Beugungsmaximum Q_C eine Verschiebung zu größeren Streuvektoren, so daß das Minimum zunehmend verdeckt wird.
Qualitativ gleiche Abhängigkeiten vom Be-Gehalt zeigen sich auch in den Gläsern der Legierungsreihe V1-X (siehe Abbildung 8.3), d.h. auch hier verschiebt sich die Lage der maximalen Intensität insbesondere des ersten Beugungsmaximums zu größeren Werten von Q und die Halbwertsbreite der Maxima nimmt kontinuierlich zu. Es ergibt sich in V1-X eine Abnahme in der Kohärenzlänge von l_K= 2,1 nm für V1-0 bis auf l_K= 1,2 nm für V1-30.

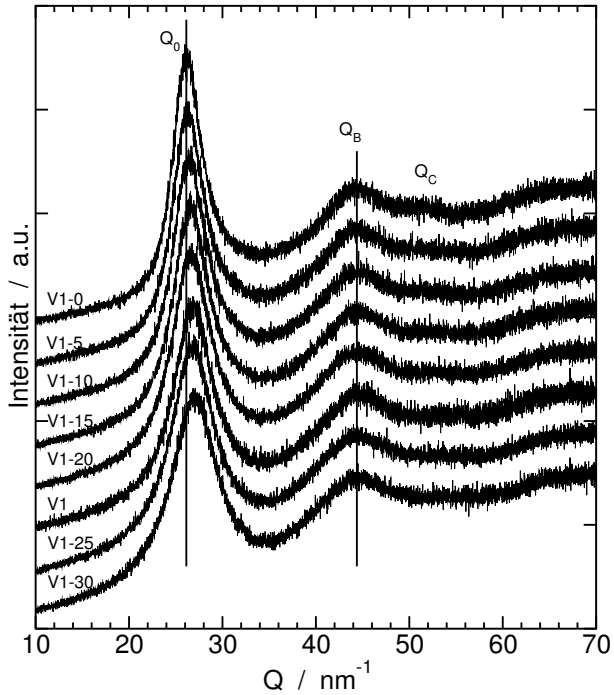

Abbildung 8.3: *Röntgenbeugungsdiagramme von Gläsern der Reihe V1-X. Die vertikalen Linien geben die Lagen der absoluten Maxima für das erste Beugungsmaximum Q_0^{max}, bzw. das zweite Beugungsmaximum Q_B^{max} des Glases V1-0 an.*

Schon diese einfache Betrachtung belegt, daß Be weitreichende Auswirkungen auf die Struktur der Gläser beider Legierungsreihen hat. Zunehmende Be-Gehalte führen insbesondere zu einer Abnahme des Ordnungsgrades in den amorphen Phase und zu einer charakteristischen Verschiebung des ersten diffusen Beugungsmaximums.

8.3 Kalorimetrische Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens der Gläser der Reihe V4-X

In Abbildung 8.4 sind Wärmeflußdiagramme von Gläsern der Legierungsreihe V4-X bei einer Heizrate von 4 K/min dargestellt. Es ist klar ersichtlich, daß der Gehalt an Be einen wesentlichen Einfluß auf das allgemeine Kristallisationsverhalten und insbesondere auf die über den Wert von ΔT= T_x-T_g beschriebene thermische Stabilität des Glases hat.

8.3.1 Einfluß auf T_g

Im Glas V4-0 kann, wie in Kapitel 7.3.1 gezeigt, bei einer Heizrate von 4 K/min kein endothermer Glasübergang der amorphen Phase bei T_g festgestellt werden. Es bildet sich hier stattdessen direkt mit einer exothermen Wärmefreisetzung WE_{QC} eine quasikristalline Phase. In gleicher Weise ist bei 4 K/min im Glas V4-5 der Glasübergang von einer exothermen Wärmefreisetzung überlagert.
Bei einer Erhöhung der Heizrate auf bis zu 40 K/min zeigt sich jedoch, wie in V4-0, auch in V4-5 ein beginnender Glasübergang (Abbildung nicht gezeigt).
Eine Bestimmung der Lage von T_g ist bei einer Heizrate von 4 K/min in der Reihe V4-X erst für Be-Gehalte von mindestens 10 at-% möglich (siehe Abbildung 8.4). Der Glasübergang verschiebt sich hierbei mit zunehmendem Be-Gehalt der Gläser annähernd linear zu höheren Temperaturen von T_g= 575K für V4-10 bis zu einem maximalen Wert von T_g= 624K (für V4-35).

8.3.2 Einfluß von Be auf die Kristallisation

Die Gläser der Reihe V4-X zeigen in ihren Thermogrammen bis zu einem Be-Gehalt von X= 15 at-% ein zu V4-0 sehr ähnliches Kristallisationsverhalten

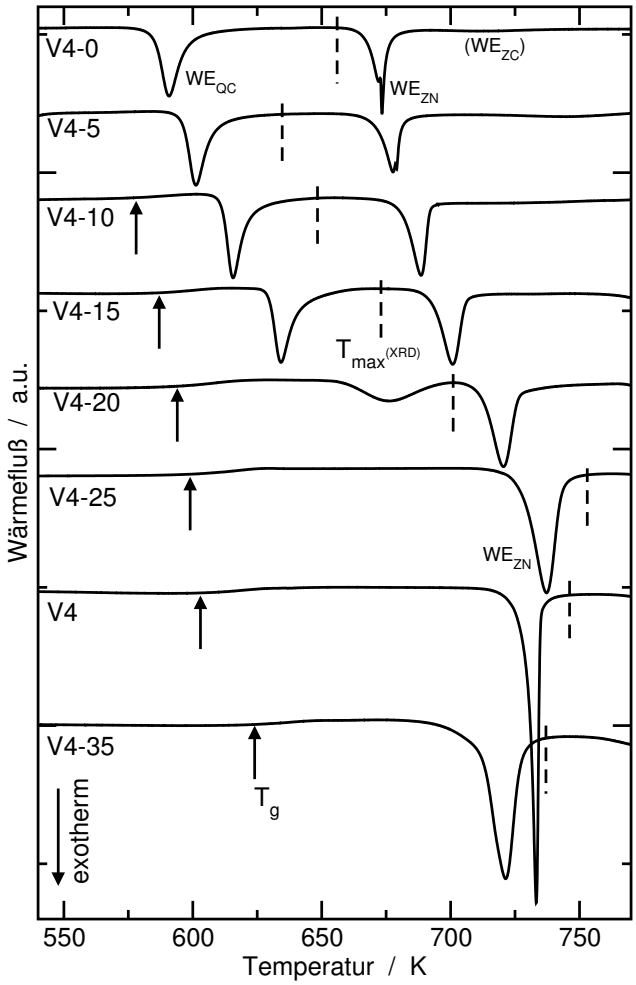

Abbildung 8.4: *Wärmeflußdiagramme von Gläsern der Legierungsreihe V4-X bei einer Heizrate von 4 K/min. Die vertikalen gestrichelten Linien markieren Maximaltemperaturen T_{max}, bis zu denen Proben der Gläser für eine Charakterisierung der mit dem jeweils ersten Wärmeereignis gebildeten Phasen aufgeheizt wurden (siehe Kapitel 8.4). Die Werte von T_g sind jeweils durch Pfeile angegeben. Die im Thermogramm von V4-0 erkennbaren exothermen Wärmeereignisse sind als WE_{QC}, WE_{ZN} und WE_{ZC} gekennzeichnet. Mit WE_{QC} wird eine quasikristalline Phase gebildet, mit WE_{ZN} bis zu einem Be-Gehalt von 27,5% (V4) zu großen Teilen eine Zr_2Ni-Phase. Mit WE_{ZC} in V4-0 ist insbesondere eine Bildung einer Zr_2Cu-Phase verbunden.*

auf, d.h. die exothermen Wärmeereignisse WE_{QC} und WE_{ZN} weisen jeweils eine fast gleiche Form und zudem ähnliche Wärmeinhalte auf ($\Delta H \approx$ -38 J/g für WE_{QC} und $\Delta H \approx$ -23 J/g für WE_{ZN}). Der Beginn der WE verschiebt sich, in ähnlicher Weise wie T_g, mit zunehmendem Be-Gehalt zu höheren Temperaturen (siehe Abbildung 8.4).

Das Thermogramm des Glases V4-20 bei 4 K/min unterscheidet sich dagegen in seinem Verlauf von den Thermogrammen der Gläser mit geringeren Be-Gehalten. Das erste exotherme Wärmeereignis WE_{QC} findet nun im direkten Vergleich zu V4-15 bei einer deutlich höheren Temperatur T_x= 658 K statt. Auch zeigt die Form von WE_{QC} nun einen symmetrischen Verlauf, bei einem zudem verringerten Wärmeinhalt von $\Delta H \approx$ -24 J/g. Dies deutet direkt auf einen Wechsel des Bildungmechanismus der primären Phase bei einer Erhöhung des Be-Gehaltes von 15 auf 20 at-% hin.

Bei einem Be-Gehalt von 25 at-% und darüber zeigen die Thermogramme nun ein stark verändertes Kristallisationsverhalten. Das dem WE_{ZN} vorgelagerte WE_{QC} bildet sich nicht mehr aus, so daß nun WE_{ZN} das erste exotherme Wärmeereignis darstellt. Für V4-25 erreicht der Beginn von WE_{ZN} bei T_x= 727 K seinen maximalen Wert innerhalb der Reihe und fällt mit weiter zunehmendem Be-Gehalt wieder bis auf T_x= 693 K für V4-35 ab.

In Tabelle 8.2 sind die aus den Thermogrammen ermittelten Glastemperaturen T_g sowie die Kristallisationstemperaturen T_x der jeweils ersten exothermen Wärmefreisetzung und die daraus resultierende thermische Stabilität ΔT gegenüber dem Be-Gehalt aufgelistet. Be führt hiernach insbesondere bei Gehalten von mehr als 20 at-% zu einer starken Erhöhung der thermischen Stabilität. Diese erreicht bei V4-25 mit ΔT= 128 K in der Reihe V4-X ihren maximalen Wert und fällt mit weiter zunehmendem Be-Gehalt wieder bis auf ΔT= 68 K für V4-35 ab.

Glas	T_g [K]	T_x [K]	ΔT [K]	T_{max} [K]
V4-0	-	585	-	658
V4-5	-	596	-	635
V4-10	575	611	36	648
V4-15	587	630	43	673
V4-20	594	658	64	701
V4-25	599	727	128	753
V4-27,5	603	725	122	745
V4-35	624	692	68	738

Tabelle 8.2: *Angabe von Glastemperatur (T_g), Kristallisationstemperatur (T_x) sowie der Differenz $\Delta T = T_x - T_g$ für Gläser von V4-X bei Aufheizen mit 4 K/min. Für XRD-Untersuchungen wurden Proben bis zu einer Maximaltemperature T_{max} mit 4 K/min aufgeheizt.*

Glas	d_0 [nm]	l_K [nm]	ν(QC)
V4-0	2,0380	18	1
V4-5	2,0356	13	1
V4-10	2,0334	19	0,8
V4-15	2,0303	37	0,6
V4-20	2,0280	60	0,3

Tabelle 8.3: *Quasigitterkonstanten d_0, Kohärenzlängen l_K und der abgeschätzte Volumenanteil ν(QC) der in den Gläsern V4-0, -5, -10, -15 und -20 bei Aufheizen mit 4 K/min bis zu T_{max} gebildeten quasikristallinen Phasen (siehe Abbildung 8.5).*

8.4 Kristallisationssequenz in Abhängigkeit vom Be-Gehalt

Im Folgenden wird zur Klärung der Ursache dieser starken Abhängigkeit der thermischen Stabilität der Gläser vom Be-Gehalt, das Kristallisationsverhalten der Gläser näher untersucht. Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei auf die sich in den Gläsern mit dem jeweils ersten exothermen Wärmeereignis bildenden Phasen, da dies direkt die Stabilität begrenzt. Es wird zunächst das Kristallisationsverhalten der Gläser mit einem Be-Gehalt von bis zu 20 at-% bei einem Aufheizen mit 4 K/min (Abschnitte 8.4.1 und 8.4.2), sowie das Kristallisationsverhalten bei erhöhten Heizraten von 20, bzw. 100 K/min (Abschnitt 8.4.3) dargestellt. Die Gläser V4-25, V4 und V4-35 werden in nachfolgendem Abschnitt 8.4.4 behandelt.

8.4.1 Direkte Bildung von Quasikristallen bei Be-Gehalten von bis zu 20 at-%

Die Kristallisation des Glases V4-0 bei einer Heizrate von 4 K/min gliedert sich, wie in Kapitel 7.3.1 dargelegt, in drei einzelne exotherme Wärmeereignisse WE_{QC}, WE_{ZN} und WE_{ZC} (siehe auch Abbildung 8.4). Wie in Kapitel 7.4 gezeigt wurde, ist mit WE_{QC} in V4-0 die polymorphe Bildung einer quasikristallinen Phase verbunden, wobei sich ein nanokristallines Gefüge ausbildet.

In Abbildung 8.5 sind Diffraktogramme der Gläser V4-0, -5, -10, -15 und -20 nach Aufheizen mit 4 K/min bis zu den in Abbildung 8.4 markierten Maximaltemperaturen T_{max} und anschließendem Abkühlen mit 200 K/min bis auf Raumtemperatur dargestellt. Die einzelnen Werte von T_{max} wurden dabei derart gewählt, daß die sich jeweils mit WE_{QC} bildenden Phasen in den Proben enthalten sind.

Die Diffraktogramme belegen, daß auch in den Be-haltigen Gläsern mit dem ersten Wärmeereignis (WE_{QC}) eine quasikristalline Phase gebildet wird. Die Bragg-Reflexe der Quasikristalle zeigen jedoch mit zunehmendem Be-Gehalt einerseits eine Verschiebung zu größeren Streuwinkeln und andererseits eine Abnahme der Halbwertsbreiten. Die sich hieraus ergebenden Werte der Quasigitterkonstante d_0 (Indizierung nach [122]) und der Kohärenzlänge l_K sind in Tabelle 8.3 zusammengefaßt.[2] Ein Zulegieren von Be zu V4-0 hat demnach eine veränderte Struktur der gebildeten Quasikristalle und eine Zunahme der Kristallgrößen zur Folge.

Das Diffraktogramm von V4-20 in Abbildung 8.5

[2] Der gegenüber V4-5 erhöhte Wert von l_K in V4-0 ist darauf zurückzuführen, daß V4-0 zu einer höheren Temperatur T_{max} aufgeheizt wurde als V4-0 (siehe Abbildung 8.4).

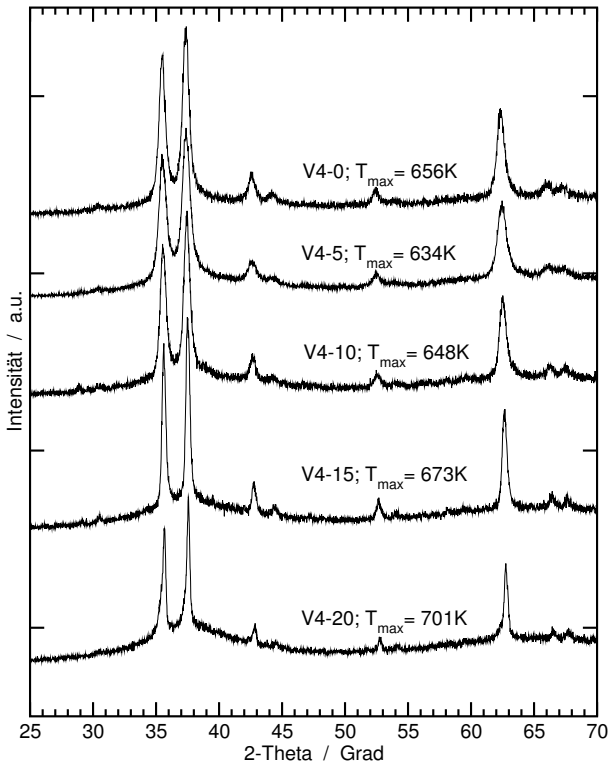

Abbildung 8.5: *Röntgenbeugungsdiagramme von Gläsern der Legierungsreihe V4-X nach Aufheizen mit einer Heizrate von 4 K/min bis zu den angegebenen Temperaturen T_{max} (siehe auch Abbildung 8.4).*

zeigt zudem, daß hier neben den Bragg-Reflexen der Quasikristalle auch ein amorpher Streubeitrag enthalten ist, wohingegen in V4-0 ein vollständig quasikristallines Gefüge erhalten wurde. Unter der Annahme, daß sich die Zusammensetzung der Quasikristalle in Abhängigkeit vom Be-Gehalt des Glases nur wenig ändert und unter Vernachlässigung der veränderten Zusammensetzung der verbleibenden amorphen Phase, kann der Volumenanteil ν(QC) der quasikristallinen Phase näherungsweise über einen Vergleich der integralen Intensität der Bragg-Reflexe erhalten werden. Die bestimmten Werte von ν(QC), als die jeweiligen Mittelwerte der drei Bragg-Reflexe höchster Intensität der Quasikristalle untereinander, sind ebenfalls in Tabelle 8.3 angegeben. In V4-5 liegt dieser einfachen Betrachtung nach, wie in V4-0 ein vollständig quasikristallines Gefüge vor, während sich ab einem Be Gehalt von 10% ein starke Abnahme bis auf Werte von ν(QC)= 0,3 in V4-20 ergibt.

8.4.2 Charakterisierung der Phasenumwandlungen mittels In-Situ XRD

Ein detaillierterer Einblick in das Umwandlungsverhalten der Gläser der Legierungsreihe V4-X ist wiederum über In-Situ Untersuchungen mittels der Röntgendiffraktometrie möglich. Im Vordergrund der nun vorgestellten Untersuchungen steht der im vorigen Abschnitt erwähnte Wechsel des Bildungsmechanismus der Quasikristalle in der Legierungsreihe V4-X zwischen Be-Gehalten von 15 und 20 at-%. In den Abbildungen 8.6 und 8.7 sind XRD-Verlaufsdiagramme der Kristallisation von V4-10, bzw. von V4-20 während des Aufheizens mit 4 K/min wiedergegeben.

Das Bild der Phasenumwandlungen in V4-10 (siehe Abbildung 8.6) ist dem in Abbildung 7.13 dargestellten Bild der Umwandlung der amorphen Phase von V4-0 sehr ähnlich. Zu Beginn zeigt sich wiederum das Streubild einer amorphen Phase. Bei einer Temperatur von ca. 611 K (T_x(QC)) findet auch hier die Bildung der quasikristallinen Phase innerhalb eines engen Temperaturbereiches statt, d.h. die Bragg-Reflexe der Quasikristalle erscheinen und ihre Intensität nimmt stark zu, während der diffuse Streubeitrag der amorphen Phase entsprechend abnimmt. Anschließend zeigen die Reflexe dann wieder eine kontinuierliche Abnahme ihrer Halbwertsbreiten, wobei die Lagen der Reflexe konstant bleiben.
Der Zerfall der Quasikristalle, welcher hier bei einer Temperatur von ca. 680 K (T_x(ZN)) beginnt, verläuft in ähnlicher Weise, wie er zuvor in Kapitel 7.5 für die Quasikristalle in V4-0 beobachtet wurde. Die Intensität der Reflexe der Quasikristalle nimmt stark ab und die Reflexe der Zr_2Ni-Phase erscheinen erst nach dieser Abnahme. Die Zr_2Ni-Phase ist daraufhin stabil bis zu einer Temperatur von ca. 780 K. Bei dieser Temperatur finden weitere Phasenumwandlungen statt, die an dieser Stelle jedoch nicht weiter betrachtet werden sollen.
Die Umwandlung des Glases, bzw. die Bildung der Quasikristalle und deren Zerfall in V4-20 (siehe Abbildung 8.7) unterscheidet sich deutlich von dem

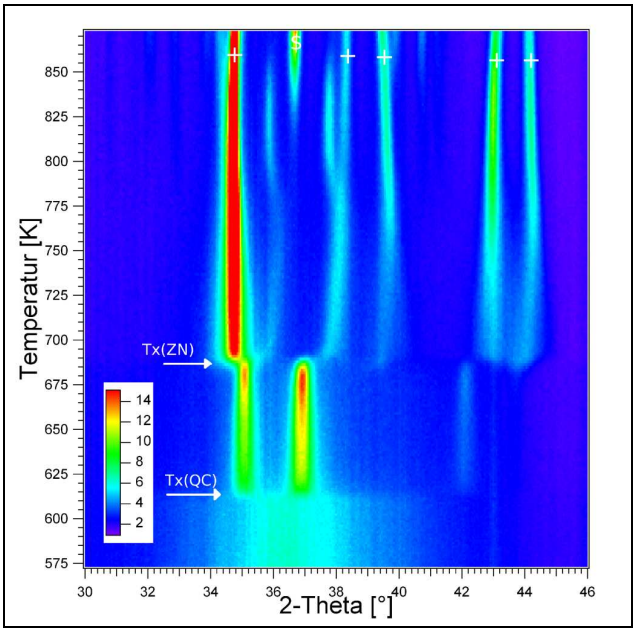

Abbildung 8.6: *In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm von V4-10 bei Aufheizen der amorphen Phase mit 4 K/min. Markante Bragg-Reflexe kristalliner Phasen sind markiert als (+): Zr_2Ni und ($): Zr_2Cu. Die Phasenübergangstemperaturen der Bildung der Quasikristalle (T_x(QC)) und deren Zerfall (T_x(ZN)) sind mittels Pfeilen markiert. Die verschiedenen Farben kennzeichnen die Intensität der Bragg-Reflexe (siehe Inset).*

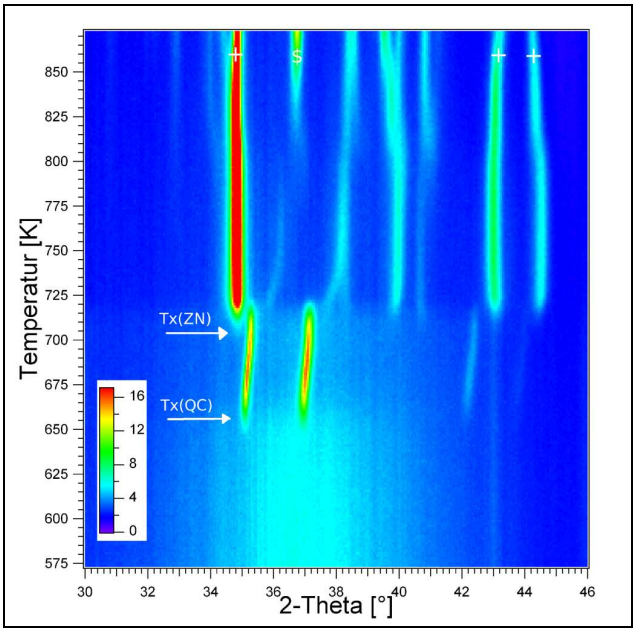

Abbildung 8.7: *In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm von V4-20 bei Aufheizen der amorphen Phase mit 4 K/min. Markante Bragg-Reflexe kristalliner Phasen sind markiert als (+): Zr_2Ni und ($): Zr_2Cu. Die Phasenübergangstemperaturen der Bildung der Quasikristalle (T_x(QC)) und deren Zerfall (T_x(ZN)) sind mittels Pfeilen markiert. Die verschiedenen Farben kennzeichnen die Intensität der Bragg-Reflexe (siehe Inset).*

für V4-10 und V4-0 aufgezeigten Verhalten. Die Bildung der Quasikristalle direkt aus der amorphen Phase wird aber auch hier beobachtet.

Entsprechend dem breiten exothermen Wärmeereignis WE_{QC} in Abbildung 8.4 nehmen in V4-20 die Intensitäten der Bragg-Reflexe der Quasikristalle ab einer Temperatur von ca. 658 K (T_x(QC)) zunächst nur langsam zu. Bei T≈ 680 K erreichen sie schließlich ihre maximale Intensität und nehmen daraufhin wieder kontinuierlich ab, bis sie bei T≈ 720 K nicht mehr nachgewiesen werden können. Im Gegensatz zu den Bragg-Reflexen der Quasikristalle in V4-10 und V4-0 sind die Lagen der Bragg-Reflexe in V4-20 während der Bildung und des Wachstums der Quasikristalle nicht konstant. Mit zunehmender Temperatur verschieben sie sich vielmehr zu größeren Streuwinkeln, d.h. die Quasikristalle unterliegen hier während des Aufheizens strukturellen Veränderungen, welche zu veränderten Quasigitterkonstanten führen.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zur Kristallisation von V4-10 zeigt sich in der Art der Umwandlung der Quasikristalle in die Zr_2Ni-Phase. Bragg-Reflexe der Zr_2Ni-Phase können erstmals bei einer Temperatur von ca. 705 K nachgewiesen werden, wo die Quasikristalle noch vorhanden sind. Das weitere Wachstum der Zr_2Ni-Phase ist hier begleitet von einer weiteren starken Abnahme des amorphen Streubeitrages sowie der Reflexe der Quasikristalle. Die Quasikristalle und die Zr_2Ni-Phase liegen hier jedoch, im Gegensatz zu V4-10, über einen Temperaturbereich von ca. 10 K nebeneinander als Bestandteile der Mikrostruktur vor.

Die Untersuchungen mittels der In-Situ Röntgendiffraktometrie belegen damit eindeutig, daß Be auf die Bildung der Quasikristalle in der Legierungsreihe

V4-X einen entscheidenden Einfluß hat. Insbesondere kann der in Abschnitt 8.3.2 vermutete Wechsel des Bildungsmechanismus der Quasikristalle bei Be-Gehalten zwischen 15 und 20 Prozent jetzt direkt gezeigt werden.

8.4.3 Einfluß der Aufheizrate auf die Bildung von Quasikristallen

Der in vorigem Abschnitt gezeigte Wechsel des Bildungsmechanismus der Quasikristalle in V4-X Legierungen zwischen X= 15 at-% und X= 20 at-% wird noch deutlicher bei einer Betrachtung des Kristallisationsverhaltens der Gläser V4-15 und V4-20 bei einer erhöhten Aufheizrate.
Ein Wärmeflußdiagramm des Glases V4-15 bei Aufheizen mit 100 K/min ((*a*) in Abbildung 8.8) zeigt wie bei 4 K/min ein dem WE_{ZN} vorgelagertes WE_{QC}. Bedingt durch die hohe Aufheizrate finden beide Wärmeereignisse im Vergleich zu 4 K/min bei höheren Temperaturen statt.

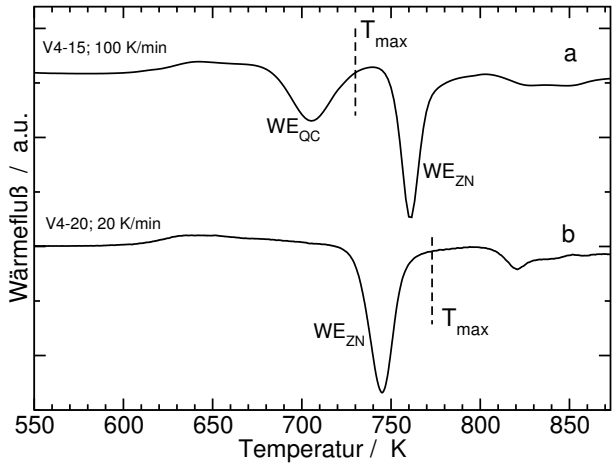

Abbildung 8.8: *Wärmeflußdiagramme von V4-15 bzw. V4-20 bei Aufheizen aus dem Glaszustand mit 100 K/min, bzw. 20 K/min (vergleiche Abbildung 8.4).*

.

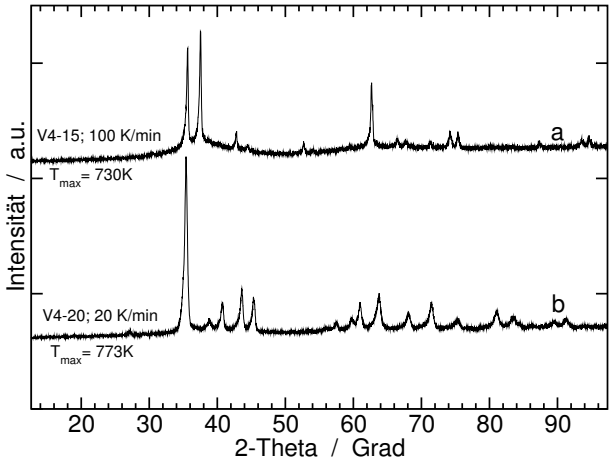

Abbildung 8.9: *Röntgenbeugungsdiagramme von V4-15 und V4-20 mit Heizraten von 100 K/min, bzw. 20 K/min bis zu den in Abbildung 8.8 angegebenen Temperaturen T_{max}.*

Abbildung 8.9 (*a*) zeigt ein Diffraktogramm von V4-15 nach einem Aufheizen aus dem Glas mit 100 K/min bis zu einer Temperatur von T_{max}= 730 K, wobei hier wieder WE_{QC} nahezu vollständig abgelaufen ist (siehe Abbildung 8.8). Die vorhandenen Bragg-Reflexe können einer quasikristallinen Phase mit d_0= 2,033 nm zugeordnet werden, wie sie auch bei 4 K/min erhalten wurde.
Dagegen unterscheidet sich ein Wärmeflußdiagramm von V4-20 bei einer Heizrate von 20 K/min ((*b*) in Abbildung 8.8) weitreichender von dem bei 4 K/min (siehe Abbildung 8.5). Hier wird nun ein dem WE_{ZN} vorgelagertes WE_{QC} nicht mehr gefunden.
Das Diffraktogramm (b) in Abbildung 8.9 charakterisiert die Phasen von V4-20 nach dem Aufheizen des Glases mit 20 K/min bis zu T_{max}= 773 K. Sämtliche hier auftretenden Bragg-Reflexe können einer Zr_2Ni-Phase zugeordnet werden.
Diese Untersuchungen zeigen somit, daß die Bildung der Quasikristalle in V4-20 schon durch eine leichte Erhöhung der Heizrate auf 20 K/min unterdrückt wird. Für V4-15 kann dagegen auch bei einer höheren Heizrate von 100 K/min die Quasikristallbildung nicht unterbunden werden. Offenbar ist in V4-20 durch den hohen Be-Gehalt die Bildung von Quasikristallen ein zeitaufwändigerer Prozeß als in Gläsern von V4-X mit Be-Gehalten von 15 at-% und darunter.

8.4.4 Direkte Bildung von kristallinen Phasen bei Be-Gehalten von 25 at-% bis 35 at-%

Die erschwerte Bildung der Quasikristalle setzt sich bei weiter erhöhten Be-Gehalten in der Kristallisation der Gläser V4-25, V4 und V4-35 fort. Die Wärmeflußdiagramme dieser Gläser zeigten bei einer Heizrate von 4 K/min nun kein dem WE_{ZN} vorgelagertes WE_{QC} (siehe Abbildung 8.4).

In Abbildung 8.10 sind die Diffraktogramme von V4-25, V4 und V4-35 nach einem Aufheizen aus dem Glaszustand mit 4 K/min bis zu den Abbildung 8.4 angegebenen Maximaltemperaturen T_{max} dargestellt. Diese Diffraktogramme geben also die mit WE_{ZN} in diesen Gläsern gebildeten Phasen wieder.

Bragg-Reflexe einer quasikristallinen Phase werden nun nicht mehr gefunden. Es haben sich dagegen, in ähnlicher Weise wie zuvor bei V4-20 bei einer erhöhten Heizrate von 20 K/min direkt kristalline Phasen gebildet (siehe Abbildung 8.9).

Sämtliche im Diffraktogramm von V4-25 vorhandenen Reflexe können einer Zr_2Ni-Phase (markiert mit (+) in Abbildung 8.10) zugeordnet werden. Eine Rietveld-Analyse zeigt zudem, daß V4-25 in diesem Zustand keinen, bzw. nur einen sehr geringer Anteil einer amorphen Phase enthält (Abbildung nicht gezeigt). Es liegt demnach eine nahezu einphasige aus der Zr_2Ni-Phase bestehende Mikrostruktur vor.

In V4 sind dagegen, wie in Kapitel 4 gezeigt, neben der Zr_2Ni-Phase in geringen Anteilen auch die dort beschriebene Phase Z und Be_2Zr im Diffraktogramm enthalten.

Die Kristallisation des Glases V4-35 unterscheidet sich wiederum wesentlich von Gläsern mit geringeren Be-Gehalten. Im Diffraktogramm zeigen sich Bragg-Reflexe der Zr_2Cu-Phase (markiert als ($)) und der Be_2Zr Phase (o). Offensichtlich ist durch den hohen Be-Gehalt des Glases nun auch die Bildung der Zr_2Ni-Phase weitgehend unterdrückt.

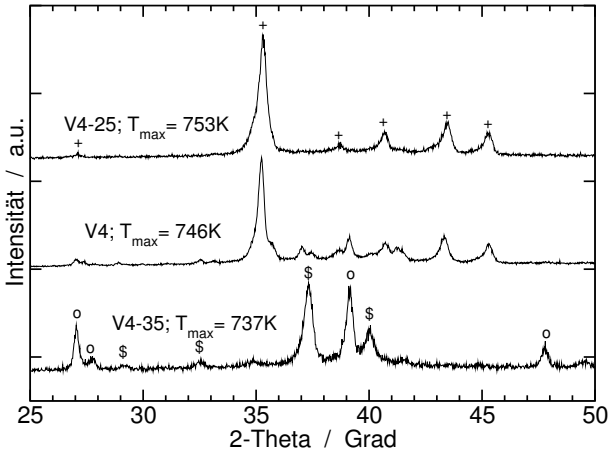

Abbildung 8.10: *Röntgenbeugungsdiagramme von V4-25, V4 und V4-35 nach Aufheizen aus dem Glaszustand mit 4 K/min bis zu den in Abbildung 8.4 markierten Maximaltemperaturen T_{max}. Markante Bragg-Reflexe kristalliner Phasen sind markiert mit: (+): Zr_2Ni, ($): Zr_2Cu und (o): Be_2Zr.*

.

8.5 Abhängigkeit des Umwandlungsverhaltens der Gläser der Reihe V1-X vom Be-Gehalt

In Abbildung 8.11 sind Wärmeflußdiagramme der Gläser der Reihe V1-X mit Be-Gehalten von 0 at-% (V1-0) bis zu 30 at-% (V1-30) dargestellt. Es ist klar ersichtlich, daß Be auch hier das Umwandlungsverhalten der Gläser weitreichend und systematisch beeinflußt.

8.5.1 Einfluß von Be auf T_g

In den Gläsern V1-0, V1-5 und V1-10 kann bei einer Heizrate von 4 K/min ein Übergang der amorphen Phase in den Zustand der tiefunterkühlten Schmelze in einem endothermen Glasübergang nicht festgestellt werden (siehe auch Abbildung 8.12). Im Gegensatz zur zuvor untersuchten Legierung V4-0 wird jedoch auch bei einer erhöhten Aufheizrate von 40 K/min ein Glasübergang nicht beobachtet (Abbildungen nicht gezeigt). Es findet dagegen in allen drei Gläsern stattdessen ein exothermes Wärmeereignis statt.

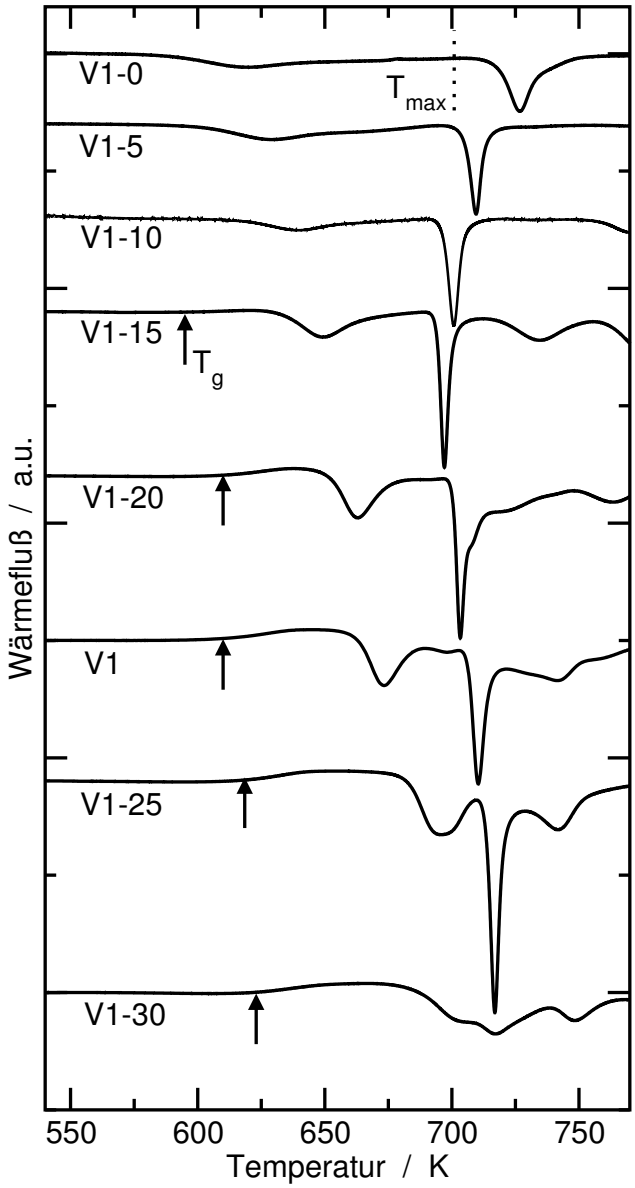

Abbildung 8.11: Wärmeflußdiagramme von Legierungen der Reihe V1-X bei einem Aufheizen mit 4 K/min der amorphen Phase. Die vertikalen Pfeile geben die Lagen für die Glastemperaturen der Gläser V1-15 bis V1-30 an und T_{max} markiert die Temperatur bis zu welcher für eine Probe von V1-0 für eine Charakterisierung der primären Phasen aufgeheizt wurde.

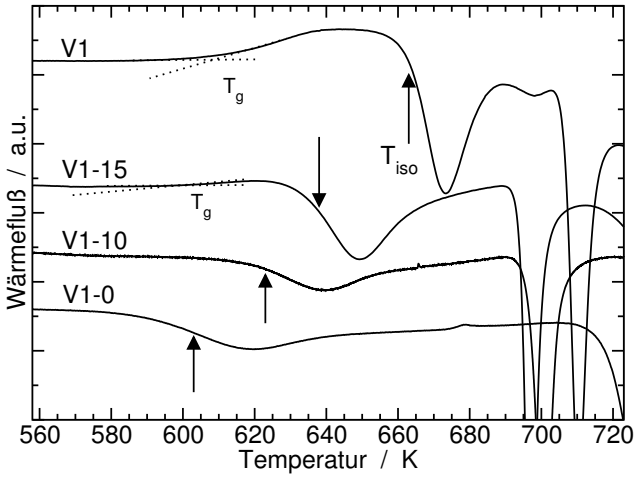

Abbildung 8.12: Ausschnitt aus den Wärmeflußdiagrammen der Gläser V1-0, V1-10, V1-15 und V1 aus Abbildung 8.11. Die vertikalen Pfeile geben die Temperaturen T_{iso} an, bei denen isotherme Wärmebehandlungen durchgeführt wurden.

Im Gegensatz zu den Be-ärmeren Gläsern zeigt sich im Glas V1-15 andeutungsweise ein Glasübergang bei T_g= 595 K. Jedoch ist dieser auch hier stark von dem ersten exothermen Wärmeereignis überlagert. Bei Be-Gehalten von 20 at-% und darüber kann der Glasübergang dann eindeutig im Thermogramm nachgewiesen werden. Mit zunehmendem Be-Gehalt ist auch hier, ähnlich wie zuvor in der Reihe V4-X, eine Verschiebung der Lage von T_g zu höheren Temperaturen festzuhalten. In Tabelle 8.4 sind die erhaltenen Werte von T_g für die Gläser V1-15, -20, für V1, -25 und V1-30 aufgelistet.

8.5.2 Einfluß von Be auf das Kristallisationsverhalten

Kristallisation bei Aufheizen mit 4 K/min

Im Glas V1-0 beginnt die Kristallisation der amorphen Phase bei T_x= 581 K mit dem ersten exothermen Wärmeereignis. Die Wärmeflußkurve hat hier zunächst ein Minimum bei T= 620 K und nähert sich anschließend nur langsam wieder der Basislinie. Bei einer Temperatur von T_x= 714 K setzt dann ein weiteres exothermes Wärmeereignis ein. Für eine Charakterisierung der mit dem ersten Wärmeereignis in V1-0 sich bil-

Glas	T_g [K]	T_x [K]	ΔT [K]
V1-0	-	581	-
V1-5	-	596	-
V1-10	-	612	-
V1-15	595	631	36
V1-20	610	649	39
V1	610	661	51
V1-25	618	680	62
V1-30	623	684	61

Tabelle 8.4: *Angabe von Glastemperaturen (T_g), Kristallisationstemperaturen (T_x) sowie der Differenz $\Delta T = T_x$-T_g für die Gläser von V1-X bei Aufheizen mit 4 K/min.*

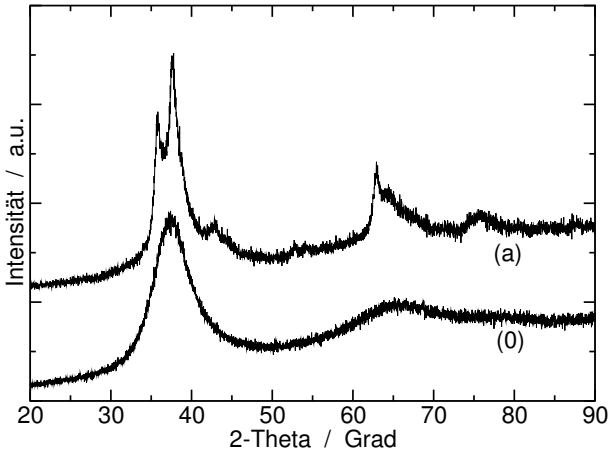

Abbildung 8.13: *Diffraktogramme von V1-0 im amorphen Zustand (0) und nach Aufheizen der amorphen Phase mit 4 K/min bis zu T_{max}= 700 K (a).*

denden Phasen wurde eine Probe nach Aufheizen bis zu T_{max}= 700 K (siehe Abbildung 8.11) mittels XRD untersucht.

In Abbildung 8.13 (a) ist das entsprechende Diffraktogramm im Vergleich zu dem schon in Abbildung 8.3 gezeigten Diffraktogramm der amorphen Phase von V1-0 gegeben. Die darin sichtbaren Bragg-Reflexe können einer quasikristallinen Phase mit einer Quasigitterkonstante von d_0= 2,024 nm (nach [122]) und einer Kohärenzlänge $l_K \approx 10$ nm zugeordnet werden.

Abbildung 8.14 zeigt ein XRD-Verlaufsdiagramm der Kristallisation von V1-0 beim Aufheizen der amorphen Phase mit 4 K/min. Auch hier wird die Bildung der quasikristallinen Phase direkt aus der amorphen Phase beobachtet. Interessanterweise zeigen sich deutliche Bragg-Reflexe der Quasikristalle jedoch erst bei einer Temperatur von ca. 680 K, obwohl bei dieser Temperatur nach Abbildung 8.12, die mit dem ersten Wärmeereignis verbundene Wärme schon weitestgehend frei geworden ist. D.h. die quasikristalline Phase hat bis zu einer Temperatur von 680 K eine sehr geringe Korngröße, welche hier nicht von der amorphen Phase unterschieden werden kann.

Bei einer Temperatur von ca. 714 K bilden sich die Quasikristalle wieder zugunsten einer Zr_2Ni-Phase (Reflexe markiert als (+)) und weiterer, unbekannter Phasen zurück. Die Zr_2Ni-Phase ist stabil bis zu einer Temperatur von ca. 800 K, hier nehmen die Intensitäten der Bragg-Reflexe wieder ab und im Gegenzug erscheinen insbesondere Reflexe der Zr_2Cu-Phase ($).

Mit Zunahme des Be-Gehaltes verschiebt sich in den Wärmeflußdiagrammen in Abbildung 8.11, ähnlich wie zuvor in V4-X, der Beginn des ersten Wärmeereignisses zu höheren Temperaturen. Die Werte von T_x für die einzelnen Gläser und die hieraus resultierende Stabilität $\Delta T = T_x$-T_g sind ebenfalls in Tabelle 8.4 aufgelistet.

Zudem fällt auf, daß sich mit Zunahme des Be-Gehaltes, die Form des ersten Wärmeereignisses im Wärmeflußdiagramm verändert (siehe Abbildung 8.12). Während bis zu einem Be-Gehalt von 10 at-% diese untereinander relativ ähnlich erscheinen, werden sie ab einem Be-Gehalt von 15 at-% immer ausgeprägter und schärfer.

Auch für die weiteren Gläser der Reihe V1-X bis zu einem Be-Gehalt von 22,5 at-% (V1) wurden im Rahmen dieser Arbeit In-Situ XRD-Untersuchungen durchgeführt. Ein Verlaufsdiagramm für die Kristallisation des Glases V1-10 wird in Abbildung A.4 im Anhang gezeigt. Alle Gläser V1-X zeigen zu V1-0 ähnliche XRD-Verlaufsdiagramme der Kristallisation, jedoch nehmen die Halbwertsbreiten der Bragg-Reflexe der Quasikristalle mit zunehmendem Be-Gehalt deut-

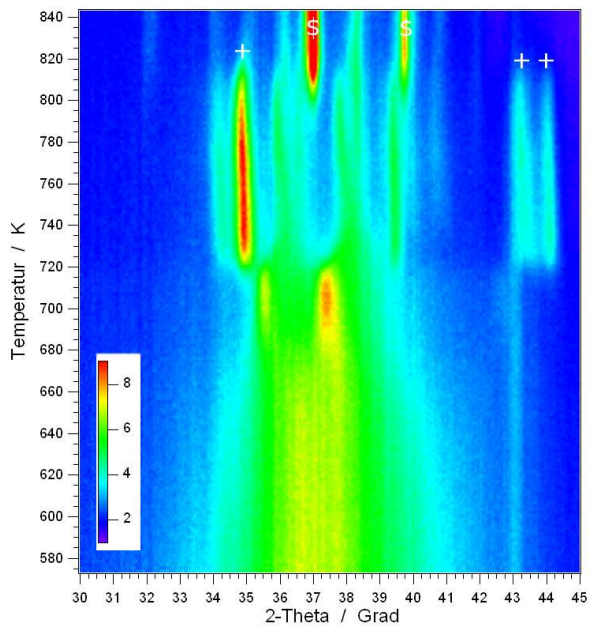

Abbildung 8.14: *In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm von V1-0 bei Aufheizen der amorphen Phase mit 4 K/min. Auftretende bekannte kristalline Phasen sind gekennzeichnet mit: (+): Zr_2Ni und ($): Zr_2Cu. Die verschiedenen Farben kennzeichnen die Intensität der Bragg-Reflexe (siehe Inset).*

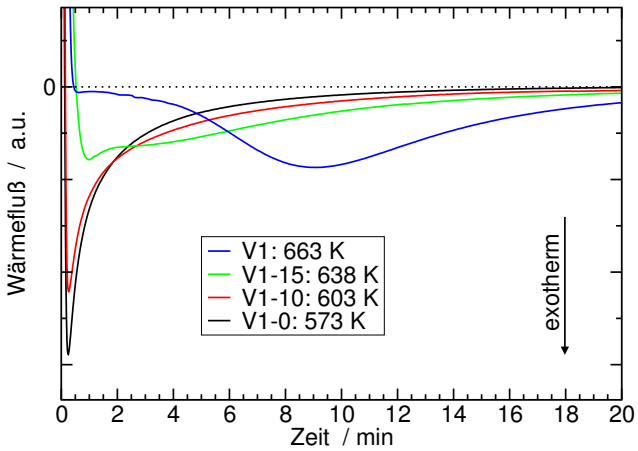

Abbildung 8.15: *Isotherme Wärmeflußdiagramme der Legierungen V1-0, V1-10, V1-15 und V1 bei den angegebenen Temperaturen T_{iso} (siehe auch Abbildung 8.12) nach einem Aufheizen mit 100 K/min bis zum Erreichen von T_{iso}. Die gestrichelte Linie entspricht dem Wert 0 des Wärmeflusses.*

lich zu. Eine Unterscheidung dieser Bragg-Reflexe von dem diffusen Streubeitrag der amorphen Phasen ist damit erschwert. In Kapitel 5 wurde jedoch gezeigt, daß auch im Glas V1 eine quasikristalline Phase gebildet wird, so daß davon auszugehen ist, daß auch die Gläser mit Be-Gehalten von 5-20 at-% beim Aufheizen mit 4 K/min Quasikristalle bilden.

Kristallisation bei isothermer Wärmebehandlung

Es wurde bereits gezeigt, daß Be in Gläsern der Reihe V1-X sowohl den Glasübergang als auch die Kristallisation der Gläser beeinflußt. Insbesondere wurde gefunden, daß ein endothermer Glasübergang erst bei einem Be-Gehalt von 15 at-% sichtbar ist und sich hier der Ablauf des ersten Wärmeereignisses verändert. Für eine weitergehende Charakterisierung des Bildungsmechanismus der quasikristallinen Phasen wurden isotherme kalorimetrische Untersuchungen für die Gläser V1-0, V1-10 und V1-15 bei den in Abbildung 8.12 gekennzeichneten Temperaturen T_{iso} durchgeführt. Die Aufheizrate bis zum Erreichen von T_{iso} betrug in diesen Fällen 100 K/min, so daß T_{iso} jeweils deutlich unterhalb der Kristallisationstemperatur der Gläser bei 100 K/min liegt.

In Abbildung 8.15 sind diese Wärmeflußdiagramme, sowie das schon in Kapitel 5, Abbildung 5.2 gezeigte Wärmeflußdiagramm für V1 bei T_{iso}= 663 K dargestellt. Die Bildung der Quasikristalle in V1 ist mit der Ausbildung eines Minimums in der Wärmeflußkurve bei $t_{iso} \approx 9$ min verbunden. Die Wärmeflußsignale in den Gläser mit geringeren Be-Gehalten unterscheiden sich hiervon deutlich.

Sowohl in V1-0 und in V1-10 zeigt der Wärmefluß nach einem, durch den Einschwingvorgang des Kalorimeters bedingten starken Abfall, zunächst eine starke Zunahme. Mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung nähert sich der Wärmefluß dann dem Wert 0. Das Glas V1-15 zeigt dagegen ein Verhalten, welches zuerst einen kontinuierlichen Anstieg der Wärmeflußkurve und danach ein angedeutetes Minimum der Wärmeflußkurve bei $t_{iso} \approx 4$ min beinhaltet.

Diese Untersuchungen zeigen abermals deutlich, daß Be den Bildungsmechanismus der Quasikristalle aus den Gläsern beeinflußt.

8.6 Resumé

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen belegen, daß Be in den Legierungen V4-X und V1-X einen wesentlichen Einfluß auf die Glasbildungsfähigkeit der Legierungen und auf die Struktur, sowie die Stabilität, bzw. das Kristallisationsverhalten der Gläser hat. Insbesondere deutet sich ein Zusammenhang zwischen Glasbildungsfähigkeit und Kristallisationsverhalten an. So wird eine Massivglasbildung in der Reihe V4-X erst bei einem Be-Gehalt von 25 at-% und in V1-X bei 15% beobachtet. Gleichzeitig zeigen die Gläser bei diesen Be-Gehalten gegenüber solchen mit geringeren Be-Gehalten ein stark verändertes Umwandlungsverhalten auf. In V4-X wird hier die Bildung der Quasikristalle weitreichend behindert, so daß diese in einem Aufheizexperiment mit 4 K/min nicht mehr gebildet werden. Dies geht einher mit einer starken Erhöhung der Stabilität des Glases.

Kapitel 9

Kristallisationsverhalten von $Zr_{50,5}Ti_{25,3}Ni_{11,3}Cu_{12,9}$

Die Zusammensetzung $Zr_{50,5}Ti_{25,3}Ni_{11,3}Cu_{12,9}$ entspricht der mittels EDX gemessenen Zusammensetzung der im Massivglas V1 gebildeten Quasikristalle, wobei in den Quasikristallen eventuell enthaltenes Be vernachlässigt wird (siehe Kapitel 5.4). In diesem Kapitel wird nun der Einfluß eines gegenüber den in den vorigen Kapiteln untersuchten Legierungen V4-0 und V1-0 erhöhten Ti-Gehaltes Be-freier Zr-Ti-Ni-Cu auf deren Fähigkeit Quasikristalle zu bilden, untersucht werden (siehe hierzu auch Kapitel 6).
In Analogie zur in Kapitel 7 vorgestellten Legierung V4-0 kann die Legierung $Zr_{50,5}Ti_{25,3}Ni_{11,3}Cu_{12,9}$ (V1-QC) über Rascherstarrung der Schmelze mittels des „Splat-Quenching"-Verfahrens in den amorphen Zustand überführt werden, wobei die Dicke amorpher „Splat"-Folien ebenfalls maximal ca. 50 µm beträgt. Auch hier wird mit zunehmender Dicke der Proben ein Übergang der Mikrostruktur in eine quasikristalline Phase beobachtet. Im Gegensatz zu V4-0 zeigen diese Quasikristalle im Diffraktogramm jedoch Bragg-Reflexe mit einer großen Halbwertsbreite, d.h. die Quasikristalle besitzen eine geringe Kohärenzlänge von wenigen nm (Abbildung nicht gezeigt). Auch das Kristallisationsverhalten der amorphen Phase von V1-QC unterscheidet sich von V4-0 in wesentlichen Punkten, wie im Folgenden aufgezeigt werden wird.

9.1 Kalorimetrische Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens der amorphen Phase

In Abbildung 9.1 ist ein Wärmeflußdiagramm von V1-QC bei Aufheizen mit 4 K/min aus dem amorphen Herstellungszustand bis zu einer Maximaltemperatur von 850 K dargestellt. Es zeigen sich in diesem Temperaturbereich drei voneinander getrennte exotherme Wärmeereignisse. Für die hier verwendete Heizrate und auch bei einer erhöhten Heizrate von 40 K/min (siehe Abbildung A.6 im Anhang) kann, wie zuvor für die amorphe Phase von V1-0, kein Übergang der amorphen Phase in den Zustand der tiefunterkühlten Schmelze in einem endothermen Glasübergang erkannt werden.
Stattdessen beginnt bei T_x(I)= 548 K direkt ein erstes exothermes Wärmeereignis WE-I, wobei dieses bei 595 K ein Minimum erreicht. Nach diesem zeigt sich bei ca. 650 K ein weiteres angedeutetes Minimum. Erst bei ca. 740 K geht die Wärmeflußkurve wieder in einen annähernd waagrechten Verlauf über, d.h. WE-I erstreckt sich über einen Temperaturbereich von annähernd 200 K. Der mit WE-I verbundene spezifische Wärmeinhalt beträgt dabei lediglich $\Delta H \approx$ -27 J/g (gemessen innerhalb eines Temperaturbereichs von T= 533 K bis 730 K). Bei T_x(II)= 766 K folgt ein weiteres exothermes Wärmeereignis (WE-II). Es schließt sich ein drittes Wärmeereignis (WE-III) bei T_x(III)= 797 K an.
In Abbildung 9.2 ist ein Wärmeflußdiagramm während einer isothermen Wärmebehandlung bei T_{iso}=

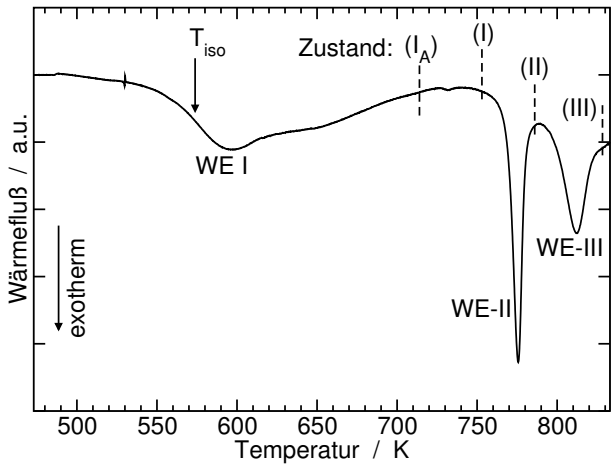

Abbildung 9.1: *Wärmeflußdiagramm der Legierung V1-QC bei einem Aufheizen mit 4 K/min aus dem amorphen Herstellungszustand. Die mit (I_A), (I), (II) und (III) bezeichneten Temperaturen geben an, bis zu welchen einzelne Probe für eine Charakterisierung der Kristallisationssequenz aufgeheizt wurden. Die römischen Ziffern bezeichnen gleichzeitig den entsprechenden Materialzustand. T_{iso} markiert die Temperatur, bei welcher eine isotherme Wärmebehandlung durchgeführt wurde.*

573 K für 1200 s dargestellt, wobei eine Aufheizrate bis zum Erreichen von T_{iso} von 60 K/min verwendet wurde.[1] Der Wärmefluß nimmt hier, in ähnlicher Weise wie zuvor für die amorphen Phasen von V1-0 und V1-10, direkt mit Beginn der Wärmebehandlung lediglich stetig zu, d.h. es zeigt sich kein Minimum im Wärmeflußverlauf. Die ebenfalls eingezeichnete Basislinie wurde direkt nach der ersten Wärmebehandlung in einer Wiederholungsmessung erhalten. Diese belegt, daß das Wärmeflußsignal der ersten Wärmebehandlung tatsächlich in der Kristallisation der amorphen Phase begründet ist. In einem sich dieser isothermen Wärmebehandlung anschließendem Aufheizexperiment beginnt das Wärmeereignis WE-I bei T_x= 581 K (siehe den Einschub in Abbildung 9.2), d.h. oberhalb von T_{iso}. Die isotherme Wärmebehandlung führt demnach nicht zu einer erleichterten Kristallisation des Glases beim anschließenden Aufheizen auf höhere Temperaturen.

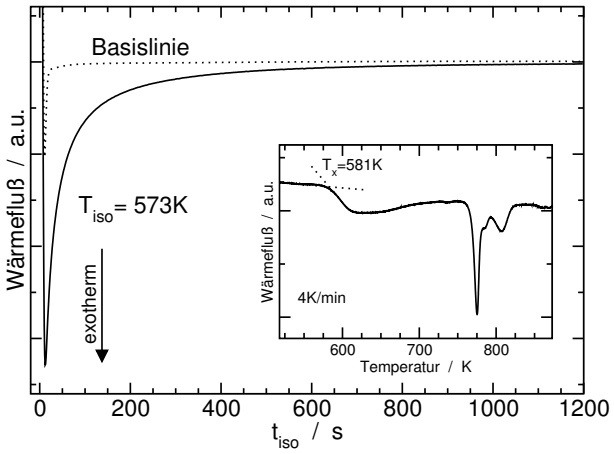

Abbildung 9.2: *Wärmeflußdiagramm bei isothermer Wärmebehandlung der amorphen Phase von V1-QC bei T_{iso}= 573 K bis zu einer Wärmebehandlungsdauer t_{iso}= 1200 s. Die Aufheizrate bis zum Erreichen von T_{iso} betrug 60 K/min. Die gepunktete Linie gibt die Basislinie des Kalorimeters, welche über eine Wiederholungsmessung erhalten wurde. Der Einschub zeigt ein Wärmeflußdiagramm, welches durch Aufheizen mit 4 K/min direkt im Anschluß an die isotherme Wärmebehandlung mit einer Gesamtdauer von 40 min aufgenommen wurde.*

9.2 Kristallisationssequenz während des Aufheizens mit 4 K/min

Für eine Charakterisierung der mit den einzelnen Wärmeereignissen in Abbildung 9.1 entstehenden Phasen, wurden in gleicher Weise wie zuvor, Proben bis zu den dort markierten Temperaturen, entsprechend den Zuständen I_A, I, II und III, mit 4 K/min aufgeheizt und anschließend mittels XRD und TEM untersucht.
Abbildung 9.3 zeigt die entsprechenden Diffraktogramme der Zustände I_A, II und III im Vergleich zum Diffraktogramm (0) einer „Splat“-Folie im amorphen Herstellungszustand.

[1] Der Beginn der Wärmefreisetzung von WE-I bei einer Aufheizrate von 60 K/min liegt bei T_x(60 K/min)= 603 K.

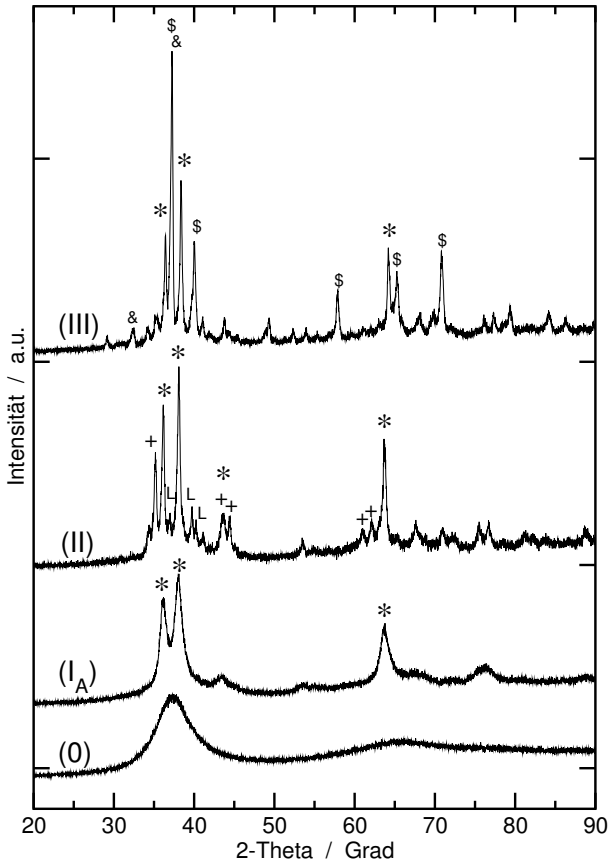

Abbildung 9.3: *Röntgenbeugungsdiagramme der Legierung V1-QC im amorphen Herstellungszustand „Splat“Folie (0) und nach einem Aufheizen mit 4 K/min der amorphen Phase bis auf T_{max}= 714 K (Zustand I_A), bzw. 786 K (II), und 828 K (III). Die jeweiligen Bragg-Reflexe größter Intensität der auftretenden Phasen sind gekennzeichnet durch: (*): Quasikristalle, (+): Zr_2Ni, ($): Zr_2Cu, (&): Zr-Ti, und (L): Laves-Phase.*

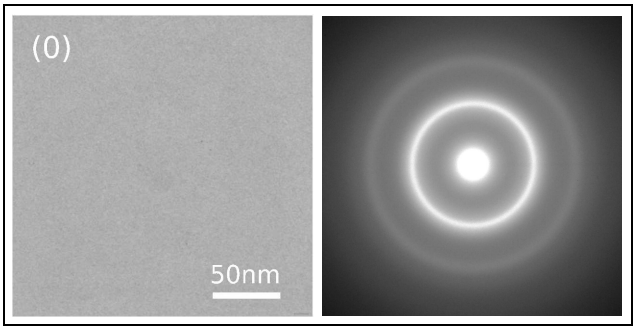

Abbildung 9.4: *TEM- und SAED-Aufnahme von V1-QC im Herstellungszustand (Zustand (0)) einer „Splat“-Folie von ca. 50 µm Dicke.*

9.2.1 Polymorphe Phasenumwandlung amorph-quasikristallin

Herstellungszustand (0)

Das Diffraktogramm (0) zeigt die für eine amorphe Phase typischen diffusen Beugungsmaxima bei Streuwinkeln von 2-Θ = 37,4°, bzw. 2-Θ = 65,7°. Auch eine TEM Hellfeld-Aufnahme des Herstellungszustandes in Abbildung 9.4 ergibt ein strukturloses Bild und eine SAED-Aufnahme dieser Probe zeigt ebenfalls ausschließlich diffuse Beugungsringe, so daß sich hieraus der Herstellungszustand von V1-QC in Form von „Splat“-Folien mit Dicken von bis zu 50 µm als amorph bezeichnen läßt.

Zustand I_A; T_{max}= 714 K

Das Diffraktogramm des Zustandes I_A (T_{max}= 714 K) zeigt dagegen deutliche Bragg-Reflexe. Diese können einer quasikristallinen Phase mit einer Quasigitterkonstanten von d_0= 0,2003 nm (Indizierung nach [122]) zugeordnet werden. Die quasikristalline Struktur der hier gebildeten Phase wird im Folgenden mittels Kleinbereichsbeugung im TEM bestätigt. Es handelt sich wiederum um eine ikosaedrische Phase, welche im Folgenden als V1-QC-I bezeichnet wird.
Die über die integrale Breite der Bragg-Reflexe ermittelte Kohärenzlänge der quasikristallinen Phase V1-QC-I in Zustand I_A beträgt $l_K \approx 10$ nm.
Die TEM Hellfeld-Aufnahme in Abbildung 9.5 (a) zeigt die Mikrostruktur der Legierung V1-QC in Zu-

stand I_A. Die Probe besteht hier aus einem polykristallinen Gefüge, wobei die Quasikristalle zumeist Größen von ca. 10-20 nm, vereinzelt aber auch bis ca. 50 nm aufweisen. Die in der SAED-Aufnahme dieser Probe vorhandenen Debye-Scherrer Ringe können wiederum als Reflexe der quasikristallinen Phase V1-QC-I indiziert werden.
Abbildung 9.6 zeigt eine für die gesamte Mikrostruktur typische HRTEM-Aufnahme von zwei direkt benachbarten Quasikristallen. Aufgrund einer teilweisen Bragg-Orientierung dieser Kristalle, zeigt sich die atomare Struktur der quasikristallinen Phase in Form von angedeuteten Netzebenen. Es ist klar erkennbar, daß beide Quasikristalle durch eine scharfe Grenzfläche (Phasengrenze) voneinander getrennt sind, d.h. es existiert keine amorphe Phase zwischen den einzelnen Körnern der Quasikristalle. Die Mikrostruktur besteht demnach schon in diesem „frühen“ Zustand der Umwandlung der amorphen in die quasikristalline Phase ausschließlich aus Quasikristallen, d.h. es liegt eine einphasige quasikristalline Mikrostruktur vor. Die Umwandlung der amorphen Phase in die quasikristalline Phase V1-QC-I ist damit eindeutig polymorpher Natur.

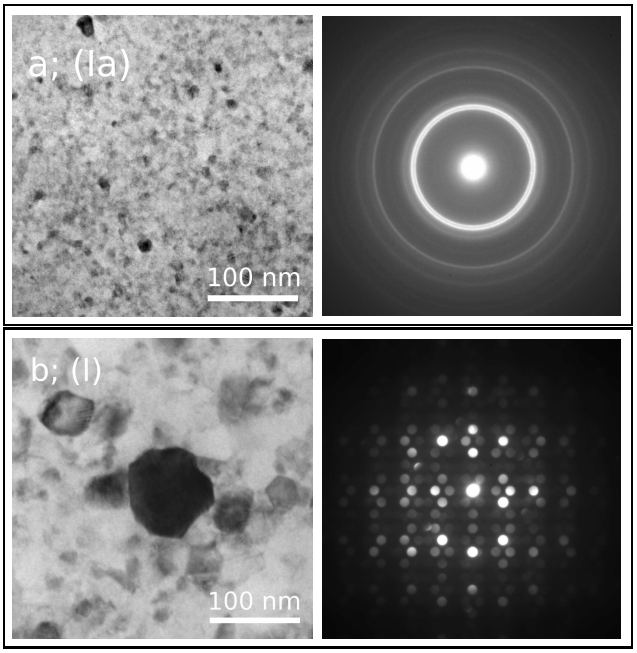

Abbildung 9.5: *TEM Hellfeld- und SAED-Aufnahmen von V1-QC nach Aufheizen mit 4 K/min bis T_{max}= 714 K (Zustand I_A), bzw. 753 K (Zustand I, entsprechend Abbildung 9.1).*

Zustand *I*; T_{max}= 753 K

Ein Aufheizen bis zu einer Temperatur von 753 K (Zustand *I*) führt zu einer starken Vergröberung der aus Quasikristallen bestehenden Mikrostruktur (siehe Abbildung 9.5(b)). Die einzelnen Quasikristalle weisen nun Größen in einem weiten Bereich von ca. 10 nm bis 100 nm auf. Einzelne Quasikristalle erreichen damit eine Größe, welche eine direkte Bestimmung einerseits ihrer Struktur über Einkristallbeugung im TEM und andererseits ihrer Zusammensetzung mittels EDX erlaubt.
Eine mittels konvergenter Beleuchtung erhaltene SAED-Aufnahme für die zweizählige Symmetrieachse eines Quasikristalls ist ebenfalls in Abbildung 9.5(b) dargestellt. Aus dieser und weiterer, hier nicht wiedergegebenen Aufnahmen der fünf- und der dreizähligen Symmetrieachse ergibt sich die Zuordnung der in V1-QC gebildeten Phase V1-QC-I zu ikosaedrischen Quasikristallen.
Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Quasikristalle wurde eine Probe von V1-QC im amorphen Herstellungszustand als Referenz verwendet, so daß relative Unterschiede in der Zusammensetzung der Quasikristalle und weiterer im Folgenden beschriebener Phasen gut wiedergegeben werden. Die derart erhaltenen Zusammensetzungen der Phasen stellen dabei jeweils Mittelwerte aus 8-10 Messungen an jeweils unterschiedlichen Kristallen dar. Der ebenfalls gegebene Wert „ϕ-st.dev.“ stellt den Mittelwert der für die einzelnen im Folgenden untersuchten quasikristallinen Phasen erhaltenen Standardabweichungen dar. Diese beträgt für Zr und Ti ca. 1,5 at-% und für Ni und Cu annähernd 1 at-%
Die ermittelte Zusammensetzung der quasikristallinen Phase V1-QC-I ist in Tabelle 9.1 angegeben. Sie weist keine signifikante Abweichung zur amorphen Phase von V1-QC auf. Dies belegt auch aus dieser Sichtweise, daß die Umwandlung der amorphen Phase von V1-QC in die quasikristalline Phase V1-QC-I ein polymorpher Prozeß ist.

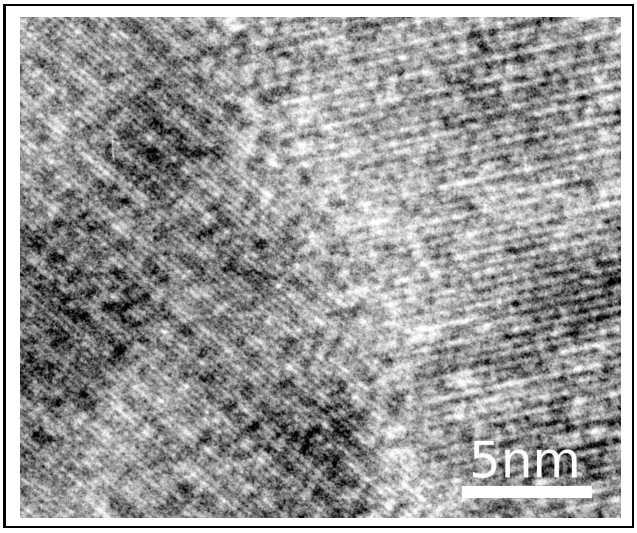

Abbildung 9.6: *HRTEM-Aufnahme von benachbarten Quasikristallen in Zustand I_A (T_{max}= 714 K).*

	Zr [at-%]	Ti [at-%]	Ni [at-%]	Cu [at-%]
V1-QC (nom.)	50,5	25,3	11,3	12,9
V1-QC-I	50,3	25,2	12,1	12,4
V1-QC-II	50,0	28,0	11,3	10,7
V1-QC-III	45,6	34,4	13,9	6,1
ϕ-st.dev..	1,3	1,5	0,9	0,8
Zr_2Ni	59	12	7	22
Zr_2Cu	62	12	7	20
Zr-Ti	66	23	6	5

Tabelle 9.1: *Angabe der mittels EDX-Punktmessungen in at-% bestimmten Zusammensetzungen der verschiedenen im Kristallisationsprozeß von V1-2 auftretenden quasikristallinen und kristallinen Phasen. „ϕ-st.dev“ gibt die aus den Messungen der Zusammensetzungen der Quasikristalle erhaltene gemittelte Standardabweichung in at-% für Zr, Ti, Ni und Cu an.*

9.2.2 Phasenumwandlungen der quasikristallinen Phase V1-QC-I

Zustand *II*; T_{max}= 786 K

Ein Aufheizen der amorphen Phase von V1-QC bis auf T_{max}= 786 K (Zustand *II* in Abbildung 9.1) führt zu weitreichenden Änderungen der Mikrostruktur gegenüber Zustand *I*. Das Diffraktogramm des Zustandes *II* in Abbildung 9.3 zeigt, daß sich die Reflexe der quasikristallinen Phase gegenüber der in Zustand *I* vorhandenen Phase V1-QC-I zum einen geringfügig zu größeren Streuwinkeln verschoben haben und zum anderen in ihrer Halbwertsbreite abgenommen haben. Es liegt hier nun eine quasikristalline Phase V1-QC-II mit einer Quasigitterkonstante d_0= 2,001 nm und einer Kohärenzlänge $l_K \approx 25$ nm vor.
Abbildung 9.7 (a) gibt eine TEM Hellfeld-Aufnahme dieses Zustandes, sowie die SAED-Aufnahme der zweizähligen Symmetrieachse eines Quasikristalls. Die Mikrostruktur ist hier im Vergleich zu Zustand *I* weiter vergröbert, mit Größen der Quasikristalle von bis zu 200 nm (vergleiche Abbildung 9.5(b)). Neben der leicht veränderten Quasigitterkonstanten, unterscheiden sich die Quasikristalle V1-QC-II auch in ihrer Zusammensetzung von den Quasikristallen V1-QC-I (siehe Tabelle 9.1). Es ergibt sich eine geringe Erhöhung des Ti-Gehaltes von 25 at-% auf ca. 28 at-%, während die Zr- und Ni- Gehalte konstant bleiben. Der Cu-Gehalt zeigt hier schon eine geringfügig erniedrigt.
Neben den Bragg-Reflexen der Quasikristalle V1-QC-II sind im Diffraktogramm des Zustandes *II* in Abbildung 9.3 Bragg-Reflexe weiterer kristalliner Phasen vorhanden. Es handelt sich hierbei um eine Zr_2Ni-Phase (markiert als (+)) mit den Gitterkonstanten a= 0,655 nm, bzw. c= 0,521 nm und eine C14-Laves- Phase (markiert als (L)) mit a= 0,524 nm und c= 0,864 nm. Die mittels EDX bestimmte Zusammensetzung der Zr_2Ni-Phase ist ebenfalls in Tabelle 9.1 angegeben. Die Zr_2Ni-Phase weist gegenüber der amorphen Phase eine Erhöhung der Gehalte an Zr und Cu und eine Erniedrigung der Gehalte an Ni und Ti auf.
Die Zusammensetzung der Zr_2Ni-Phase ist damit in Bezug zur amorphen Phase komplementär zur quasikristallinen Phase V1-QC-II. Während die Quasikristalle V1-QC-II gegenüber der amorphen Phase an Ti

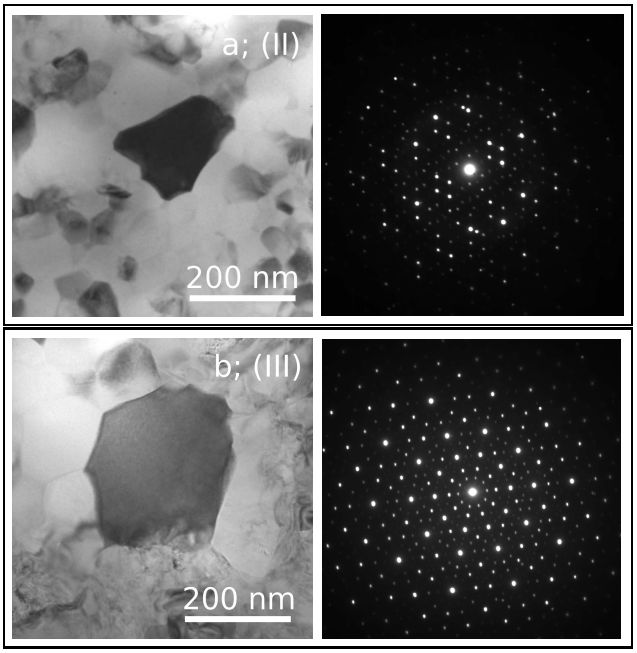

Abbildung 9.7: *(a) TEM Hellfeld- und SAED-Aufnahmen der Legierung V1-QC im Zustand II und (b) in Zustand III (entsprechend Abbildung 9.1).*

angereichert sind und einen leicht verringerten Gehalt an Cu aufweisen, zeigt Zr_2Ni gegenüber der amorphen Phase eine starke Erniedrigung des Ti-Gehaltes (von 25,3 at-% auf ca. 12 at-%) und eine starke Anreicherung von Cu (von 12,9 at-% auf ca. 22 at-%) auf. Dies verdeutlicht, daß die geringen Änderungen der Zusammensetzung der Quasikristalle V1-QC-II gegenüber V1-QC-I signifikant die Unterschiede der beiden Quasikristalltypen wiedergeben.
Die Laves Phase konnte im TEM aufgrund ihrer geringen Kristallgröße und ihres kleinen Anteils nicht eindeutig in der Mikrostruktur identifiziert werden und auch eine Bestimmung ihrer Zusammensetzung war von daher nicht möglich.

Zustand *III*; T_{max}= 828 K

Ein Aufheizen der amorphen Phase von V1-QC bis zu einer Temperatur von T_{max}= 828 K (Zustand *III* in Abbildung 9.1) führt wieder zu einer starken Veränderung des Mikrostruktur gegenüber dem vorhergehenden Zustand. Das Diffraktogramm von Zustand *III* in Abbildung 9.3 zeigt, daß auch hier Bragg-Reflexe einer quasikristallinen Phase (im Weiteren als V1-QC-III bezeichnet) vorhanden sind. Die Lagen der Bragg-Reflexe haben sich gegenüber denen der zuvor vorhandenen Quasikristalle V1-QC-II weiter zu größeren Streuwinkeln verschoben und die Halbwertsbreiten der Reflexe haben weiter abgenommen, so daß die Quasikristalle V1-QC-III nun eine Quasigitterkonstante von d_0= 1,988 nm und eine Kohärenzlänge $l_K \approx 36$ nm aufweisen. Zudem hat die Intensität der Bragg-Reflexe der Quasikristalle stark abgenommen, d.h. der Anteil der Quasikristalle in der Mikrostruktur hat sich weiter verringert. Offenbar haben mit WE_{III} weitreichende Veränderungen der Quasikristalle stattgefunden.
Abbildung 9.7 (b) zeigt eine TEM Hellfeld-Aufnahme der Mikrostruktur von V1-QC in Zustand *III*. Einzelne Quasikristalle erreichen hier nun maximale Größen von bis zu ca. 350 nm. Im Zentrum der Aufnahme ist ein ca. 300 nm großer dunkel erscheinender Quasikristall (V1-QC-III) zu erkennen. Die SAED-Aufnahme dieses Quasikristalls zeigt die fünfzählige Symmetrieachse, wobei eine Vielzahl an Bragg-Reflexen kleiner Intensität, mit einer idealen fünfzähligen Symmetrie zu erkennen sind.
Auch die Zusammensetzung der Quasikristalle V1-QC-III unterscheidet sich von den in vorhergehendem Zustand vorhandenen Quasikristallen V1-QC-II, wobei nun in allen Komponenten deutliche Änderungen festgestellt werden (siehe Tabelle 9.1). Insbesondere ist Ti wiederum stark angereichert, wohingegen nun auch Zr und Cu deutlich erniedrigte Gehalte aufweisen. Der Ni-Gehalt hat sich dagegen nur leicht erhöht.
Die im vorigen Zustand *II* vorhandene Zr_2Ni-Phase kann nun nicht mehr im Diffraktogramm nachgewiesen werden. Dagegen sind nun Bragg-Reflexe großer Intensität einer tetragonalen Zr_2Cu-Phase (gekennzeichnet mit "$" in Abbildung 9.3) mit den Gitterkonstanten a= 0,319 nm und c= 1,109 nm sowie mit kleineren Intensitäten auch von einer hexagonalen Zr-Ti-Phase (mit a= 0,319 nm und c= 0,506 nm) vorhanden. Reflexe der Laves-Phase (a= 0,511 nm und c= 0,862 nm) sind auch in diesem Zustand *III* nachweisbar, jedoch ist diese Phase wiederum nur in geringen Anteilen vorhanden. Die Zr_2Cu-Phase ist jedoch - gemessen an den Intensitäten der Bragg-Reflexe (siehe Abbildung 9.3) - zu sehr viel größeren

Anteilen als zuvor die Zr_2Ni-Phase vorhanden.
Die Zusammensetzungen der Zr_2Cu- und der Zr-Ti-Phase konnten mittels EDX bestimmt werden (siehe Tabelle 9.1). Die Zr_2Cu-Phase weist eine ähnliche Zusammensetzung wie die bereits zuvor vorhandene Zr_2Ni-Phase auf.
Der im Vergleich zu Zustand II geringere Volumenanteil der Ti-reichen und Cu-armen quasikristallinen Phase V1-QC III, steht damit einem höheren Anteil der Ti-armen und Cu-reichen Zr_2Cu-Phase gegenüber. Die Zr-Ti-Phase weist wieder, wie es auch schon in Kapitel 7 in V4-0 gefunden wurde, nur geringe Gehalte an Ni und Cu auf.

9.3 Charakterisierung der Phasenumwandlungen mittels In-Situ XRD

Die zuvor vorgestellten Untersuchungen zeigten, daß die zunächst aus der amorphen Phase von V1-QC über einen polymorphen Mechanismus gebildeten Quasikristalle V1-QC-I in Abhängigkeit der Temperatur einer Änderung ihrer Zusammensetzung und ihrer Quasigitterkonstante unterliegen. Diese Veränderungen sind jedoch von Bildung und struktureller Umwandlungen kristalliner Phasen begleitet. Es kann daher mit den oben angewendeten Methoden eine Klassifizierung der Art der Umwandlung der Quasikristalle ineinander nicht vorgenommen werden.
Es besteht zum einen die Möglichkeit einer mit zunehmender Temperatur kontinuierlichen Verschiebung der Lagen der Bragg-Reflexe und damit auch der Quasigitterkonstante, wie es zuvor in Kapitel 8.4.2 für die Bildung von Quasikristallen aus dem Glas V4-20 gefunden wurde. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß sich aus einem bestehenden Quasikristall eine neue quasikristalline Phase über einen Keimbildungs- und Keimwachstumsprozeß bildet. Während über den ersten Fall in der Literatur schon mehrfach berichtet wurde (z.B. [101]), ist eine Umwandlung von Quasikristallen ineinander über eine Keimbildung noch unbekannt [136]. Deshalb wurden für eine weitergehende Charakterisierung dieser Umwandlungsverläufe wiederum In-Situ XRD-Untersuchungen während des Aufheizens mit 4 K/min durchgeführt.
Abbildung 9.8 zeigt ein XRD-Verlaufsdiagramme der Kristallisation aus der amorphen Phase von V1-QC über einen Temperaturbereich von 573 K bis 873 K. Zu Beginn zeigt sich lediglich das Streubild der amorphen Phase von V1-QC mit einem diffusen Maximum bei einem Streuwinkel von 2-Θ = 37,4°. Erst bei einer Temperatur von 690 K können Bragg-Reflexe der quasikristallinen Phase identifiziert werden. Bei dieser Temperatur sind jedoch schon ca. 70% des gesamten mit der Bildung der Quasikristalle verbundenen Wärmeinhaltes frei geworden (siehe Abbildung 9.1). D.h. unterhalb dieser Temperatur liegt eine sehr feinkörnige Mikrostruktur mit Korngrößen quasikristalliner Teilchen von wenigen nm vor, welche hier nicht von der amorphen Phase unterschieden werden können. Mit weiter zunehmender Temperatur von bis zu 765 K nehmen die Halbwertsbreiten der Reflexe dann kontinuierlich ab, d.h. es findet eine Kornvergröberung

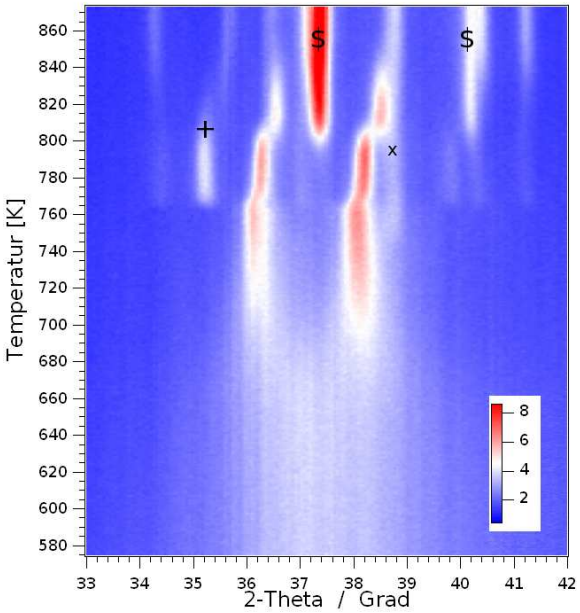

Abbildung 9.8: *In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm von V1-QC bei Aufheizen der amorphen Phase mit 4 K/min. Markante Bragg-Reflexe auftretender Quasikristalle sind markiert mit (+): Zr_2Ni und ($): Zr_2Cu. (x) markiert einen Bragg-Reflex der Ti_2Ni Phase, welche durch im Ofenraum vorhandenen Sauerstoff gebildet wurde. Die verschiedenen Farben kennzeichnen die Intensität der Bragg-Reflexe (siehe Inset).*

statt, wie sie auch schon zuvor mittels TEM beobachtet wurde.[2]
Bei einer Temperatur von 750 K zeigt sich zudem ein weiterer Bragg-Reflex bei 2-Θ ca. 38,5°. Dieser kann einer kubischen Phase vom Typ Ti_2Ni zugeordnet werden. Für diese Phase ist es bekannt, z.B. in Zr-Ti-Ni Legierungen [137], daß sie sich bei Anwesenheit von Sauerstoff in Konkurrenz zu quasikristallinen Phasen bildet. Diese Phase tritt hier jedoch nur auf der Oberfläche der Probe auf und läßt sich durch mechanisches Abschleifen der Oberfläche entfernen, d.h. sie hat sich durch im Ofenraum vorhandenen Rest-Sauerstoff gebildet und kann von daher im weiteren vernachlässigt werden.
Bei einer Temperatur von 765 K findet nun einerseits die Bildung der Zr_2Ni-Phase (mit einem Bragg-Reflex bei z.B. 2-Θ = 35,2°) und andererseits die Umwandlung der quasikristallinen Phase V1-QC-I in die quasikristalline Phase V1-QC-II statt. Hier wird deutlich, daß diese beiden Prozesse zeitlich überlagert ablaufen. Die Reflexe der quasikristallinen Phasen verschieben sich innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches von ca. 10 K kontinuierlich zu größeren Streuwinkeln und bleiben fortan bis zu einer Temperatur von 800 K in ihren Lagen konstant.
Bei dieser Temperatur wurde bereits die einsetzende Rückbildung der Zr_2Ni-Phase, die Bildung von Zr_2Cu und von Zr-Ti, sowie die Umwandlung der quasikristallinen Phase V1-QC-II in V1-QC-III beobachtet. Die Umwandlung der quasikristallinen Phase V1-QC-II ist in gleicher Weise wie zuvor die erste Umwandlung der Quasikristalle auf einen engen Temperaturbereich begrenzt. Im Gegensatz zur ersten Umwandlung ist die Umwandlung hier aber nicht durch eine kontinuierliche Verschiebung der Bragg-Reflexe gekennzeichnet. Vielmehr nehmen die Intensitäten der Bragg-Reflexe der Quasikristalle V1-QC-II zu Beginn der Umwandlung ab, während zugleich die Reflexe von V1-QC-III neu erscheinen und an Intensität zunehmen. Für die Umwandlung der Quasikristalle V1-QC-II in die Quasikristalle V1-QC-III kann somit eine Umwandlung durch eine kontinuierliche Veränderung der Struktur, gekennzeichnet durch eine Verschiebung der Bragg-Reflexe, ausgeschlossen werden. Die beobachtete Umwandlung deutet deutet dagegen vielmehr auf einen zugrundeliegenden Keimbildungsmechanismus hin. Möglicherweise besteht ein solcher Mechanismus auch für die erste Umwandlung der Quasikristalle (V1-QC-i in V1-QC-II), kann hier jedoch aufgrund zu geringer Unterschiede der Lagen der Bragg-Reflexe nicht aufgelöst werden.
Die quasikristalline Phase V1-QC-III ist im Folgenden stabil bis zu einer Temperatur von ca. 840 K. Hier bilden sich die Quasikristalle zugunsten von kristallinen Phasen zurück, möglicherweise der Zr-Ti-Phase.

9.4 Resumé

Die Untersuchungen zum Umwandlungsverhalten von V1-QC zeigen, daß sich bei einem Aufheizen mit 4 K/min die amorphe Phase zunächst polymorph und vollständig in eine quasikristalline Phase V1-QC-I umwandelt. Die Mikrostruktur von V1-QC weist dabei zu Beginn der Umwandlung ein Gefüge mit Korngrößen der Quasikristalle von wenigen nm auf, welche im weiteren einer starken Kornvergröberung unterliegt.
Die quasikristalline Phase zeigt dann bei höheren Temperaturen eine zweistufige Phasenumwandlungssequenz auf, in deren Verlauf weitere quasikristalline Phasen (V1-QC-II und V1-QC-III) auftreten. Die verschiedenen Quasikristalle unterscheiden sich dabei sowohl in ihrer Struktur als auch in ihrer Zusammensetzung.

[2] Ein ähnliches Verhalten wurde zuvor in Kapitel 8.5.2 auch für die Legierung V1-0 beobachtet

Teil IV

Diskussion und Zusammenfassung

Kapitel 10

Kristallisation der metallischen Massivgläser V4 und V1

Mit den in dieser Arbeit bisher gezeigten Resultaten zur Kristallisation von V1 und V4 und zusammen mit in der Literatur angegebenen und in eigenen Vorarbeiten [107] erzielten Ergebnissen wird in diesem Kapitel ein umfassendes Bild des Kristallisationsverhaltens von V4 und V1 und deren Fähigkeit, Quasikristalle zu bilden gezeichnet und bestehenden Modellen aus der Literatur gegenübergestellt.

10.1 Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf die Kristallisationssequenz

Bildung der primären Phasen bei isothermen Wärmebehandlungen

Für die Gläser V4 und V1 wurden in der vorliegenden Arbeit, bzw. in Vorarbeiten [107, 22, 23] eine Bildung von quasikristallinen Phasen bei isothermen Wärmebehandlungen innerhalb eines Temperaturbereiches von 593 K bis 673 K für V4 und von 643 K bis 693 K für V1 nachgewiesen. Die quasikristalline Phase stellt dabei jeweils die primäre Phase dar. Für V4 konnte gezeigt werden, daß die Quasikristalle metastabil sind, sie zerfallen bei verlängerten Glühdauern in kristalline Phasen.
Oberhalb von 673 K, bzw. 693 K bilden sich statt der Quasikristalle dagegen direkt kristalline Phasen aus dem Glas. In V1 ist dies eine Laves-Phase (siehe Kapitel 5.2.2) und in V4 entsteht nach [107] Be_2Zr, eine als Phase Z bezeichnete Phase und nachfolgend auch Zr_2Ni. Sowohl die C14-Laves-Phase als auch die Phase Z (Strukturtyp: σ-CrFe) können nach [42] als Frank-Kasper Phasen beschrieben werden, d.h. ihre atomare Struktur besteht aus leicht verzerrten Tetraedern („Polytetraedrische“ Phasen, siehe Kapitel 2.3.1). In der Laves-Phase sind dabei neben ikosaedrischen Anordnungen (mit der Koordinationszahl N= 12) auch solche mit N= 16 enthalten, in der Phase Z dagegen auch N= 14 und N= 15. Für die Laves-Phase konnte in Kapitel 5.2.2 ihre strukturelle Ähnlichkeit mit Quasikristallen direkt gezeigt werden.
Für die Legierung V1 ist bekannt, daß sich aus der unterkühlten Schmelze (z.B. bei T_{iso}= 900 K [138]) oder bei einem langsamen Abkühlen der flüssigen Schmelze mit dT/dt ca. 0,05 K/s [139] dagegen in großen Anteilen eine tetragonale Zr_2Cu-Phase bildet. Diese stellt eine stabile Phase des binären Systems Zr-Cu dar. Nach [42] handelt es sich hierbei allerdings nicht um eine polytetraedrische Phase. Auch in V4 bilden sich bei langsamen Abkühlen der Schmelze ebenfalls keine polytetraedrischen Phasen, sondern vor allem Be_2Zr und Zr_2Cu [139].
Damit wird deutlich, daß mit abnehmender Temperatur, d.h. mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze, die Neigung, polytetraedrische, bzw. quasikristalline Phasen auszubilden zunimmt.

Einfluß einer Langzeitwärmebehandlung unterhalb von T_g auf das Umwandlungsverhalten von V4

In Kapitel 4.1 wurde für das Glas V4 gezeigt, daß sich während einer Wärmebehandlung bei 573 K bis zu einer Glühdauer von 126 d keine nachweisbaren

quasikristallinen oder kristallinen Phasen bilden. Jedoch führt diese Wärmebehandlung (im Folgenden „Vorglühung“ genannt) in einem nachfolgenden Aufheizexperiment mit einer Heizrate von 4 K/min zu einem stark von der Vorglühdauer abhängigen Umwandlungsverhalten des Glases. Während der Vorglühung müssen demnach Änderungen in der Mikrostruktur des Glases ablaufen, welche diese Veränderungen des Umwandlungsverhaltens hervorrufen. Eine Betrachtung des Umwandlungsverhaltens des Glases in Abhängigkeit der Vorglühdauer erlaubt damit in gewisser Weise einen Rückschluß auf die während der Vorglühung stattfindenden Änderungen in der Struktur des Glases.

Reduzierung des freien Volumens

Als ein erster Effekt wurde eine Ausbildung eines endothermen Wärmeereignisses in Form eines Maximums im Thermogramm bei T_g gefunden, dessen Wärmeinhalt bis zu einer Vorglühdauer von 4 d kontinuierlich zunimmt und für längere Vorglühdauern dann annähernd konstant bleibt. Ein solches Wärmeereignis wird in vielen metallischen und nichtmetallischen Gläsern beobachtet und ist in einer temperaturabhängigen strukturellen Relaxation des Glases begründet [140, 141, 142].
Bedingt durch den Abschreckvorgang bei der Herstellung des Glases, wird die Schmelze generell in einem Nichtgleichgewichtszustand eingefroren, d.h. das Glas weist gegenüber dem Gleichgewichtszustand eine erhöhte freie Energie auf. Dies äußert sich im Glas u.a. in einer verringerten Dichte, bedingt durch ein eingefrorenes Überschuß-Volumen [143].
Eine isotherme Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb T_g führt dann zu einer Abnahme des freien Volumens bis auf den der jeweiligen Temperatur der Wärmebehandlung entsprechenden Gleichgewichtswert im Glas (Volumenrelaxation). Das freie Volumen im Gleichgewicht wird dabei als linear mit der Temperatur zunehmend angenommen [144]. Bei den in Aufheizexperimenten üblichen Aufheizraten (hier 4 K/min) kann, aufgrund der geringen Mobilität der Atome unterhalb von T_g, im relaxierten Glas nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechend ausreichend freies Volumen generiert werden. Oberhalb von T_g ist die Mobilität im Glas dann ausreichend, so daß hier freies Volumen sehr schnell gebildet wird. Dazu ist Energie notwendig, welche zu dem beobachteten endothermen Wärmeereignis im Bereich des Glasübergangs führt.
Bei 573 K ist im Glas V4 diese strukturelle Relaxation, d.h. die Reduzierung des Überschuß-Volumens nach 4 d Vorglühdauer abgeschlossen und das freie Volumen hat annähernd seinen Gleichgewichtswert für diese Temperatur erreicht.

Begünstigte Bildung von Quasikristallen

Eine weitere Auswirkung längerer Vorglühungen ist eine systematische Veränderung der Kristallisationssequenz bei einem Aufheizen des vorgeglühten Glases (siehe Kapitel 4.3). Der Beginn der Kristallisation T_x verschiebt sich nach längeren Zeiten mit zunehmender Vorglühdauer zu geringeren Temperaturen, d.h. die Kristallisation des Glases wird durch die Vorglühung erleichtert.
Aus dem Glas im Herstellungszustand bildet sich beim Aufheizen insbesondere eine Zr_2Ni-Phase. In [107] wurde vermutet, daß sich aus dem Glas zunächst Kristalle der in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 4.4 beschriebenen CsCl-Phase und der Phase Z, sowie von Be_2Zr bilden und die Kristallisation der Zr_2Ni-Phase bevorzugt an diesen primär gebildeten Phasen ansetzt. Dagegen wird nach Vorglühdauer von bis zu 42 d zunächst die CsCl-Phase in ihrer Bildung stark begünstigt, so daß diese als alleinige primäre Phase beim Aufheizen auftritt. Nach einer Vorglühdauer von 84 d stellt dagegen eine quasikristalline Phase die primäre Phase dar, deren Bildung mit einem eigenen, der Bildung der kristallinen Phasen vorgelagerten Wärmeereignis verbunden ist. In einer durch Aufheizen mit 4 K/min vollständig kristallisierten Probe von V4 nach 84 d Vorglühdauer konnten nun die Phasen Zr_2Ni und Be_2Zr nicht mehr nachgewiesen werden, d.h. die Kristallisation verläuft hier anders als aus dem Herstellungszustand. Mit weiter zunehmender Vorglühdauer bis zu 128 d verschieben sich beim Aufheizen die Bildungstemperaturen der Quasikristalle weiter zu niedrigeren Temperaturen. Jedoch zeigt sich gegenüber dem für 84 d vorgeglühten Material nun nur noch eine geringe Abhängigkeit der

Bildungstemperaturen von der Vorglühdauer.

Diese Untersuchungen belegen, daß die thermische Geschichte des Glases V4 entscheidend für dessen Kristallisationsverhalten, das aus der Glasstruktur folgt, ist. Die amorphe Phase von V4 unterliegt somit während der Vorglühung weitreichenden strukturellen Änderungen, sowohl der topologische Ordnung („strukturelle Relaxation“) und der chemische Ordnung (Einfluß auf Kristallisation).
Es liegt damit der Schluß nahe, daß die aus Molekulardynamischen Berechnungen für unterkühlte Schmelzen erhaltene, mit abnehmender Temperatur zunehmende Neigung der Einstellung einer ikosaedrischen Nahordnung (ISRO) (siehe Kapitel 2.3.1) auch in dem vielkomponentigen Systemen V4 und V1 eine bedeutende Rolle spielt. Dies führt in diesen Gläsern sogar zur Bildung von quasikristallinen Phasen.

10.2 Entmischung der Gläser bei der Kristallisation

In Kapitel 6 wurde gezeigt, daß die Bildung der quasikristallinen Phasen in V4 und V1 von einer weitreichenden Entmischung begleitet ist. Die in V4 und auch in V1 gebildeten Quasikristalle (QC-V4 und QC-V1) weisen einen geringen Gehalt an Be und einen gegenüber den amorphen Ausgangsphasen erhöhten Gehalt an Ti auf. Zr ist in den Quasikristallen gegenüber V4, bzw. V1 leicht angereichert, während die Gehalte von Ni und Cu nahezu unverändert bleiben. Die relativen Änderungen bei der Bildung der Quasikristalle sind dabei in beiden Gläsern ähnlich.
Dagegen ist die in V4 durch die Vorglühung in ihrer Bildung begünstigte CsCl-Phase vermutlich vor allem in Be angereichert. Bei den während der Vorglühung im Glas ablaufenden Prozessen spielen offenbar Be und Ti eine entscheidende Rolle.
Oftmals wird die Bildung von Quasikristallen in metallischen Massivgläsern über eine während der Herstellung des Glases eingebrachte Population von Keimen für Quasikristalle erklärt, an denen dann bei einer Wärmebehandlung ein heterogenes Wachstum der Quasikristalle erfolgt [87, 95]. Die Art der Keimbildung von Quasikristallen in metallischen Massivgläsern ist jedoch umstritten. In z.B. Zr-Al-Ni-Cu Gläsern wurde sowohl eine heterogene Keimbildung [87, 88], als auch eine prinzipiell homogene, aber „gestörte“ Keimbildung gefunden [89].
Aufgrund des großen Unterschiedes der Zusammensetzungen in Be der in V4 und V1 gebildeten Quasikristalle von den amorphen Ausgangslegierungen, sollten vorhandene wachstumsfähige Keime, insbesondere über eine inhomogene Verteilung von Be in der Mikrostruktur der Gläser identifizierbar sein. Für das Glas V1 wurde jedoch, sowohl mittels direkter Methoden (3-DAP[1]) in [110] als auch indirekter Methoden (SANS[2]) (z.B. in [145, 146]) eine homogene Verteilung der Konstituenten auf einer Größenskala im nm-Bereich nachgewiesen. Dies deutet auf einen homogenen Keimbildungsmechanismus für die Bildung der Quasikristalle im Glas V1 und damit auch in V4 hin.

10.3 Quasikristallbildung, Stabilität der Gläser und Glasbildungsfähigkeit

Kinetische Aspekte der Quasikristallbildung

Die Bildung der Quasikristalle unterscheidet sich in beiden Gläsern hinsichtlich ihrer Kinetik. In V1 erreicht die Wachstumsrate bei einer Wärmebehandlung bei T_{iso}= 643 K nach ca. 30 min ihr Maximum und nach ca. 120 min ist die Quasikristallbildung weitgehend abgeschlossen (siehe Kapitel 5.1). Die Quasikristalle weisen hier sehr geringe Größen von lediglich bis zu 10 nm auf, d.h. das entstehende Gefüge ist nanokristallin. Dagegen kann in V4 bei dieser Temperatur nach [107, 23, 22] erst bei einer Glühdauer von 6 h eine Bildung von Quasikristallen nachgewiesen werden und nach Glühdauern von ca. 15 h erreichen die Quasikristalle Größen von bis zu 100 nm.
Dieser Unterschied spiegelt sich auch bei der Kristallisation der Gläser beim kontinuierlichen Aufheizen des Glases aus dem Ausgangszustand mit 4 K/min wieder. Die Stabilität der tiefunterkühlten Schmelze, gemessen an der Differenz von T_x und T_g , ΔT, ist bei V4 mit ΔT= 122 K sehr viel größer als bei V1 mit

[1] 3-DAP: 3-dimensional atom probe
[2] SANS: small angle neutron scattering

Δ T= 51 K. In V1 wird hier eine quasikristalline Phase gebildet, während in V4 direkt kristalline Phasen entstehen. Das Glas V1 hat also eine im Vergleich zu V4 größere Neigung quasikristalline Phasen zu bilden.
Auch in anderen Zr-basierten Glassystemen wird ein dem Zr-Ti-Ni-Cu-Be System ähnliches Kristallisationsverhalten beobachtet. So weist z.B. das Glas $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{17,5}Al_{7,5}$ („Zr-65“) ein ΔT=89 K auf und bildet wie V4 nur bei isothermen Wärmebehandlungen in der Nähe des Glasübergangs eine quasikristalline Phase, nicht jedoch bei kontinuierlichem Aufheizen mit 20 K/min [88, 85, 87].[3] Dagegen bildet ein in der Zusammensetzung nur wenig verschiedenes Glas $Zr_{69,5}Ni_{11}Cu_{12}Al_{7,5}$ („Zr-69“) direkt beim Aufheizen Quasikristalle, weist jedoch lediglich ein ΔT= 54 K auf [87, 11]. Die erleichterte Bildung der Quasikristalle in Zr-69 ist auch hier im Vergleich zu Zr-65 von einer Abnahme der Kristallgrößen begleitet.
Ein gleicher Zusammenhang wurde auch in dem System $Zr_{62-X}Ti_XNi_8Cu_{20}Al_{10}$ gefunden (siehe z.B. [147, 148, 96]). Während das Ti-freie Glas bei einem Aufheizen mit 20 K/min kristalline Phase bildet, führt ein Zulegieren von Ti zu einer Erniedrigung der Stabilität des Glases und einer erleichterten Quasikristallbildung.

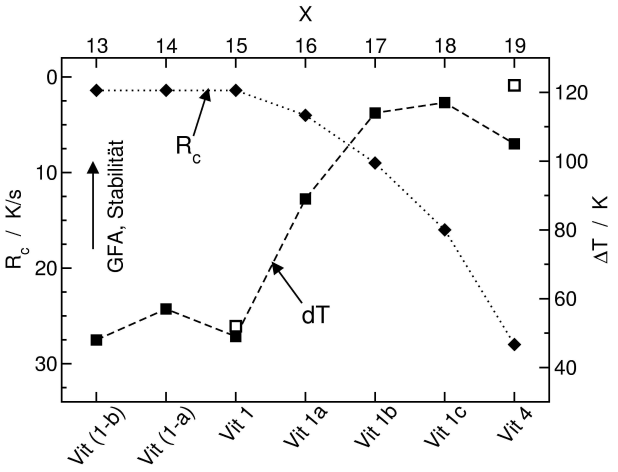

Abbildung 10.1: *Abhängigkeit der Glasstabilität (ΔT, bei einer Aufheizrate von 20 K/min) und der GFA (R_c) von der Zusammensetzung in einer Zr-Ti-Ni-Cu-Be Legierungsreihe (Die Zusammensetzung ist über den Parameter (X) beschrieben, siehe Fußnote). Die Werte wurden [3] entnommen. Die offenen Symbole geben die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werte von ΔT für V1 und V4 bei einer Aufheizrate von 4 K/min.*

Korrelation von Glasbildungsfähigkeit und Stabilität der Gläser

Glasbildungsfähigkeit (GFA) und Stabilität der Gläser von Zr-Ti-Ni-Cu-Be Legierungen wurden insbesondere von Waniuk et al. über eine Legierungsreihe, welche über die Gläser Vit1a, Vit1b und Vit1c[4] eine Verbindung zwischen V1 und V4 herstellt, systematisch untersucht [3, 21, 149]. Abbildung 10.1 zeigt die für diese Legierungsreihe in [3] erhaltenen Werte der Differenz $\Delta T = T_x - T_g$ und der kritischen Abkühlrate R_c (als eine Maß für die GFA). Zudem sind die in der vorliegenden Arbeit für V4 und V1 erhaltenen Werte für ΔT eingezeichnet.
Innerhalb der Reihe zeigt R_c einen kontinuierlichen Anstieg, bzw. eine abnehmende Glasbildungsfähigkeit in der Richtung von V1 zu V4. ΔT zeigt ein hierzu antikorreliertes Verhalten, d.h. die Legierungen mit den über den Wert von R_c höchsten GFA bilden Gläser mit der geringsten Stabilität. Ein gleicher Zusammenhang wurde auch in den schon genannten Zr-Ti-Ni-Cu-Al Legierungen gefunden [95, 148]. Die Ti-haltigen Legierungen zeigen eine gegenüber der Ti-freien Legierung erhöhte GFA, sind aber weniger stabilere Gläser und bilden leicht Quasikristalle.
Diese Gegenläufigkeit beider Eigenschaften steht damit der von Inoue für eine Vielzahl von glasbildenden Systemen gefundenen Faustregel entgegen, wonach eine höhere Glasbildungsfähigkeit einer Legierung mit einer höheren Stabilität des entsprechenden Glases einhergeht [35].

[3] Bei Anwesenheit von Sauerstoff als Legierungsbestandteil in Gehalten von mehr als 0,2 at-% bildet jedoch auch Zr-65 während des Aufheizens nach [86] eine quasikristalline Phase.

[4] Die Zusammensetzungen dieser Reihe ergeben sich zu: $(Zr_{37,5+2,5x}Ti_{62,5-2,5x})_{55}(Ni_{3x}Cu_{100-3x})_{41,25-1,25x}Be_{3,75+1,25x}$, wobei x ganzzahlige Werte von 13 bis 19 annimmt (mit X=15 für V1 und X=19 für V4).

10.4 Aktuell existierende Modelle zur Kristallisation Zr-basierter Gläser

Für die Kristallisation von metallischen Gläsern und insbesondere für die Bildung von nanokristallinen Mikrostrukturen werden in der Literatur verschiedene Modelle diskutiert (ein Vergleich der wichtigsten Modelle findet sich z.B. in [150]). Massivgläser auf Zr-Basis wurden diesbezüglich hauptsächlich vor dem Hintergrund einerseits einer der Kristallisation vorausgehenden spinodalen Entmischung der Gläser [146, 145, 151, 21] und andererseits einer ikosaedrischen Nahordnung (ISRO) der Gläser [95, 148, 152] betrachtet.

Spinodale Entmischung der Gläser

Für das Kristallisationsverhalten der Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser wurde ein Modell vorgeschlagen [21], welches auf einer vermuteten, der Bildung von Quasikristallen vorhergehenden spinodalen Entmischung der amorphen Phasen [151, 146, 145] aufbaut. Nach diesem liegen die Zusammensetzungen der betrachteten Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser V1 und V4 innerhalb einer Mischungslücke im festen Zustand. Die Entmischung in V1 (nach einer Glühbehandlung von 10 h bei 643 K) erfolgt nach [153] insbesondere in den Komponenten Ti und Be.
Die Gläser mit einer nur geringen Stabilität (z.B. V1) zeigen diesem Modell nach, aufgrund ihrer Zusammensetzung, eine hohe Neigung für die spinodale Entmischung, bzw. liegen innerhalb der Mischungslücke näher an der spinodalen Phasengrenzlinie als die Gläser mit einer hohen Stabilität (z.B. V4). In V1 führt die Entmischung demnach lokal schneller zu Bereichen in der Mikrostruktur des Glases, in welchen eine Bildung von quasikristallinen Phasen stark erleichtert ist [151, 21]. Wird diese Entmischung durch ein schnelles Aufheizen bis auf Temperaturen oberhalb der Mischungslücke unterbunden, kommt es zur Bildung von kristallinen Phasen.
Das Modell der spinodalen Entmischung bildet insbesondere für das System Zr-Ti-Ni-Cu-Be ein scheinbar schlüssiges Konzept der Stabilität und des Kristallisationsverhaltens in diesen Gläsern. Es bestehen jedoch folgende Probleme:

1. Das Auftreten einer spinodalen Entmischung in Zr-basierten Gläsern ist umstritten [110, 154, 155, 156].

2. Zudem kann mit diesem Modell keine Erklärung für die in der Untersuchung von Waniuk et al. [3] festgestellte Abhängigkeit der GFA von der Zusammensetzung der Legierung gegeben werden.

Einfluß einer ikosaedrischen Nahordnung der Gläser

Wie bereits eingehend in Kapitel 2.7 beschrieben, sind unterkühlte metallische Schmelzen durch eine ikosaedrische Nahordnung gekennzeichnet, welche nach Frank [12] die Ursache für die Unterkühlbarkeit der Schmelzen darstellt, da sie die Bildung von kristallinen Phasen behindert. Es ist demnach ein Einfluß der ISRO auch auf die Glasbildungsfähigkeit zu erwarten. Von Tanaka wurde ein Modell zur Glasbildungsfähigkeit vorgeschlagen, welches eine direkte Korrelation des Grades einer ISRO in der Schmelze mit der Glasbildungsfähigkeit beinhaltet (siehe Kapitel 2.8).
Die in vielen Massivgläsern beobachtete Bildung von Quasikristallen, welche z.B. im System Zr-Ni-Cu-Al durch Zulegieren von Ti erhalten werden kann, wurde in [95, 148] dahingehend gedeutet, daß in diesem Fall das Zulegieren von Ti in einer Erhöhung der ISRO im Glas resultiert. Dies hat wiederum direkt eine erleichterte Bildung von Quasikristallen zur Folge und führt damit zu der beobachteten Erniedrigung der Stabilität des Glases.
Einem Einfluß von Ti auf die Struktur dieser Gläser, bzw. des Grades einer ISRO und der durch Ti erhöhten GFA der Legierungen, wurde jedoch von Kim widersprochen [17]. Die Rolle von Ti wurde hier vielmehr in einer Unterbindung der Kristallisation an der Grenzfläche Legierungsschmelze/Cu-Kokille bei der Herstellung des Glases gesehen, welche zu der beobachteten Erhöhung der GFA Ti-haltiger Legierungen führt. Bei einem freien Abkühlen von levitierten Schmelztropfen der Legierungen zeigt dagegen das Ti-freie Glas eine höhere GFA als die

Ti-haltigen Legierungen auf.

Diese Betrachtungen zeigen (siehe hierzu auch Kapitel 2.7), daß noch kein Modell für Zr-basierte Gläser existiert, welches sowohl die Glasbildungsfähigkeit, als auch die Stabilität, bzw. das Kristallisationsverhalten der Gläser umfassend und konsistent beschreibt. Es deutet sich jedoch an, daß eine ISRO, bzw. die Fähigkeit eines Glases Quasikristalle zu bilden, einen maßgeblichen Einfluß auf die Kristallisation, bzw. die Stabilität eines Glases und damit auch auf die GFA hat. Ein solcher möglicher Einfluß der ISRO auf diese Eigenschaften wurde für Gläser des Zr-Ti-Ni-Cu-Be Systems bislang in der Literatur noch nicht berücksichtigt.

Kapitel 11

Die Rolle der ikosaedrischen Nahordnung in glasbildenden Zr-Ti-Ni-Cu(-Be) Legierungen

Einer der wesentlichen Unterschiede zwischen den Massivgläsern V1 und V4 ist deren Be Gehalt. Die starke Entmischung dieser Gläser während der Kristallisation, die u.a. zu Be-armen, bzw. Be-freien ikosaedrischen Quasikristallen führt, legt nahe, daß Be eine Schlüsselrolle bei der Phasenumwandlung von Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläsern spielt. Insbesondere sollten hiervon das Kristallisationsverhalten (z.B. die Kristallisationssequenz) und damit zusammenhängende Eigenschaften wie Glasbildungsfähigkeit und Stabilität des Glases, bzw. dessen Fähigkeit Quasikristalle zu bilden, beeinflußt werden. Die Untersuchungsergebnisse an den Legierungen in denen nur der Be-Gehalt variiert wurde (V4-X und V1-X; siehe Kapitel 8), rechtfertigen diese Vermutung. Insbesondere ist hier die Be-freie Legierung V4-0 hervorzuheben, welche ein vollständig quasikristallines Gefüge ausbilden kann (siehe Kapitel 7), d.h. in V4-0 ist die Ausbildung einer ikosaedrischen Nah- und Fernordnung gegenüber dem Massivglas V4 sehr stark erleichtert.
Die folgende Diskussion widmet sich zunächst der Rolle des Be bei der Glasbildungsfähigkeit der Legierungen. Es schließt sich eine detaillierte Beschreibung des Einflusses von Be auf die Struktur der Gläser, insbesondere im Hinblick auf eine ikosaedrische Ordnung, sowie des Kristallisationsverhaltens dieser Gläser an. Am Ende wird ein qualitatives Modell vorgestellt, wie Glasbildungsfähigkeit und Stabilität von Gläsern mit ihrer Zusammensetzung und damit mit der Struktur der Gläser verknüpft sind.

11.1 Glasbildungsfähigkeit; Rolle von Be

Sämtliche im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Legierungen können mittels Rascherstarrung der Schmelze im amorphen Zustand hergestellt werden (siehe Kapitel 8.1 und 9). Die Glasbildungsfähigkeit der Be-freien Legierungen V4-0, V1-0 und V1-QC ist jedoch gering, es können lediglich amorphe „Splat“-Folien mit Dicken von bis zu ca. 50 µm hergestellt werden. Insbesondere für die Legierung V4-0 wurde gezeigt, daß die GFA durch die Bildung von Quasikristallen während des Abschreckens begrenzt ist (siehe Kapitel 7.2).
Ausgehend von V1-0 und V4-0 wird bereits durch eine Zugabe von ca. 10 at-% Be eine signifikante Erhöhung der GFA erhalten. Auch „Splat“-Folien einer Dicke von ca. 150 µm sind nun noch amorph. Diese Glasbildungsfähigkeit ist jedoch für eine Massivglasbildung (hier für eine amorphe Erstarrung von „Ingots“) noch nicht ausreichend. Bis zu Be-Gehalten von 15 at-% in V4-X und 10 at-% in V1-X zeigen „Ingots“ eine vollständig kristalline Mikrostruktur, welche im Fall von V4-X von einer Zr_2Ni-Phase dominiert wird.
Oberhalb dieser Be-Gehalte, d.h. bei V4-20 und V1-15 wurde dann eine stark erhöhte GFA gefunden. Ingots der Legierung V1-15 zeigen eine vollkommen amorphe Mikrostruktur, während in V4-20 neben der amorphen Phase nur sehr geringe Anteile von kristallinen Phasen, vermutlich Zr_2Ni, enthalten sind. Innerhalb der Reihe V4-X ist die GFA zu hohen Be-Gehalten durch die Bildung einer Be_2Zr-Phase begrenzt, wel-

che in V4 in einzelnen Fällen und in V4-35 zu großen Anteilen auftritt. Dagegen bilden alle betrachteten Legierungen der Reihe V1-X von V1-15 bis V1-30 vollkommen amorphe Ingots. Eventuell ist auch hier die Glasbildung bei noch höheren Be-Gehalten durch die Bildung von Be_2Zr begrenzt.
Die Untersuchungen zeigen somit, daß der Be-Gehalt wesentlich die GFA der Legierungen bestimmt. Offenbar ist ein Mindestgehalt an Be notwendig, um eine Massivglasbildungsfähigkeit zu erreichen. Dieser Mindestgehalt ist dabei für beide Reihen verschieden. In V1-X liegt er bei 10-15 at-% Be und in V4-X bei ca. 20 at-%. In den V1-X Legierungen scheint dieser Einfluß von Be also stärker zu sein. Die Glasbildungsfähigkeit der Be-haltigen Legierungen hängt offenbar auch von der Zusammensetzung in Bezug auf Zr, Ti, Ni und Cu und damit auch der Struktur der Schmelzen ab, d.h. die GFA der Be-haltigen Legierungen muß unter den Gesichtspunkten einerseits der Zusammensetzung der jeweiligen Be-freien Variante (im Sinne eines „Grundsystems“) und andererseits der Höhe des Be-Gehaltes („Be-Effekt“) betrachtet werden.
Auf die besondere Rolle des Be bei der Glasbildung wurde bereits von Lin et al. sehr früh hingewiesen [24], wobei die Funktion des Be in einer Unterdrückung der Bildung einer C14-Laves Phase bei der Abkühlung der Schmelze gesehen wurde. Die Untersuchungen zur Reihe V4-X zeigen jedoch deutlich, daß Be die Bildung von Quasikristallen unterdrückt.
Während Vitreloy 1 der beste bekannte Glasbildner im Zr-Ti-Ni-Cu-Be System ist, aus dem amorphe Platten von bis zu 2,5 cm Dicke hergestellt werden können [19], ist der beste bekannte Glasbildner im Be-freien System Zr-Ti-Ni-Cu die Legierung $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ mit einer maximalen Dicke von Massivglasproben von 4 mm [24]. Die GFA dieser Legierung ist zwar größer als die von V1-0 oder V4-0, aber deutlich geringer als die der Be-haltigen Legierungen (z.B. V1 und V4). Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Bedeutung von Be für die GFA der Zr-Ti-Ni-Cu Legierungen.

11.2 Auswirkungen von Be auf die Struktur der Gläser

Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Gläsern der Reihen V4-X und V1-X (siehe Abbildungen 8.2 und 8.3) zeigte, daß der Gehalt an Be weitreichende Auswirkungen auf die Struktur der Gläser beider Legierungsreihen hat. Es deutete sich an, daß ausgehend von den Be-freien Gläsern V4-0 und V1-0, Be zu einer Abnahme des Ordnungsgrades im Glas und zu einer charakteristischen Verschiebung des ersten Beugungsmaximums führt.

11.2.1 Ikosaedrische Ordnung des Be-freien Glases V4-0

Es wurde in Kapitel 7 gezeigt, daß bei einem kontinuierlichen Aufheizen der amorphen Phase von V4-0 diese polymorph in eine quasikristalline Phase umwandelt. Die erhaltene Mikrostruktur ist insbesondere durch eine sehr geringe Korngröße der Quasikristalle mit Größen von bis zu ca. 15 nm (Zustand (I_A) in Abbildung 7.7, bzw. Abbildung 7.10) gekennzeichnet. Die Keimbildung für die Quasikristalle ist somit sehr stark erleichtert und führt zu einer hohen Zahl von Keimstellen in der amorphen Phase.

Vergleich der Diffraktogramme in den Zuständen amorph und quasikristallin

Ein erster Hinweis auf eine strukturelle Ähnlichkeit von amorpher und quasikristalliner Phase von V4-0 kann aus einem Vergleich der Lage der Intensitätsmaxima dieser beiden Phasen in den entsprechenden Diffraktogrammen in Abbildung 7.9 erhalten werden. So liegt z.B. der Schwerpunkt der beiden Bragg-Reflexe höchster Intensität der quasikristallinen Phase ((1/2 2/3 0/0) bei 2-Θ=35,4° und (0/0 2/4 0/0) bei 2-Θ=37,3°)[1] bei einem Streuwinkel von 2-Θ=36,50° und ist damit nahezu identisch zu der Lage des ersten Maximums der amorphen Phase bei 2-Θ=36,47°. In der Tat läßt sich die amorphe Streukurve von V4-0 näherungsweise aus der quasikristallinen Streukurve über eine einfache Verbreiterung der Bragg-Reflexe gewinnen.
Dies wurde derart durchgeführt, daß zunächst für die einzelnen Bragg-Reflexe der Quasikristalle in Diffraktogramm (I_A) in Abbildung 7.9 mittels des FPA[2] (siehe Kapitel 3.4.1) die relevanten Parameter

[1] Das Verhältnis der integralen Intensitäten der Reflexe beträgt: (1/2 2/3 0/0)/(0/0 2/4 0/0)=0,80.

[2] FPA: fundamental parameter approach

(Integrale Intensität, integrale Breite und Lage) bestimmt wurden, wobei der Untergrund als linear angenommen wurde. In der nachfolgenden Simulation des Diffraktogramms (I) der amorphen Phase wurden der Untergrund als auch die Position und die integrale Intensität der einzelnen Bragg-Reflexe konstant gehalten, so daß die Anpassung lediglich über eine Verbreiterung der Bragg-Reflexe erfolgt.

Abbildung 11.1 zeigt das gemessene Diffraktogramm der amorphen Phase von V4-0 im Vergleich zu dem wie oben beschrieben simulierten Diffraktogramm, sowie die Differenzkurve der beiden Diffraktogramme. Es ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung sowohl in den Intensitäten und den Lagen der diffusen Beugungsmaxima. Lediglich für das erste diffuse Maximum der amorphen Phase bei 2-Θ= 36,7° ergeben sich Abweichungen des simulierten zum gemessenen Diffraktogramm (siehe die Differenzkurve). Gleichartige Simulationen mit den Bragg-Reflexen weiterer im Glas V4-0 gebildeter kristalliner Phasen (Zr_2Ni, Zr_2Cu, Zr-Ti) ergeben dagegen keine qualitative Übereinstimmung (Abbildungen nicht gezeigt).

Robertson et al. haben in einer ähnlichen Weise in einer Al-Mn-Si Legierung über Diffraktogramme die Struktur der amorphen Phase mit einer quasikristallinen Phase verglichen, wobei neben der einfachen Verbreiterung der Bragg-Reflexe auch Phasonen-Defekte in die quasikristalline Phase eingeführt wurden [79]. Die Simulation führte ebenfalls zu einer guten Übereinstimmung des simulierten mit dem gemessenen Diffraktogramm der amorphen Phase. Dies wurde derart gedeutet, daß die amorphe Phase von Al-Mn-Si in ihrer Struktur einem stark gestörten Quasikristall entspricht, d.h. sie besteht aus unkorrelierten ikosaedrischen Clustern einer Größe von ca. 2,5 nm.

Schon diese einfache Analyse deutet somit daraufhin, daß die amorphe Phase von V4-0 eine der quasikristallinen Phase ähnliche Nahordnung[3] aufweist, bzw. aus ikosaedrischen Strukturelementen aufgebaut ist.

[3]Der Begriff der Nahordnung wird im Folgenden derart verwendet, daß er die Ordnung bis zu einem Abstand von ca. r= 1 nm beschreibt, also mehrere Koordinationsschalen umfaßt.

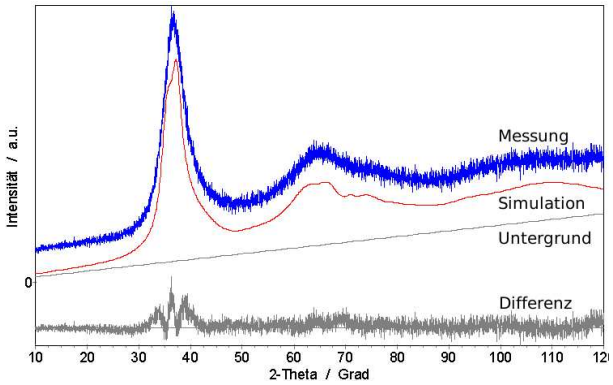

Abbildung 11.1: *Simulation eines Diffraktogramms der amorphen Phase von V4-0 (mit d≈ 45-50 µm) über eine Verbreiterung der Bragg-Reflexe der quasikristallinen Phase. Ebenso dargestellt sind der lineare Untergrund und die sich ergebende Differenzkurve des gemessenen und simulierten Diffraktogramms.*

Analyse der Nahordnung mittels Paarverteilungsfunktionen

Für eine weitergehende Charakterisierung der Struktur der amorphen Phase von V4-0 und der mit der Bildung der quasikristallinen Phase einhergehenden Änderungen der Nahordnung wurden aus den Diffraktogrammen der amorphen Phase (Zustand (0) in Abbildung 7.9) und der quasikristallinen Phase in den Zuständen (I_A) und (I) die jeweiligen Paarverteilungsfunktionen (PDF) über die in Kapitel 3.4.3 vorgestellte Methode einer inversen Fouriertransformation bestimmt. Die erhaltenen PDF sind in Abbildung 11.2 wiedergegeben.

Es ist dabei zu beachten, daß die PDF hier, aufgrund der im Vergleich zu Ti, Ni und Cu hohen Streukraft von Zr [157], maßgeblich von Zr-Zr und Zr-TM (TM = Cu, Ni, Ti)-Paarkorrelationen bestimmt werden. Der Anteil an TM-TM Paarkorrelationen in einer, ebenfalls aus Cu-K_α Röntgendiffraktogrammen ermittelten PDF eines Zr-Ti-Ni-Cu-Al Glases (wobei Al als TM gezählt wird) wurde in [96] zu ca. 10 at-% abgeschätzt und wird daher auch hier in erster Näherung vernachlässigt.

Alle dargestellten PDF zeigen ein erstes kleines Maximum bei einem Abstand r≈ 0,22 nm. Die Legierung V4-0 besteht jedoch lediglich aus Elementen, deren Atomdurchmesser nach [158] größer als r= 0,22

nm sind, so daß sich diesem ersten Maximum keine Paarkorrelation zuordnen läßt. Von daher wird es als ein Artefakt bei der Bestimmung der PDF angesehen und im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Die aus dem Diffraktogramm der amorphen Phase erhaltene PDF (0) weist ein erstes relativ scharfes Maximum der ersten Koordinationsschale bei r= 0,308 nm auf. Nach Durchlaufen eines Minimums bei r= 0,38 nm zeigen sich dicht aufeinander folgende Maxima der zweiten Koordinationsschale bei r= 0,51 nm und r= 0,58 nm und höherer Koordinationsschalen bei r= 0,77 nm und r= 1,03 nm. Bei größeren Abständen sind keine signifikanten Maxima in der PDF mehr enthalten. Die amorphe Phase von V4-0 weist damit eine Struktur auf, in der sich Paarkorrelationen bis zu einem Abstand von ca. 1 nm ausbilden. Bei einem Vergleich mit dem Atomradius für Zr mit r= 0,1603 nm [158] entspricht dies Paarkorrelationen bis zu einer vierten Koordinationsschale.

Die PDF der amorphen Phase ist somit der in Abbildung 2.4 gezeigten PDF (500 K) eines aus Simulationsrechnungen erhaltenen, ikosaedrisch geordneten Modellsystems qualitativ sehr ähnlich. Insbesondere weist sie ein in zwei Untermaxima aufgespaltenes Maximum in der zweiten Koordinationsschale auf. Dies unterscheidet die PDF klar von der ebenfalls in Abbildung 2.4 gezeigten PDF des Modellsystems bei 3000 K, d.h. der PDF eines flüssigen, ungeordneten Zustands.

Noch deutlicher wird die ikosaedrische Nahordnung der amorphen Phase in einem Vergleich mit den PDF der beiden Zustände (I_A) und (I) in Abbildung 11.2, welchen in Kapitel 7.4.1 eine einphasige, quasikristalline Mikrostruktur, d.h. ein sehr hoher Grad an ikosaedrischer Ordnung, zugeordnet wurde. Die PDF der quasikristallinen und der amorphen Phase sind bis zu einem Abstand von r= 0,9 nm in den Lagen der Maxima nahezu identisch, jedoch zeigen die Maxima der quasikristallinen Phase höhere Intensitäten. Zudem sind nun auch bis zu Abständen von mehreren nm deutliche Maxima in der PDF zu erkennen, d.h. in der quasikristallinen Phase sind Paarkorrelationen bis zu weit höheren Koordinationsschalen nachweisbar.

Die Nahordnung in der amorphen Phase ist also der der quasikristallinen Phase sehr ähnlich. Die quasikristalline Phase weist jedoch entsprechend der Größe der einzelnen Körner von bis zu ca. 15 nm,

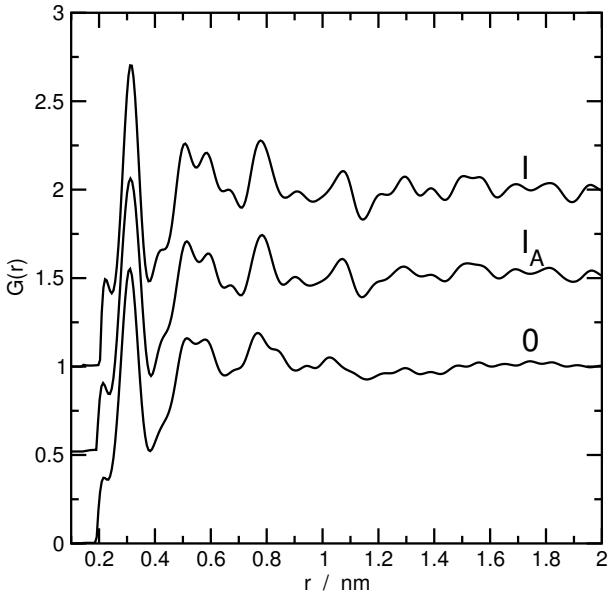

Abbildung 11.2: *Paarverteilungsfunktionen (PDF) der amorphen (0) und quasikristalliner Phasen ((I_A und (I)) in V4-0. Die PDF wurden aus den in Abbildung 7.9 gezeigten Diffraktogrammen dieser Zustände ermittelt.*

einen höheren Grad an Ordnung auf, bzw. besitzt eine Fernordnung. Entsprechend den schärferen Bragg-Reflexen im Diffraktogramm ist der Grad der Fernordnung für den Zustand (I) gegenüber Zustand (I_A) ausgeprägter.

Qualitativ gleiche Ergebnisse wurden für die PDF von amorpher und quasikristalliner Phase in der Legierung Pd-U-Si [78] erhalten. In gleicher Weise wie V4-0 bildet auch die Legierung Pd-U-Si ein einphasiges quasikristallines Gefüge aus [77, 10]. Auch hier unterscheiden sich die PDF beider Zustände lediglich durch eine Zunahme der Intensitäten und der Schärfe der Maxima bis zu einem Abstand von ca. 0,6 nm, sowie einer höheren Ordnung der quasikristallinen Phase bei größeren Abständen voneinander. Der amorphen Phase wurde daraufhin von den Autoren dieser Arbeit eine ikosaedrische Ordnung zugewiesen. In Analogie dazu wird hier der amorphen Phase von V4-0 ebenfalls eine der quasikristallinen Phase ähnliche Struktur zugeschrieben. Die amorphe Phase von V4-0 kann damit als eine quasikristalline Phase mit einer kleinen Kohärenzlänge beschrieben werden.

Eventuell stellen die in der amorphen Phase von V4-0 mittels HRTEM identifizierten, zuvor als Bereiche „erhöhter Ordnung“ bezeichneten Strukturen einer Größe von ca. 1 nm (siehe Abbildung 7.4), diese ikosaedrisch geordneten Bereiche dar.

Abhängigkeit des ikosaedrischen Ordnungsgrades von der Abschreckrate

In Kapitel 7.2, bzw. mit den Abbildungen 7.5 und 7.6 wurde gezeigt, daß amorphe Phasen von V4-0 in Abhängigkeit der Probendicke und damit also der Abschreckrate, ein verschiedenes Streuverhalten zeigen. Im Besonderen ergab sich, daß mit zunehmender Dicke der „Splat“-Folien die Intensität des Maximums Q_C in der Interferenzfunktion direkt zunimmt. In Abbildung 11.3 sind die bereits in Abbildung 7.6 gezeigten Interferenzfunktionen in einer Auftragung über $Q^*= Q/Q_0^{max}$, d.h. nach einer Normierung des Streuvektors Q auf die Lage des ersten Beugungsmaximums Q_0 bei Q_0^{max}=25,7 nm^{-1}, dargestellt.
Nach Sachdev et al. zeigt die Existenz des Maximums Q_C in der Interferenzfunktion eine vorhandene ikosaedrische Nahordnung (ISRO) der amorphen Phase an [159, 160].[4] Zudem stehen für eine ISRO die relativen Lagen der Beugungsmaxima Q_B und Q_C in einem vorgegebenen Verhältnis zu Q_0: Q_B^{ISRO}= 1,71*Q_0 und Q_C^{ISRO}= 2,04*Q_0. Diese Lagen für Q_B^{ISRO} und Q_C^{ISRO} sind in Abbildung 11.3 über die vertikalen Linien angegeben. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Lagen von Q_B^* mit dem theoretischen Wert. Die Lage von Q_C^* weicht jedoch von diesem ab, wobei dies zum Teil auf die Überlagerung von Q_B^* mit Q_C^* zurückzuführen sein kann. Eine Lage von Q_C^* bei kleineren Werten von Q^* wurde jedoch auch in der schon genannten ebenfalls ikosaedrisch geordneten amorphen Phase von Al-Mn-Si mit einem Wert von Q_C^*(Al-Mn-Si)= 1,95 [79] gefunden. Auch in der Arbeit von Sachdev et al. wurde dieser Unterschied bei einem Vergleich der theoretischen Lagen mit experimentell in amorphen Co gefundenen Lagen (Q_C^*(Co)=1,97) festgestellt. Die Lage von Q_C in V4-0 stimmt nahezu mit diesen überein. Offenbar ist dies ein für reale Systeme

[4] Sachdev et al. haben auf Grundlage eines Ginzburg-Landau Modells für eine frustrierte ikosaedrische Ordnung [161] den Strukturfaktor für ein ikosaedrisch geordnetes Glas berechnet

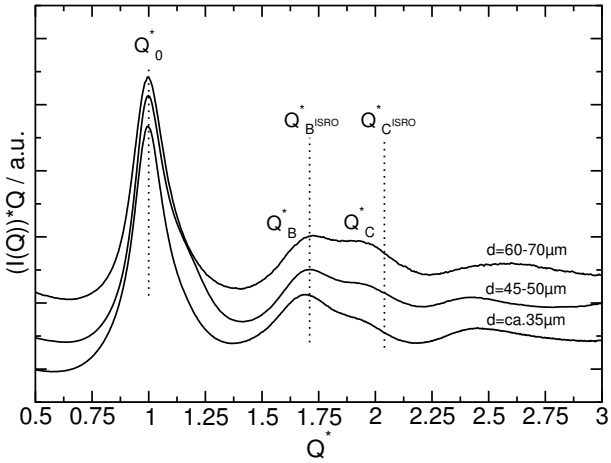

Abbildung 11.3: *Auf die Lage des Maximums von Q_0 normierte Interferenzfunktionen von Proben der Legierung V4-0 aus „Splat“-Folien der angegebenen Dicken. Die vertikalen Linien geben die geforderten Lagen der Beugungsmaxima Q_B^{*ISRO}=1,71*Q_0 und Q_C^{*ISRO}=2,04*Q_0 eines ikosaedrisch geordneten Glases nach Sachdev et al. [159, 160] an.*

charakteristischer Effekt.
Eine Verringerung der Abschreckrate bei der Herstellung des Glases hat somit direkt eine Zunahme des Grades der ISRO zur Folge. Hieraus resultiert, daß sich der Anteil der ikosaedrischen Ordnung während des Abkühlens der Schmelze vergrößert. Wird langsamer abgeschreckt, verbleibt der Schmelze mehr Zeit diese Ordnung einzustellen. Wie in Kapitel 7.2 gezeigt wurde (siehe Abbildung 7.3) besitzt eine „Splat“-Folie einer Dicke von 70-100 µm eine einphasige quasikristalline Mikrostruktur, d.h. bei einer weiter verringerten Abschreckrate mündet die Erhöhung der ikosaedrischen Ordnung der Schmelze in der Bildung einer ikosaedrisch geordneten Phase.

11.2.2 Störung der ikosaedrischen Ordnung durch Be

Vergleich der Diffraktogramme amorpher und (teil-)quasikristalliner Zustände Be-haltiger Legierungen

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß sich das Diffraktogramm der amorphen Phase von V4-0 über eine Verbreiterung der Bragg-Reflexe der quasikristalli-

nen Phase simulieren läßt. In den entsprechenden Diffraktogrammen stimmt die Lage des ersten Streumaximums der amorphen Phase Q_0^{max}(amorph) gut mit der Lage des Schwerpunktes des (1/2 2/3 0/0) und des (0/0 2/4 0/0) Bragg-Reflexes der aus der amorphen Phase gebildeten Quasikristalle überein.
Auch für Be-haltige Gläser der Reihe V4-X wurde in Kapitel 8.4 eine Bildung von Quasikristallen bei einem Aufheizen des Glases mit 4 K/min nachgewiesen (siehe Abbildung 8.5). In Abbildung 11.4 sind die charakteristischen Lagen der Streumaxima für die Gläser V4-0 bis V4-20 über deren Be-Gehalt aufgetragen. Die Lagen der Bragg-Reflexe und deren Schwerpunkt für die in den Gläsern gebildeten Quasikristalle verschieben sich mit zunehmendem Be-Gehalt des Glases nur wenig zu größeren Streuvektoren. Die Struktur und damit auch die Zusammensetzung der gebildeten Quasikristalle ist demnach relativ unabhängig vom Be-Gehalt des Glases. Dagegen zeigt die Lage des Streumaximums der amorphen Phasen eine größere Verschiebung zu ebenfalls größeren Streuvektoren.
Offenbar führt ein zunehmender Be-Gehalt zu einer zunehmenden Abweichung der Struktur der Gläser von einer, im Glas V4-0 noch vorhandenen ikosaedrischen Ordnung, die der quasikristallinen Ordnung engverwandt ist. Be kann demnach in den Gläsern der Reihe V4-X als eine „Störung“ der quasikristallinen Ordnung angesehen werden.

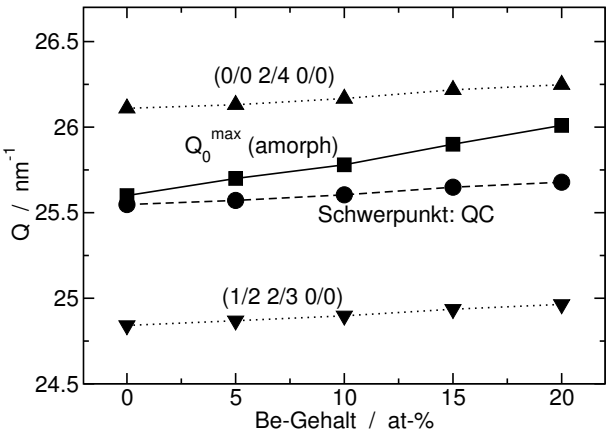

Abbildung 11.4: *Lage des ersten Streumaximums Q_0^{max} der amorphen Phasen von Legierungen der Reihe V4-X in Abhängigkeit vonihrem Be-Gehalt. Zum Vergleich sind die Lagen der Reflexe höchster Intensität (1/2 2/3 0/0) und (0/0 2/4 0/0) der quasikristallinen Phasen (Indizierung nach [122]), die sich in diesen Gläsern bei einem Aufheizen mit 4 K/min bilden, sowie die Lagen der Schwerpunkte dieser Bragg-Reflexe eingetragen*

Auswirkung von Be auf das Streuverhalten (XRD) der Gläser

In Abbildung 11.5 sind die in Kapitel 8, bzw. in den Abbildungen 8.2 und 8.3 gezeigten Diffraktogramme von Gläsern der Legierungsreihen V4-X und V1-X, in gleicher Weise wie zuvor die Interferenzfunktionen in Abbildung 11.3, in einer Auftragung über $Q^* = Q/Q_0^{max}$ dargestellt.Die Diffraktogramme wurden hier zudem mittels eines Fourier-Filters geglättet. Abweichungen der Lage der Intensitätsmaxima Q_B^* und Q_C^* von den für eine ISRO des Glases vorgegebenen Lagen von $Q_B^*(ISRO)$= 1,71 [159, 160] sind aus dieser Abbildung direkt ersichtlich. Das Maximum Q_C^* ist in diesen Diffraktogrammen nur andeutungsweise zu erkennen, so daß hier keine Aussage über eine Abhängigkeit der Lage von Q_C^* gemacht werden kann.

Für die Be-freien Gläser V4-0 und V1-0 ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Lage von Q_B^* mit der für eine ISRO des Glases vorgegebenen Lage. Dagegen zeigt sich in beiden Legierungsreihen eine Abhängigkeit der Lage von Q_B^* vom Be-Gehalt des Glases. Q_B^* ist mit zunehmendem Be-Gehalt des Glases zu kleineren Werten verschoben. Auch dieser Sichtweise nach führt Be also zu einer zunehmenden Abweichung der Ordnung des Glases von einer ISRO.
In der Reihe V4-X sind die Änderungen bei geringen Be-Gehalten jedoch gering, erst ab einem Be-Gehalt von 20 at-% ergeben sich deutliche Verschiebungen. In V1-X wird dagegen schon bei Be-Gehalten von 10 at-% eine merkliche Verschiebung beobachtet.
Abbildung 11.6 zeigt aus Elektronenbeugungsaufnahmen erhaltene und ebenfalls normierte Interferenzfunktionen für die Gläser V4-0, -10, -20, für V4 und V4-35. Für diese Untersuchungen wurden die Proben ausschließlich „Splat“-Folien einer Dicke von ca. 50 µm entnommen, so daß die Herstellungsbedingungen der verschiedenen Legierungen direkt vergleichbar sind.
Auch hier zeigt sich - in gleicher Weise wie zuvor für

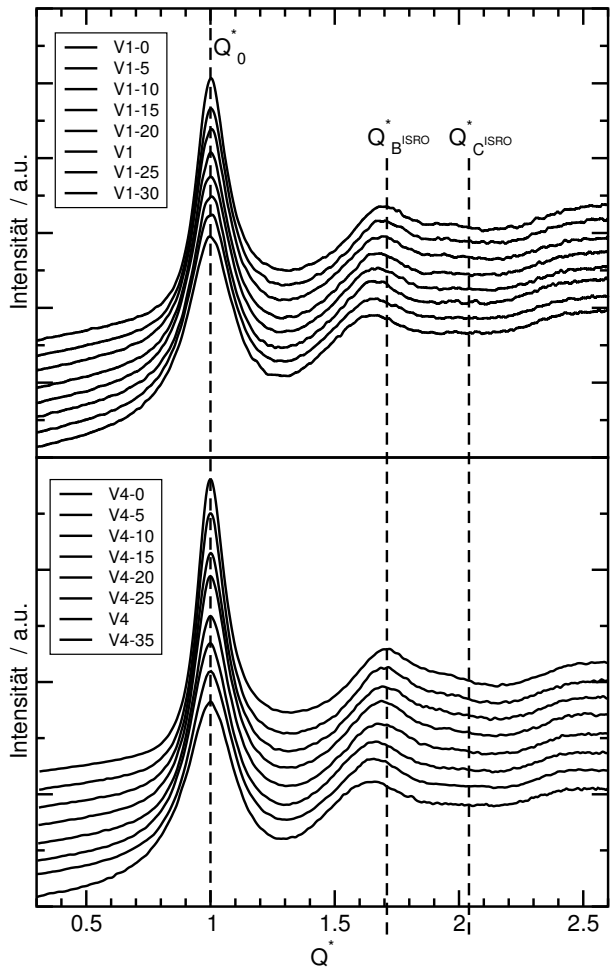

Abbildung 11.5: *Darstellung der auf die Lage des Maximums des ersten Beugungsmaximums normierten Röntgenbeugungsdiagrammen der amorphen Zustände der Legierungen der Reihe V4-X. Die Diffraktogramme wurden jeweils mittels eines Fourier-Filters geglättet.*

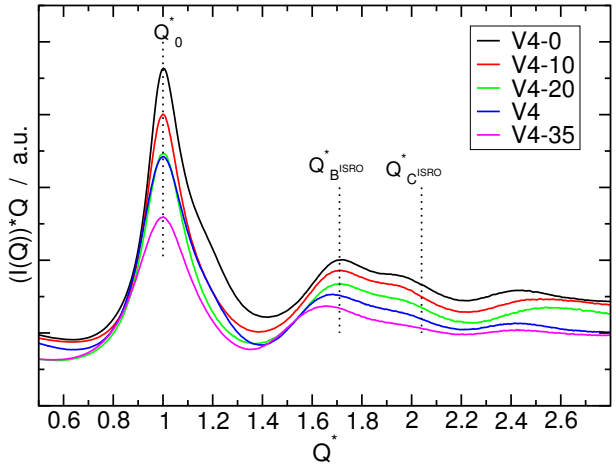

Abbildung 11.6: *Über SAED Aufnahmen erhaltene normierte Interferenzfunktionen von Gläsern der Legierungsreihe V4-X. Die jeweiligen Proben entstammen „Splat"-Folien mit d≈ 50 µm.*

die Röntgendiffraktogramme - eine direkte Abhängigkeit der Lage von Q_B^* vom Be-Gehalt des Glases. Für die Gläser mit einem Be-Gehalt von bis zu 20 at-% werden wiederum nur geringe Abweichungen von der idealen Lage einer ISRO erhalten, während sich für V4 und V4-35 größere Verschiebungen von Q_B^* zu kleineren Werten ergeben. Diese TEM-Untersuchungen zeigen somit, daß unabhängig von den Herstellungsbedingungen, mit zunehmendem Be-Gehalt die Struktur der Gläser von einer ISRO abweicht.

Eine Quantifizierung dieser Abweichung der Struktur der Gläser von einer ISRO wurde aus den in Abbildung 11.5 gezeigten Röntgendiffraktogrammen der Reihen V4-X und V1-X vorgenommen, indem die prozentuale Abweichung ΔQ_B^* gemäß:

$$\Delta Q_B^* = \frac{Q_B^* - Q_B^*(ISRO)}{Q_B^*(ISRO)} * 100 \qquad (11.1)$$

bestimmt wurde. Abbildung 11.7 zeigt die erhaltenen Werte von ΔQ_B^* für Gläser der Reihe V4-X und von V1-X in Abhängigkeit von deren Be-Gehalt. Die Gläser der Reihe V4-X zeigen - in Übereinstimmung mit der oben erwähnten Beobachtung - bis zu einem Be-Gehalt von 10 at-% nur geringfügige Abweichungen von dem für eine ISRO vorgegebenen Wert $Q_B^*(ISRO)$ mit Werten von ΔQ_B^* bis zu -0,7%. Mit weiter zu-

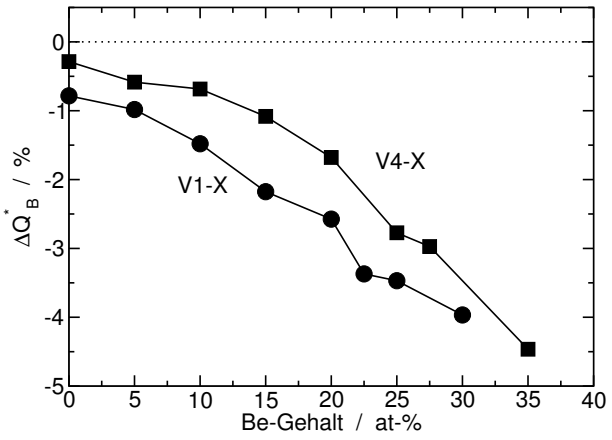

Abbildung 11.7: *Abweichung der Struktur amorpher Phasen der Legierungsreihen V4-X und V1-X von einer ISRO, als Wert von ΔQ_B^* (siehe Text), in Abhängigkeit vom Be-Gehalt der Legierungen aufgetragen.*

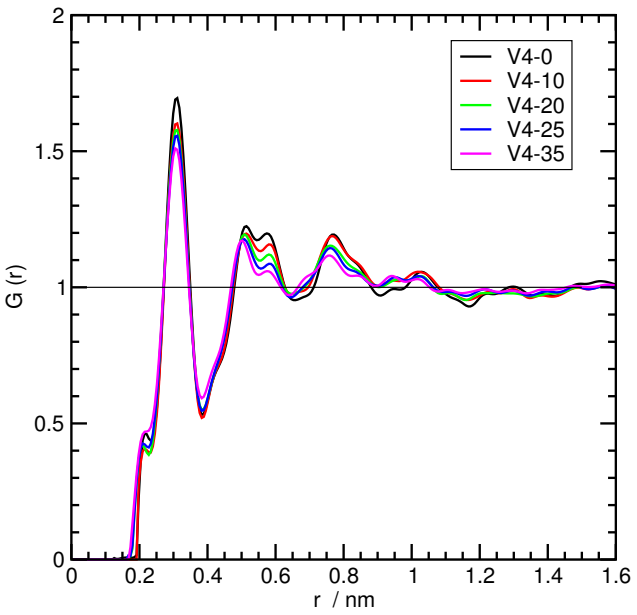

Abbildung 11.8: *Paarverteilungsfunktionen G(r) von Gläsern der Legierungsreihe V4-X*

nehmendem Be-Gehalt nimmt die Abweichung bis zu ΔQ_B^*= -4,5% für V4-35 stark zu. Die Legierungen der Reihe V1-X folgen der gleichen Tendenz, allerdings werden bei gleichen Be-Gehalten und auch schon in der Be-freien Variante V1-0 jeweils größere Abweichungen, d.h. Werte von ΔQ_B^*, erreicht.

Analyse über Paarverteilungsfunktionen

Anhand der in Abbildung 8.2 gezeigten Diffraktogramme der Gläser von V4-X wurde eine Bestimmung der Paarverteilungsfunktion (PDF) über die in Kapitel 3.4.3 dargestellten Methode einer inversen Fouriertransformation durchgeführt. In Abbildung 11.8 sind die derart erhaltenen PDF für die Gläser V4-0, -10, -20, -25 und -35 dargestellt. Die PDF der Gläser V4-5, -15 und V4 sind hier, der Übersichtlichkeit der Darstellung wegen, nicht abgebildet. Sie liegen jedoch innerhalb der systematischen Entwicklung der gezeigten PDF.

Es ist im Falle der Be-haltigen Gläser zu beachten, daß Be gegegenüber den restlichen Komponenten der Legierung und insbesondere gegenüber Zr einerseits eine sehr stark verringerte Streukraft für Röntgenstrahlung [157] und andererseits eine kleinere Atomgröße [158] aufweist. In diesem Sinne kann Be in Bezug zu seiner Auswirkung auf die PDF näherungsweise als eine Leerstelle mit einem „kleinen“ Volumen beschrieben werden. Dies hat direkt zur Folge, daß Paarkorrelationen an denen Be beteiligt ist, in der PDF nicht sichtbar sind.

Die weitreichendsten Auswirkungen von Be auf die PDF ergeben sich für die Maxima der zweiten Koordinationsschale. Das Maximum bei r= 0,51 nm (in V4-0) zeigt bis zu einem Be-Gehalt von 15 at-% lediglich eine leichte Abnahme in der Intensität. Ab einem Be-Gehalt von 15 at-% verschiebt sich dieses jedoch in seiner Lage in zunehmendem Maße zu kleineren Abständen. Das dritte Maximum bei r = 0,575 nm (in V4-0) zeigt dagegen eine sehr starke Abnahme in seiner Intensität mit zunehmenden Be-Gehalt der Gläser auf, d.h. durch Be werden diejenigen Paarkorrelationen übernächster Nachbarn in der Struktur der Gläser unterbunden, welche zu dem Maximum in der PDF bei 0,575 nm (in V4-0) führen. Dies deutet auf einen starken Einfluß einer chemischen Ordnung in den Be-haltigen Legierungen hin, an der Be wesentlich beteiligt ist.

Die in der PDF von V4-0 erkennbaren Maxima bei Abständen größer als 0,6 nm zeigen bei den V4-X Gläsern mit zunehmenden Be-Gehalt ebenfalls eine

Abnahme in ihrer Intensität, d.h Be führt demnach zu einer Abnahme des Ordnungsgrades des Glases, wie sie sich auch schon aus der Bestimmung der Kohärenzlängen der amorphen Phasen aus den Diffraktogrammen ergab.
Ein ähnliches Verhalten der PDF bezüglich der zweiten Koordinationsschale, wurde in [162] für Zr-Ni-Cu-Al Gläser bei Zulegieren von Ta beobachtet. Während das Ta-freie Glas hier lediglich ein Maximum in der PDF aufweist, zeigt das Ta-haltige Glas eine deutliche Aufspaltung in zwei Untermaxima und nach [163] eine stark erleichterte Bildung einer quasikristallinen Phase aus dem Glas, d.h. das Zulegieren von Ta führt demnach zu einer Erhöhung des ikosaedrischen Ordnungsgrades im Zr-Ni-Cu-Al Glas, während Be in den Zr-Ti-Ni-Cu Gläsern zu einer Erniedrigung der ISRO führt.
Eine Betrachtung der Struktur von metallischen Gläsern im Bezug auf eine ikosaedrische Ordnung im Sinne von Sachdev et al., d.h. der Abhängigkeit der Lage von Q_B^* von der Zusammensetzung der Gläser, wurde bislang für Massivgläser noch nicht systematisch angewendet. Jedoch deuten sich ähnliche Zusammenhänge auch in der Literatur gezeigten Diffraktogrammen von Gläsern an, in denen jeweils eine Komponente in ihrem Gehalt variiert wurde. So zeigen z.B. Diffraktogramme von Gläsern von Legierungsreihen auf Basis von Zr-Ni-Cu-Al bei einer Zugabe von Ti [96], bzw. Fe. [164] ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit im Verhältnis der Lagen des ersten und des zweiten Maximums von der Zusammensetzung des Glases, welche im Fall des Ti begleitet sind von einer großen Änderung der GFA und der Fähigkeit aus der amorphen Phase Quasikristalle zu bilden [95, 148].

11.2.3 Resumé

Die vorausgehende Diskussion über die Struktur von Zr-Ti-Ni-Cu(-Be) Gläsern zeigt somit, daß die Be-freien Gläser der Legierungsreihen V4-X und V1-X einen hohen Grad an ikosaedrischer Ordnung aufweisen. Das Be in den Be-haltigen Gläsern führt dann zu einer Störung dieser ikosaedrischen Ordnung.

11.3 Einfluß von Be auf das Kristallisationsverhalten der Gläser

Um den Einfluß von Be auf das Kristallisationsverhalten der Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser (V4-X und V1-X) systematisch im Hinblick auf ihren Be-Gehalt darzustellen, ist es sinnvoll mit den entsprechenden Be-freien Gläsern zu beginnen. Wie in Kapitel 6 im Detail aufgeführt, weisen diese Gläser die gleichen Verhältnisse zwischen Zr, Ti, Ni und Cu auf, wie die entsprechenden Be-haltigen Gläser.

11.3.1 Bildung von Quasikristallen aus Be-freien amorphen Zr-Ti-Ni-Cu

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde bei Wärmebehandlungen der jeweiligen amorphen Phasen der Be-freien Legierungen V4-0, V1-0 und V1-QC eine Bildung von Quasikristallen gefunden. Die amorphen Phasen in Splat-Folien dieser Legierungen mit einer Dicke von jeweils ca. 45-50 µm, d.h. nach vergleichbaren Abschreckraten der Schmelze, weisen gleichartige Diffraktogramme auf. Auch in ihren quasikristallinen Zuständen zeigen sie mit vorhandenen Korngrößen der Quasikristalle von wenigen nm eine ähnliche Mikrostruktur (für V4-0 und V1-QC vergleiche Abbildung 7.10 und 9.5 Zustand I_A). Das Umwandlungsverhalten der amorphen Phasen, bzw. der Kristallisationsmechanismus der Quasikristalle der Gläser V1-0 und V1-QC einerseits und andererseits von V4-0 unterscheiden sich jedoch grundsätzlich.

Keimbildungslose Kornvergröberung in V1-0 und V1-QC

Bei einem Aufheizen von amorphem V1-0 und V1-QC mit 4K/min (siehe Abbildungen 8.12 und 9.1) wird kein endothermer Glasübergang, d.h. ein Übergang des amorphen festen Zustandes in die tiefunterkühlte Schmelze beobachtet, und tritt in V1-QC auch bei einer Heizrate von 40 K/min nicht auf. Dagegen erscheint im Thermogramm von V1-0 und von V1-QC direkt ein exothermes Wärmeereignis, mit welchem die Bildung der quasikristallinen Phase verbunden ist.

Für die Legierung V1-QC wurde diese Umwandlung als polymorph identifiziert. Für V1-0 konnten in dieser Arbeit zwar keine entsprechenden TEM-Untersuchungen durchgeführt werden. Es kann jedoch, anhand der Diffraktogrammen in Abbildung 8.13, in einer ähnlichen Weise wie zuvor für V4-0 in Abbildung 11.4, die Zusammensetzung der amorphen Phase mit den Quasikristallen verglichen werden.
Dieser Vergleich ist in Abbildung 11.9 wiedergegeben. Hier sind die Lagen der beiden Bragg-Reflexe höchster Intensität der Quasikristalle, bzw. deren Schwerpunkt und das des Streumaximums der amorphen Phase Q^0_{max}(amorph) für V1-0 im Vergleich zu V1-QC und V4-0 sowie zwei weiterer im Rahmen der Arbeit untersuchter Legierungen $Zr_{46,3}Ti_{29,1}Ni_{12,3}Cu_{12,3}$ (V1-QC$_b$) und $Zr_{45,6}Ti_{34,4}Ni_{13,9}Cu_{6,1}$ (V1-QC-III) eingetragen[5]. Für V4-0 wurde in Kapitel 7.2 ebenfalls gezeigt, daß die Bildung von Quasikristallen polymorph verläuft.
Während für die polymorph Quasikristalle bildenden Gläser V4-0 und für V1-QC der Schwerpunkt der Bragg-Reflexe der Quasikristalle nahezu mit dem Streumaximum der amorphen Phase übereinstimmt, ergibt sich für V1-0 eine große Abweichung in diesen Lagen (vergleiche hierzu Abbildung 7.13 für V4-0 und 8.14 für V1-0). Dies hat zur Folge, daß eine Simulation der amorphen Streukurve, wie sie zuvor in Abschnitt 11.2.1, bzw. Abbildung 11.1 für V4-0 durchgeführt wurde, nicht gelingt. Dies deutet daraufhin, daß die in V1-0 gebildeten Quasikristalle eine von der amorphen Phase verschiedene Zusammensetzung aufweisen und demnach die Umwandlung amorph-quasikristallin in V1-0 nicht polymorph ist. Diesem Kriterium nach, verläuft auch in den Gläsern V1-QC-III und V1-QC$_b$ die Bildung der Quasikristalle polymorph.
In den beiden Gläsern V1-0 und V1-QC erstreckt sich in einem Wärmeflußdiagramm das mit der Bildung der Quasikristalle beim Aufheizen mit 4 K/min verbundene Wärmeereignis über einen sehr weiten Temperaturbereich (in V1-QC annähernd 200 K und in V1-0 ca. 133 K (siehe Abbildung 9.1, bzw. 8.12). Ein solch breites Wärmeereignis wird als ein Anzeichen für eine Bildung einer (quasi-)kristallinen Phase aus der amorphen Phase nach einem keimbildungslosen Kornvergröberungs-Mechanismus angesehen [165, 80]. Die freigesetzte Wärme entspricht hier u.a. dem Energiegewinn aus der durch die Kornvergröberung bedingten Reduzierung von Grenzflächen zwischen benachbarten Körnern in der Probe.

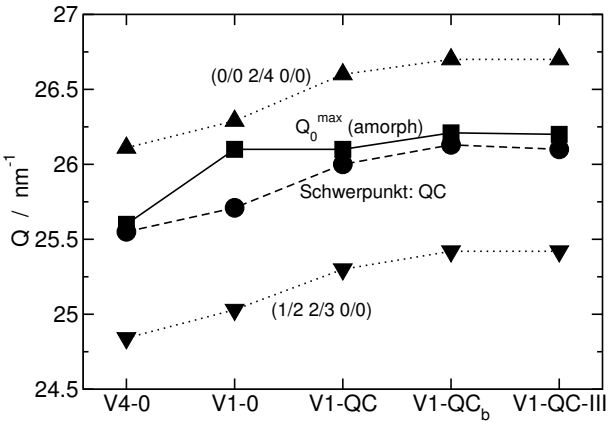

Abbildung 11.9: *Lage der Beugungsmaxima Q_0^{max} der amorphen Phasen von V4-0, V1-0 und V1-QC. Zum Vergleich sind die Lagen der Reflexe höchster Intensität ((1/2 2/3 0/0) und (0/0 2/4 0/0); Indizierung nach [122]) der quasikristallinen Phasen, die sich in diesen Gläsern bei einem Aufheizen mit 4 K/min bilden, sowie die Lagen der Schwerpunkte dieser Bragg-Reflexe eingetragen*

Eine Unterscheidung zu einer Umwandlung über eine Keimbildung ist über isotherme Wärmebehandlungen möglich. Diese wurden für die beiden Gläser V1-0 und V1-QC bei jeweils T_{iso}= 573 K durchgeführt (siehe Abbildungen 9.2 und 8.15). Beide zeigen hier, nach einem durch einen Einschwingvorgang des Kalorimeters verursachten anfänglichen starken Zunahme des exothermen Wärmeflusses, eine kontinuierliche Abnahme im Wärmefluß bis zum Erreichen der Basislinie. Dieses Verhalten kann nach [80, 81] auf eine keimbildungslose Kornvergröberung zurückgeführt werden. Fälle, in denen auch für eine Umwandlung über Keimbildung ein solches Signal des Wärmeflusses auftreten kann[6] kann für die für die

[5]Die entsprechenden Wärmeflußdiagramme, bzw. Diffraktogramme sind für V1-QC-III und V1-QC$_b$ im Anhang wiedergegeben (Abbildungen A.6, A.7, bzw. A.8 und A.9)

[6]Hierbei handelt es sich um ein stark ausgeprägtes ein-, bzw. zweidimensionales Wachstum von nadel-, bzw. plattenförmigen Kristallen oder Ausscheidungen (Kristallisationkinetik nach

hier betrachteten Gläser ausgeschlossen werden.
In den Legierungen V1-0 und V1-QC müssen demnach in den amorphen Phasen bereits wachstumsfähige Keime vorhanden sein. Die Zeit während des Abschreckens der Schmelze hat hier ausgereicht, um diese zu bilden oder sie waren bereits in der Schmelze vorhanden und wurden durch den Abschreckvorgang eingefroren. Diese Keime wachsen dann bei einer Wärmebehandlung lediglich. Die amorphen Phasen von V1-QC und V1-0 müssen demnach, [80, 81] folgend, eigentlich als eine *mikroquasikristalline* Phase beschrieben werden. Im weiteren werden diese dennoch, dem allgemeinen Sprachgebrauch folgend, als amorphe Phasen, bzw. Gläser bezeichnet.

Die während des Aufheizens von amorphem V1-QC und V1-0 durchgeführten In-situ XRD Untersuchungen bestätigen direkt diesen Bildungsmechanismus der Quasikristalle. Hier zeigt sich insbesondere (siehe Abbildung 9.8, bzw. 8.14), daß z.B. in V1-QC während des Aufheizens deutliche Bragg-Reflexe der Quasikristalle erst bei einer Temperatur von 690 K im Diffraktogramm identifiziert werden können, obwohl bei dieser Temperatur schon 70% des gesamten, mit der Bildung der Quasikristalle verbundenen Wärmeinhaltes, freigesetzt wurden, d.h. vorher liegt ein extrem nanokristallines Gefüge vor, welches in seinem Streuverhalten nicht von der amorphen Phase unterschieden werden kann. Dies kann die beobachtete große Wärmefreisetzung in WE-I erklären, da für die Vergröberung von Teilchen mit sehr geringen Größen, der Anteil an Grenzflächen in der Mikrostruktur sehr groß ist. Dagegen zeigen die TEM Aufnahmen der „späten“ Zustände I_A und I in V1-QC (siehe Abbildung 9.5), daß hier zwar eine deutlich sichtbare Vergröberung bereits großer Körner stattfindet, diese jedoch nur noch mit einer geringen exothermen Wärmefreisetzung verbunden ist (siehe Abbildung 9.1).

Johnson-Mehl-Avrami [166]). Beide Fälle können im Folgenden für die Bildung von Quasikristallen in V1-QC und V1-0 aufgrund der TEM-Untersuchungen (siehe z.B. für V1-QC Abbildung 9.5) jedoch ausgeschlossen werden.

Keimbildung in V4-0

Die Bildung der Quasikristalle aus der amorphen Phase von V4-0 bei einem Aufheizen mit 4 K/min ist im Gegensatz zu derjenigen in den amorphen Phasen V1-0 und V1-QC mit einem ausgeprägten Wärmeereignis in einem relativ engen Temperaturbereich des Thermogramms verbunden (siehe Abbildung 7.7). Bei einer Heizrate von 40 K/min wird zudem ein endothermer Glasübergang beobachtet.
In einem isothermen Experiment bei T_{iso}= 593 K wird anders als bei V1-QC und V1-0 ein Minimum im Thermogramm erst nach t_I= 35 s beobachtet (siehe Abbildung 7.8), d.h. die Bildung der Quasikristalle beginnt erst nach dieser Inkubationszeit. Dieses Verhalten wird als ein Indiz für eine Phasenumwandlung über Keimbildung mit anschließendem Wachstum gedeutet [81, 166]. Solch ein Minimum kann allerdings nach [81] auch bei einem Kornvergröberungs-Mechanismus ausgebildet werden. Jedoch ist hierfür ein stark anomales Kornwachstum vonnöten, d.h. einzelne wenige Körner nehmen auf Kosten kleinerer Kristalle sehr stark in ihrer Größe zu. Abbildung 7.10 belegt jedoch, daß sich eine gleichmäßige Größenverteilung der Körner der Quasikristalle einstellt. In V4-0 werden also offenbar beim Abschrecken der Schmelze weder vorhandene Keime eingefroren, noch reicht die Zeit während des Abschreckens der Schmelze aus um wachstumsfähige Keime zu bilden. Diese müssen dann erst während der Wärmebehandlung aus der amorphen Phase gebildet werden (Inkubationszeit).
Auch die In-Situ XRD-Untersuchungen zeigen ein von V1-QC, bzw. V1-0 stark verschiedenes Umwandlungsverhalten der amorphen in die quasikristalline Phase von V4-0. Entsprechend der stark ansteigenden Wärmefreisetzung mit Beginn der Quasikristallbildung bei T_x(QC)= 585 K, zeigen sich gleich scharfe Bragg-Reflexe der Quasikristalle. Anschließend findet mit weiter zunehmender Temperatur bis zum Zerfall der Quasikristalle bei T= 667 K auch in V4-0 eine Kornvergröberung statt.

Vergleichende Diskussion

Ein der Bildung von Quasikristallen in V1-0 und V1-QC gleiches Umwandlungsverhalten, d.h. eine poly-

morphe Bildung von Quasikristallen über Kornvergröberung, wurde auch in Al-Mn und Al-Fe Gläsern beobachtet [80, 81]. Dagegen zeigten Al-Mn-Si- und Al-Cu-V- [82], sowie Pd-U-Si Gläser [10] zwar ebenfalls eine polymorphe Umwandlung in eine quasikristalline Phase, jedoch ist hierfür eine Keimbildung notwendig. Bislang konnte noch kein Kriterium gefunden werden, welches eine Einteilung von Gläser in eine der beiden Gruppen erlaubt [167, 26].

Im Gegensatz zu den oben genannten Al-basierten Gläsern wird in dieser Arbeit im System Zr-Ti-Ni-Cu ein Übergang des Kristallisationsverhaltens von einem keimbildungslosen zur Kristallisation über Keimbildung innerhalb eines Legierungssystems beobachtet. V4-0 und V1-0, bzw. V1-QC unterscheiden sich dabei nur um bis zu maximal 15 at-% in ihren Zr-, bzw. Ti-Gehalten und bis zu ca. 6 at-% in ihren Ni-, bzw. Cu-Gehalten. Innerhalb des zwischen V4-0 und V1-0, bzw V1-QC liegenden Bereiches der Zusammensetzungen existiert somit ein relativ scharfer Übergang des Kristallisationsverhaltens.

Wie im vorangegangenem Abschnitt bereits dargestellt wurde, bestehen enge Zusammenhänge zwischen Glasstruktur und Kristallisation. Im Zusammenhang mit der keimbildungslosen Umwandlung amorph-quasikristallin muß die Struktur der Gläser noch genauer betrachtet werden. Sind sie wirklich amorph oder mikro(quasi)kristallin? Damit verbunden ist die Frage nach der Definition des Begriffs amorpher Phasen. Auf diese Frage wird in Kapitel 12 näher eingegangen werden. In Abschnitt 12.4 wird dort ein atomares Modell der Struktur der Gläser vorgeschlagen, das aufbauend auf der Zusammensetzung der Gläser, Kriterien für das Verständnis des unterschiedlichen Kristallisationsverhaltens liefert.

11.3.2 Einfluß von Be

Stabilität der Gläser

Ein Zulegieren von Be zu den Be-freien Gläsern V4-0 und V1-0 führt sowohl in der Legierungsreihe V4-X und auch in V1-X generell zu einer Verschiebung des ersten exothermen Wärmeereignisses und, sofern meßbar, auch der Glasübergangstemperatur T_g zu höheren Temperaturen (siehe Kapitel 8). In Abbildung 11.10 sind die für die Gläser beider Reihen erhaltenen Werte von T_g und von T_x über dem Be-Gehalt der Legierung aufgetragen.

Es zeigt sich, daß die Werte von T_g mit zunehmendem Be-Gehalt in beiden Reihen zunehmen, die Reihe V1-X jedoch jeweils höhere Werte von T_g aufweist. Bis zu einem Be-Gehalt von 15 at-% sind die Werte von T_x in beiden Legierungsreihen nahezu identisch, nehmen aber mit dem Be-Gehalt zu. Bei und oberhalb von 20 at-% Be nimmt jedoch T_x für V4-X deutlich stärker zu, während in V1-X bis zu Be-Gehalten von 30 at-% keine starken Änderungen auftreten. Bei einem Be-Gehalt von 35 at-% in V4-35 hat T_x dann wieder deutlich abgenommen.

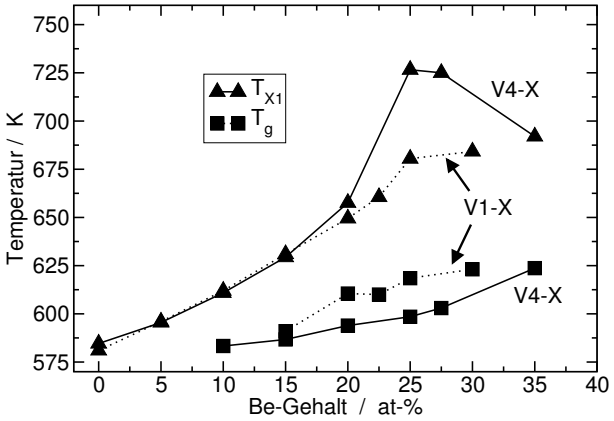

Abbildung 11.10: *Glasübergangstemperaturen T_g und Beginn der Kristallisation T_x in Gläsern der Reihen V1-X und V4-X bei einer Aufheizrate von 4 K/min in Abhängigkeit vom Be-Gehalt.*

Das sich hieraus ergebende Bild der thermischen Stabilität der Gläser (dargestellt über $\Delta T = T_x - T_g$) ist in Abbildung 11.11 dargestellt. Die Legierungsreihe V4-X zeigt mit ΔT= 128 K ein deutliches Maximum bei V4-25. Dagegen wird in V1-X der maximale Wert von ΔT= 50-60 K über einen weiten Bereich von V1 bis V1-30 erreicht.

Be besitzt also auf die Kristallisation der Gläser einen in beiden Legierungsreihen verschiedenartigen Einfluß. In ähnlicher Weise, wie zuvor in Kapitel 11.1 für die Glasbildungsfähigkeit festgestellt, muß daher dieses unterschiedliche Verhalten auf die Variation der Gehalte an Zr, Ti, Ni und Cu und den daraus resultie-

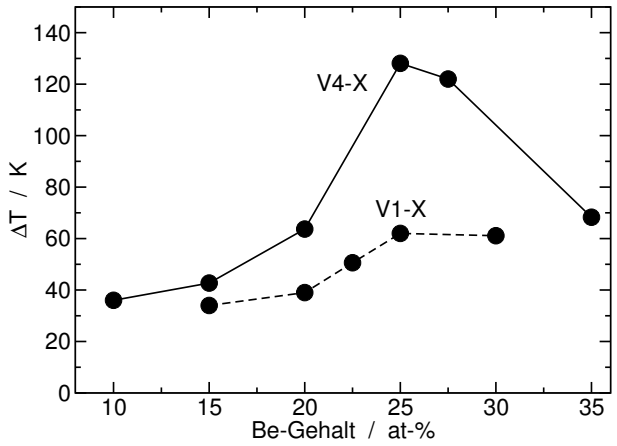

Abbildung 11.11: *Thermische Stabilität (ΔT) von Gläsern der Legierungsreihen V4-X und V1-X bei einer Aufheizrate von 4 K/min.*

renden Unterschieden in der Struktur der Gläser zurückgeführt werden.

Kristallisation von Gläsern der Legierungsreihe V1-X

Für die Legierungsreihe V1-X wurde in Kapitel 8.5 gezeigt, daß bis zu einem Be-Gehalt von 10 at-% die Gläser ein dem Glas V1-0 gleichartiges Umwandlungsverhalten zeigen. Im Einzelnen kann, wie in V1-0, ein Glasübergang nicht im Thermogramm nachgewiesen werden und die Kristallisation der amorphen Phase ist mit einem breiten exothermen Wärmeereignisses verbunden (siehe Abbildungen 8.11 und 8.12). Bei isothermen Wärmebehandlungen ergibt sich lediglich eine monotone Zunahme im Wärmeflußdiagramm (siehe Abbildung 8.15). Damit wird diesen Behaltigen Gläsern kein Minimum des Wärmeflusses beobachtet, d.h. auch in den V1-X Gläsern mit einem Be-Gehalt von bis zu 10 at-% verläuft die Bildung der quasikristallinen Phase, in der gleichen Weise wie in V1-0, also über eine keimbildungslose Kornvergröberung.
Eine V1-X Legierung mit 15 at-% Be (V1-15) zeigt demgegenüber ein verändertes Kristallisationsverhalten. Es deutet sich ein endothermes Wärmeereignis, also ein Glasübergang im Thermogramm an. Bei einer isothermen Wärmebehandlung des Glases mit 15 at-% Be zeigt das Wärmeflußdiagramm eine Form, die auf eine Überlagerung zweier Prozesse hindeutet. Einer dieser Prozesse ist mit einem relativ raschen Anstieg der Wärmeflußkurve verbunden, während letzterer eine Ausbildung eines Minimums im Wärmefluß zeigt. Das läßt ebenfalls auf ein gegenüber V1-0 verändertes Kristallisationsverhalten schließen. In Anlehnung an die Diskussion in Abschnitt 11.3.1 bedeutet dies, daß sich ein Teil der Quasikristalle neben einer Kornvergröberung nun auch über eine Keimbildung bilden. Bei einem Be-Gehalt von 22,5 at-%, d.h. für das Glas V1, zeigt sich nun im Aufheizexperiment ein deutlicher Glasübergang und das isotherme Wärmeflußdiagramm weist jetzt lediglich ein klares Minimum auf, d.h. die Quasikristalle in V1 bilden sich über einen reinen Keimbildungsprozeß.
Be behindert demnach in der Legierungsreihe V1-X die Bildung von Quasikristallen. Offenbar sind die in Gläsern bis zu 10 at-% Be (V1-10) vorhandenen Keime bei höheren Be-Gehalten der Gläser gestört, so daß für die Bildung von Quasikristallen eine Keimbildung notwendig ist.

Kristallisation von Gläsern in V4-X

In der Legierungsreihe V4-X besteht eine gegenüber V1-X veränderte Ausgangsposition, da bereits im Befreien Glas V4-0 für die Bildung von Quasikristallen eine Keimbildung notwendig ist. Jedoch wird auch in V4-X ein Einfluß von Be auf den Mechanismus der Quasikristallbildung beobachtet.
Bis zu einem Be-Gehalt von 15 at-% zeigen die V4-X Gläser ein gleichartiges Kristallisationsverhalten wie V4-0, d.h. die Form des ersten Wärmeereignisses (Bildung von Quasikristallen) und des zweiten Wärmeereignisses (Zerfall der Quasikristalle) im Thermogramm bleiben nahezu unverändert (siehe Abbildung 8.4). Lediglich der Beginn der Kristallisation verschiebt sich jeweils mit zunehmendem Be-Gehalt des Glases zu höheren Temperaturen, d.h. Be behindert die Bildung der Quasikristalle. Die Ähnlichkeit der Quasikristallbildung innerhalb der Gläser mit Be-Gehalten kleiner als 15 at-% wurde mittels der In-Situ XRD Untersuchungen direkt gezeigt, in welchen V4-0 (siehe Abbildung 7.13) und V4-10 (siehe Abbildung 8.6) ein annähernd gleiches Kristallisationsverhalten zeigen. Wie bereits in Kapitel 8.4.3 dargestellt, kann die Quasikristallbildung in V4-15

auch bei einer sehr stark erhöhten Aufheizrate von 100 K/min nicht unterbunden werden. Offenbar hat Be in der Reihe V4-X bis zu einem Gehalt von 15 at-% keinen weitreichenden Einfluß auf die Keimbildung für die Quasikristalle.
Bei einem Be-Gehalt von 20 at-% deutet sich in den DSC-Thermogrammen der Aufheizexperimente ein Wechsel des Bildungsmechanismus der Quasikristalle an. Zum einen hat sich die Form der DSC-Kurve für das erste Wärmeereignis nun deutlich gegenüber derjenigen in Thermogrammen von Gläsern mit kleineren Be-Gehalten verändert. Jedoch bildet sich auch hier noch eine quasikristalline Phase als primäre Phase aus dem Glas. Zum anderen unterscheidet sich in V4-20 nun deutlich das Kristallisationsverhalten von Gläsern mit geringeren Be-Gehalten, wie sich aus den In-Situ XRD Experimenten direkt ergibt. Hier wird eine Veränderung der Quasigitterkonstante der Quasikristalle im Verlauf ihrer Entstehung beobachtet. Im Gegensatz zu den Gläsern mit geringeren Be-Gehalten kann nun die Bildung der Quasikristalle schon bei einer relativ geringen Erhöhung der Heizrate auf 20 K/min unterbunden werden. Demnach ist die Keimbildung für die Quasikristalle bei einem Be-Gehalt von 20 at-% im Vergleich zu Gläsern mit geringeren Be-Gehalten behindert und die Bildung von Quasikristallen ist stark gestört. Dennoch bilden sich nach [107] bei einer hinreichend geringen Aufheizrate (z.B. 0,2 K/min), bzw. bei isothermen Wärmebehandlungen unterhalb von 683 K, auch im Glas V4 Quasikristalle als primäre Phase.

Abbildung 11.12 zeigt ein aus den Resultaten dieser Arbeit erstelltes metastabiles Zustandschaubild von V4-X, an welchem der systematische Einfluß von Be auf die Kristallisation der V4-X Gläser anschaulich zusammengefaßt wird. Die eingezeichneten Phasengrenzlinien ergeben sich hierbei aus den mittels DSC festgestellten Umwandlungstemperaturen (T_g, T_x(QC) und T_x) bei einem Aufheizen der Gläser mit 4 K/min.

Die Be-freie Legierung V4-0 zeigt beim Aufheizen des Glases eine Umwandlung in ein einphasiges quasikristallines Gefüge. Die Quasikristalle besitzen einen großen Existenzbereich bis zu ihrem Zerfall, bzw. ihrer Umwandlung in kristalline Phasen. Mit zunehmendem Be-Gehalt nimmt die Bildungstemperatur für die

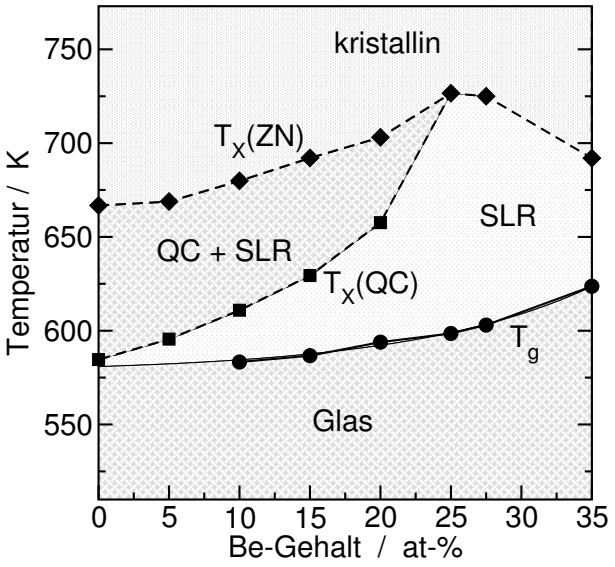

Abbildung 11.12: *Metastabiles Zustandsschaubild für das Legierungssystem V4-X bei kontinuierlichem Aufheizen mit 4 K/min. Die Phasengrenzlinien ergeben sich aus der Glastemperatur T_g, der Bildungstemperatur T_x(QC) der Quasikristalle, bzw. T_x der kristallinen Phasen. Die Werte von T_g für Be-Gehalte kleiner als 15 at-% wurden über eine Extrapolation (exp-Funktion) aus den Werten bei höheren Be-Gehalten erhalten.*

Quasikristalle stärker zu, als deren Umwandlungstemperaturen in kristalline Phasen. Dies hat zur Folge, daß sich der Existenzbereich der Quasikristalle mit zunehmendem Be-Gehalt verkleinert und bei einem Be-Gehalt von 25 at-% keine Bildung von Quasikristallen beim Aufheizen des Glases mehr beobachtet wird.
Zugleich beeinflußt Be auch die Lage der Glasübergangstemperatur T_g. In V4-0 kann bei einer Heizrate von 4K/min ein Glasübergang nicht nachgewiesen werden, wohl aber bei einer Heizrate von 40 K/min (siehe auch Abbildung 7.7), d.h. der Glasübergang ist bei 4 K/min von dem exothermen Wärmeereignis der Quasikristallbildung überdeckt. Durch die Behinderung der Quasikristallbildung durch Be, verschiebt sich die Quasikristallbildung zu höheren Temperaturen, so daß nun das Glas die Möglichkeit hat in einem Glasübergang in die tiefunterkühlte Schmelze überzugehen. In der Tat kann bei einem Be-Gehalt von 10 at-% ein Glasübergang bei einer Heizrate von 4 K/min

eindeutig nachgewiesen werden.
Die Zunahme von T_g mit dem Be-Gehalt des Glases ist geringer als diejenige der Bildungstemperatur der Quasikristalle. Hieraus resultiert dann der sehr große Existenzbereich der tiefunterkühlten Schmelze für die Gläser mit bis zu 25 at-% Be. Für V4 und Gläser mit höherem Be-Gehalt bilden sich beim Aufheizen mit 4 K/min keine Quasikristalle mehr und die Bildung der kristallinen Phasen setzt wieder bei etwas niedrigeren Temperaturen ein, da dann die Bildung von Be_2Zr, als einer Phase mit einem hohen Be-Gehalt, stark erleichtert ist.
Dieses Bild zeigt deutlich, daß die Ursache für die große Stabilität gegen Kristallisation von V4-25 und von V4 in einer Unterdrückung der Bildung von Quasikristallen zu finden ist.

11.3.3 Vergleichende Diskussion

In Kapitel 4 wurde gezeigt, daß die in V4 gebildeten Quasikristalle, trotz des hohen Be-Gehaltes von V4, einen sehr geringen Be-Gehalt aufweisen, oder sogar frei in Be sind [108]. Die die Quasikristalle umgebende amorphe Phase ist dementsprechend in Be angereichert (siehe EFTEM Aufnahme in Abbildung 4.10 (d)). Dies bedeutet, daß auch Keime für die Quasikristalle in V4 einen geringen Be-Gehalt aufweisen müssen und deren Umgebung reicher an Be wird. Diese Entmischung bewirkt direkt eine Erhöhung der Grenzflächenenergie σ eines Keims in der amorphen Phase, da sich diese in ihrer Zusammensetzung und damit auch in ihrer Struktur unterscheiden. Diese Erhöhung von σ resultiert im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie, d.h. nach Gleichung 2.2, im allgemeinen in einer Erhöhung der Energiebarriere zur Bildung eines Keims, d.h. die Keimbildung wird erschwert.
Bis zu einem Be-Gehalt von 15 at-% (in V4-X) wurde jedoch ein dem Be-freien Glas sehr ähnliches Kristallisationsverhalten festgestellt, jedoch findet die Kristallisation bei höheren Temperaturen statt. Möglicherweise sind auch in den Gläsern bis zu V4-15 die gleichen lediglich „leicht gestörten“ Keime wie in V4-0 enthalten, weisen dann aber in ihrer Umgebung erhöhte Be-Gehalte auf. Die dadurch erhöhte Grenzflächenenergie behindert dann die Keimbildung und führt zu den höheren Bildungstemperaturen der Quasikristalle. Oberhalb von 15 at-% Be-Gehalt, d.h. bei V4-20 werden bedingt durch den hohen Be-Gehalt dann auch die durch Be gegenüber V4-0 „leicht gestörten“ Keime weitreichender gestört, so daß nun für eine Keimbildung von Quasikristallen neben den schon in V4-0 gegebenen notwendigen Umordnungen der Zr-, Ti-, Ni- und Cu-Atome auch noch eine langreichweitige Diffusion von Be notwendig ist.
Diese Sichtweise wird unterstützt durch die Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten in der Legierungsreihe V1-X. Hier wurde das Kristallisationsverhalten bis zu einem Be-Gehalt von 10 at-% wie in V1-0 lediglich als ein Wachstum von in der amorphen Phase vorhandenen Keimen gefunden, d.h. Be führt bei den Gläsern mit geringen Be-Gehalten nicht zu einer Störung der vorhandenen Keime. Be erschwert jedoch das Wachstum der Keime und dieses kann erst bei höheren Temperaturen, d.h. einer erleichterten Diffusion stattfinden. Bei einem Be Gehalt von 15 at-% sind die Keime nun aber gestört und nicht mehr wachstumsfähig und für eine Bildung von Quasikristallen ist eine Keimbildung notwendig.
Damit kann die Bildung von Quasikristallen in den beiden Massivgläsern V4 und V1 derart verstanden werden, daß sich bereits ihre Be-freien Varianten unterscheiden. Die Legierungen V4-0 und V1-0 können demnach als eine Art „Grundsystem“ für die Gläser V4 und V1 angesehen werden. Be bewirkt dann eine systematische Störung dieser leicht Quasikristalle bildenden „Grundsysteme“ und verringert folglich die Fähigkeit Quasikristalle zu bilden. Das erhöht wiederum, wie in Abschnitt 11.3.2 gezeigt, die thermische Stabilität der Gläser.

11.4 Modell der Glasbildungsfähigkeit und der Stabilität von Gläsern in Zr-Ti-Ni-Cu(-Be)

Die bisherige Diskussion hat gezeigt, daß Be eine Schlüsselrolle bei der Glasbildungsfähigkeit sowie der Struktur und der Kristallisation der entsprechenden Gläser einnimmt. Insbesondere anhand der Legierungsreihe V4-X kann der Einfluß von Be auf diese Eigenschaften gezeigt werden. Zu dieser Legierungsreihe gehören einerseits mit der Legierung V4 einer der besten bekannten metallischen Glasbildner und mit V4-0 ein Quasikristallbildner, dessen amorphe

Phase einen hohen Grad an ikosaedrischer Ordnung aufweist. Dies bedeutet, daß anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Resultate die in der Literatur bislang kontrovers diskutierte Bedeutung einer ikosaedrischen (Nah-)Ordnung für die Glasbildung und Stabilität von metallischen Gläsern detailliert herausgearbeitet werden.

11.4.1 Glasbildungsfähigkeit und Stabilität innerhalb der Legierungsreihen V1-X und V4-X

Die Glasbildung ist im allgemeinen begrenzt durch die Kristallisation der Schmelze. Je leichter sich beim Abkühlen der Schmelze kristalline oder quasikristallinen Phasen bilden (d.h. umso schneller und bei umso höheren Temperaturen) desto geringer ist die Glasbildungsfähigkeit. Die Bildung quasikristalliner Phasen steht dabei in Konkurrenz zur Bildung von kristallinen Phasen. Zur Erreichung einer guten Glasbildungsfähigkeit muß also sowohl die Bildung von Quasikristallen und auch von kristallinen Phasen während des Abschreckens behindert werden.

Der Hypothese von Frank [12] folgend, behindert eine in unterkühlten metallischen Schmelzen vorhandene ISRO die Bildung kristalliner Phasen („Barrierenbildung“), da die ikosaedrischen Strukturelemente eine von kristallinen Phasen verschiedene Ordnung aufweisen und zudem energetisch begünstigt sind (siehe auch Kapitel 2.3.1). Andererseits erleichtert eine ISRO aber direkt die Bildung quasikristalliner ikosaedrischer Phasen. Der gleiche Zusammenhang gilt auch für die Kristallisation von metallischen Gläsern, d.h. GFA und Stabilität der Gläser verhalten sich dieser Sichtweise nach gleich. Mit anderen Worten: die Struktur der Schmelze, bzw. des Glases ist ein entscheidender Faktor für den Verlauf der Kristallisation und damit auch für die GFA und die Stabilität von Gläsern.

Sofern eine ISRO in der Schmelze, bzw. im Glas vorhanden ist, ist für quasikristalline Keime im Glas und in der Schmelze, aufgrund der Ähnlichkeit der Strukturen eine nur geringe Grenzflächenenergie σ zu erwarten. In der Tat ergaben Abschätzungen von σ in der flüssigen Schmelze für quasikristalline Phasen gegenüber kristallinen Phasen ($\sigma \approx 0{,}17$ J/m^2 [14]) deutlich verringerte Werte im Bereich von 0,06 J/m^2 bis 0,11 J/m^2 [14, 15].

Mattern et al. konnten für Zr-Ti-Ni-Cu-Al- und Pd-Cu-Ni-P-Massivgläser zeigen, daß die Struktur der Gläser, bzw. diejenige der tiefunterkühlten Schmelzen der Struktur der flüssigen Schmelzen sehr ähnlich ist [168, 169]. Mit abnehmender Unterkühlung der Schmelze, d.h. bei immer höheren Temperaturen, zeigt sich lediglich eine Abnahme des Ordnungsgrades. Die Struktur eines Glases leitet sich also aus der Struktur der Schmelze ab und wird mit zunehmender Abkühlung immer ausgeprägter. Ein wesentlicher Punkt, der in diese thermische Geschichte des Glases einbezogen werden muß, ist dabei die Neigung der Schmelze eine ikosaedrische Nahordnung auszubilden. Diese Neigung ist temperaturabhängig [64, 65, 66, 14] und nimmt mit größer werdender Unterkühlung der Schmelze zu (siehe auch Kapitel 2.5).

Umgekehrt kann damit das Kristallisationsverhalten der unterkühlten flüssigen Schmelze durch Übertragung des Kristallisationsverhaltens der Gläser auf „höhere“ Temperaturen[7] vereinfachend beschrieben werden. Dabei spielt die bei hohen Temperaturen erniedrigte Neigung der Glasbildner zur Ausbildung einer ISRO eine wesentliche Rolle.

In [67, 171, 172] konnte gezeigt werden, daß entsprechend der Hypothese von Frank, auch einkomponentige unterkühlte metallische Schmelzen von z.B. Ti und Ni durch eine ISRO gekennzeichnet sind. Diese ISRO äußert sich hier in Form von aus 13 Atomen bestehenden z.T. auch verzerrten ikosaedrischen Clustern [171]. Diese ISRO hat zwar eine gute Unterkühlbarkeit der Schmelze zur Folge [63, 67], jedoch können einkomponentige metallische Systeme durch Abschrecken der Schmelze nicht in den Glaszustand überführt werden. Das Auftreten einer rein topologischen ISRO alleine ist also nicht ausreichend, um aus einkomponentigen metallischen Schmelzen bei technisch erreichbaren Abkühlgeschwindigkeiten ein Glas zu bilden. Die durch die ISRO gebildete Barriere zur Bildung von kristallinen Keimen reicht nicht aus um die Kristallisation zu unterbinden. Ande-

[7] Die flüssige Schmelze von Vitreloy 1 zeigt in einem isothemen Zeit-Temperatur-Umwandlungs (ZTU)-Diagramm bei einer Temperatur von 800 K (ca. 200 K unterhalb des Schmelzpunktes, [3]) mit t= 70s die geringste Zeit bis zum Beginn der Kristallisation [170].

rerseits können einkomponentige Systeme aufgrund des „Frustrationsprinzips“ (siehe Kapitel 2.3.1) auch keine ferngeordneten quasikristallinen Phasen bilden. Die Ausbildung einer ISRO in der Schmelze ist hier auf kleine Strukturen, z.B. auf die nächsten Nachbarn beschränkt.

Glasbildung in V4-0

Die Legierung V4-0 kann dagegen durch Abschrecken der Schmelze in den amorphen Zustand überführt werden (mit maximalen Foliendicken von ca. 50 µm) und die amorphe Phase ist topologisch gesehen, wie in Kapitel 11.2.1 dargelegt, durch eine ISRO gekennzeichnet. Diese ISRO in V4-0 reicht jedoch weiter als in den einkomponentigen Systemen. Die amorphe Phase besitzt eine den in V4-0 entstehenden Quasikristallen ähnliche Paarverteilungsfunktion bis zu einem Abstand von ca. 1 nm (siehe Abbildung 11.2). Die ikosaedrischen Elemente in der amorphen Phase von V4-0 müssen also größere, aus mehr als 13 Atomen bestehende, Strukturen darstellen. Zudem besteht die Legierung V4-0 aus mehreren Komponenten, d.h. im Sinne des Frustrationsprinzips ist eine Ausbildung von ikosaedrischen Strukturen und Quasikristallen gegenüber den einkomponentigen Systemen erleichtert. Die für die Bildung der Quasikristalle aus der amorphen Phase notwendige Keimbildung deutet daraufhin, daß noch gewisse Unterschiede der amorphen und der quasikristallinen Phase bestehen, möglicherweise lediglich in ihrer chemischen Ordnung.

In Kapitel 7 wurde gezeigt, daß in „Splat“-Folien von V4-0 mit Dicken von 70-100 µm, ein einphasiges quasikristallines Gefüge mit Korngrößen der Quasikristalle von bis zu 100 nm ausgebildet wird und die Bildung von Quasikristallen damit die Glasbildungsfähigkeit von V4-0 begrenzt. Dagegen haben die sich bei der Kristallisation des Glases bildenden Quasikristalle lediglich Größen von bis zu 15 nm. Die geringe Grenzflächenenergie σ von Glas und Quasikristall und die hohe Neigung zur Bildung ikosaedrischer Strukturen bei der Kristallisation des Glases V4-0 führen vermutlich zu der hohen Keimdichte für die Quasikristalle, welche die Ursache des feinkörnigen Gefüges ist.

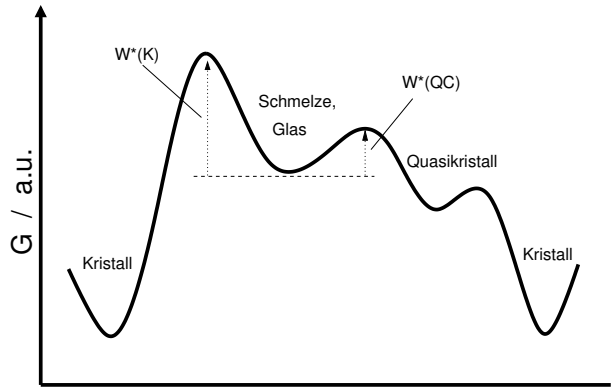

Abbildung 11.13: *Schematische Darstellung der Unterschiede der freien Enthalpie G einer unterkühlten Schmelze, bzw. des Glases in Bezug zu kristallinen und quasikristallinen Phasen. W*(K), bzw. W*(QC) sind die Aktivierungsenergien zur Bildung eines Kristalls, bzw. eines Quasikristalls aus der Schmelze, bzw. dem Glas.*

Die Begrenzung der GFA durch die Quasikristallbildung zeigt, daß offenbar die in V4-0 während des Abschreckens vorhandene ISRO der Schmelze im Sinne der Frankschen Hypothese ausreicht, um die Bildung von kristallinen Phasen zu behindern. Abbildung 11.13 faßt diese Situation für V4-0 in einem Bild der Unterschiede der freien Enthalpie von flüssiger Schmelze, bzw. dem Glas V4-0 und quasikristalliner, bzw. kristalliner Phasen zusammen. Für die flüssige Schmelze, bzw. das Glas existiert ein Minimum der freien Energie G. Sowohl für eine direkte Bildung von Kristallen als auch von Quasikristallen ist die Überwindung einer Energiebarriere $W^*(K)$, bzw. $W^*(QC)$ notwendig. Die Tatsache, daß während des Abschreckens der Schmelze sowie bei der Kristallisation des Glases zunächst einphasige quasikristalline Gefüge entstehen, deutet daraufhin, daß die Energiebarriere zur Bildung der Quasikristalle $W^*(QC)$ sehr viel geringer als diejenige für die kristallinen Phasen $W^*(K)$ ist. Die ISRO in der Schmelze, bzw. im Glas erniedrigt die Energiebarriere für den Übergang in das quasikristalline System.

Die in V4-0 aus dem Glas gebildeten Quasikristalle sind jedoch metastabil und zerfallen bei hohen Temperaturen in kristalline Phasen, welche sich in ihrer Zusammensetzung stark von den Quasikristallen

unterscheiden. Auch hierzu ist eine Aktivierungsenergie notwendig. Nach einem Aufheizen bis auf 773 K liegen dann die gleichen kristallinen Phasen vor (Zr_2Ni, Zr_2Cu und Zr-Ti), wie sie auch im Herstellungszustand „Ingot“, d.h. nach einer Bildung von kristallinen Phasen aus der unterkühlten Schmelze, gefunden wurden.

Massivglasbildung als Folge einer Störung der ikosaedrischen Ordnung

Aus der vorangehenden Diskussion ergibt sich, daß in einer Legierung mit einer gegenüber V4-0 erhöhten Glasbildungsfähigkeit die Bildung der Quasikristalle durch gestörte ISRO in der Schmelze erschwert sein sollte. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß Be eine solche Störung der ISRO verursacht.
Der die Störung der ISRO in den Gläsern von V4-X kennzeichnende Parameter ΔQ_B^* weist bis zu einem Be-Gehalt von 15 at-% einen Wert von bis zu -1,1% auf (siehe Abbildung 11.7). Diese Störung der ISRO hat bereits eine erschwerte Bildung von Quasikristallen aus dem Glas bei Be-Gehalten von bis zu 15 at-% zur Folge. Diese Legierungen besitzen jedoch noch keine, für eine amorphe Erstarrung von „Ingots“ ausreichende Glasbildungsfähigkeit.
Dagegen ist in V4-20 die ISRO mit ΔQ_B^*= -1,7% stärker gestört, die Bildung von Quasikristallen aus dem Glas stärker behindert und also die Stabilität des Glases stark erhöht. Aus V4-20 können bereits weitgehend amorphe Ingots hergestellt werden. V4-20 ist damit bereits ein Massivglas.
Bei den Legierungen V4-25 und V4 setzt sich diese Systematik fort. Hier ist die ISRO noch stärker gestört (ΔQ_B^*= -2,8%, bzw. -3,0%). Eine Bildung von Quasikristallen wird bei einem Aufheizen mit 4 K/min nicht mehr beobachtet und die Gläser sind thermisch sehr stabil. Diese Legierungen weisen andererseits auch eine hohe GFA auf, d.h. sie können als massive amorphe „Ingots“ hergestellt werden.
Die Legierung V4-35 zeigt demgegenüber eine wieder verringerte GFA auf. Auch die thermische Stabilität des Glases ist geringer als die von V4. Dementsprechend weist das Glas V4-35 eine sehr starke Störung der ISRO mit ΔQ_B^*= -4,5% auf.
In der Legierungsreihe V4-X ist somit die thermische Stabilität des Glases direkt an die Glasbildungsfähigkeit der Legierung gekoppelt. Ein Zulegieren von Be zu V4-0 bis zu einem Be-Gehalt von 25 at-% führt in einem ähnlichen Maße zur Erhöhung der Stabilität des Glases, wie auch die GFA erhöht wird. Oberhalb von 25 at-% Be verringert sich sowohl die Glasbildungsfähigkeit und die thermische Stabilität des Glases.
Ein gleichartiger Zusammenhang ergibt sich auch in der Legierungsreihe V1-X. Hier zeigte sich bis zu einem Be-Gehalt von 10 at-% ein dem Be-freien Glas identischer Bildungsmechanismus der Quasikristalle, d.h. ein Wachstum vorhandener Keime. In diesen Gläsern wird bei einer Heizrate von 4 K/min kein Glasübergang gefunden, d.h. eine Beschreibung der thermischen Stabilität über $\Delta T = T_x - T_g$ ist nicht möglich, im folgenden wird deshalb hier ΔT= 0 K gesetzt. Die V1-X Gläser bis zu einem Be-Gehalt von 10 at-% weisen geringe Störungen der ISRO von bis zu -1,5% für V1-10 auf und können nicht als massive amorphe „Ingots“ hergestellt werden.
Die Legierungen V1-15 bis V1-30 sind dann alle Massivglasbildner, die Gläser zeigen eine noch höhere thermische Stabilität und die ISRO ist noch stärker als bei den Be-ärmeren Gläsern gestört (ΔQ_B^*= -2,2% für V1-15 bis zu ΔQ_B^*= -4% für V1-30), d.h. auch in der Legierungsreihe V1-X geht eine Erhöhung der Stabilität des Glases direkt einher mit einer größeren Glasbildungsfähigkeit.

Darüberhinaus zeigt sich wie erwartet eine Korrelation der Glasbildungsfähigkeit mit dem Wert von ΔQ_B^*. In Abbildung 11.14 ist für Gläser beider Legierungsreihen V4-X und V1-X, die jeweilige thermische Stabilität des Glases (ΔT) über dem Grad der Störung der ISRO in den Gläsern (repräsentiert durch ΔQ_B^*) aufgetragen. Der Bereich von ΔQ_B^* von Gläsern, welche als massive amorphe „Ingots“ erhalten werden können, ist hier schematisch schraffiert eingezeichnet.
Offenbar besitzen die Gläser von Legierungen mit einer Massivglasbildungsfähigkeit Werte von ΔQ_B^* im Bereich von ≈ -2% bis -4%. Sowohl bei kleineren und auch bei größeren Werten von ΔQ^* zeigen die Legierungen eine demgegenüber verringerte Glasbildungsfähigkeit.
Zusammenfassend läßt sich die Glasbildungsfähigkeit der Legierungen in den beiden Legierungsreihen V4-

X und V1-X unter Berücksichtigung der Rolle einer ikosaedrischen Ordnung folgendermaßen verstehen. Legierungen mit einer hohen GFA bilden Glä-

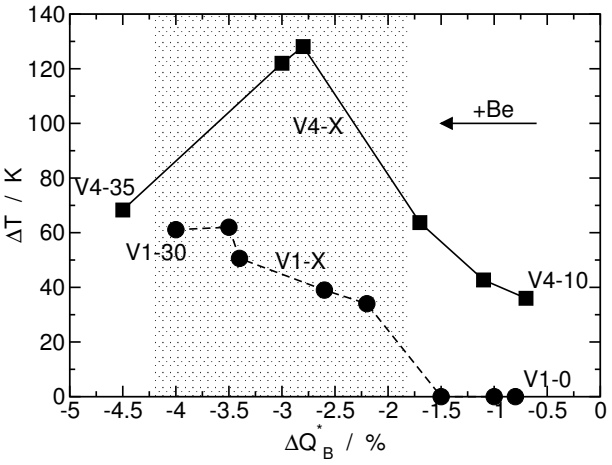

Abbildung 11.14: *Zusammenhang von thermischer Stabilität der Gläser (ΔT) mit dem Grad der Störung ΔQ_B^* einer ISRO in den Gläsern der Legierungsreihen V1-X und V4-X. Der schraffierte Bereich markiert den Bereich von ΔQ_B^*, für welchen die Legierungen eine Massivglasbildungsfähigkeit, d.h. eine amorphe Erstarrung von „Ingots“aufzeigen. In den Legierungen V1-0 bis V1-10 ist, da kein T_g in den Thermogrammen nachgewiesen werden kann, der Wert von ΔT=0 K gesetzt.*

ser, bzw. unterkühlte Schmelzen mit gestörter ikosaedrischer Ordnung. In den Legierungsreihen V4-X und V1-X sorgt der Legierungsbestandteil Be für diese Störung der ISRO. Offenbar ist ein Mindestmaß an Störung der ISRO für eine Massivglasbildungsfähigkeit vonnöten, damit die Bildung einer quasikristallinen Phase während des Abschreckens der Schmelze unterbunden wird. Der Grad an Störung der ISRO, d.h. hier der Gehalt an Be, darf andererseits aber auch nicht zu hoch sein, da dann die Bildung von kristallinen Phasen wieder erleichtert wird.

In dem zuvor für die Legierung V4-0 entworfenen Bild der freien Energie (siehe Abbildung 11.13), stellt sich für die Reihe V4-X diese Situation derart dar, daß Be zu einer Erhöhung der Energiebarriere $W^*(QC)$ zur Bildung eines quasikristallinen Keims führt. Ursache hierfür ist die in Abschnitt 11.3.3 für die Kristallisation der Gläser dargelegte Erhöhung der Grenzflächenenergie σ. Diese höhere Energiebarriere resultiert in einer erschwerten Keimbildung. Zudem wird das Wachstum der gebildeten Keime durch die notwendige Diffusion von Be erschwert. Bei sehr hohen Be-Gehalten (z.B. in V4-35) ist dann $W^*(QC)$ so groß, daß die Bildung von kristallinen Phasen gegenüber Quasikristallen energetisch günstiger ist.

Dieses Bild der Glasbildungsfähigkeit bestätigt damit weitgehend das von Tanaka vorgeschlagene Modell zur Glasbildungsfähigkeit, welches ebenfalls eine direkte Korrelation der Glasbildungsfähigkeit mit einem Grad an ikosaedrischer Ordnung der Schmelze beinhaltet (siehe Kapitel 2.8).

11.4.2 Gegenläufigkeit von GFA und Stabilität des Glases in V1 und V4

Die vorangehende Diskussion zeigte, daß innerhalb einer Legierungsreihe (V4-X und V1-X) Glasbildungsfähigkeit und thermische Stabilität des resultierenden Glases verbunden sind. Diese Verknüpfung beider Eigenschaften innerhalb einer Legierungsreihe läßt sich aber nicht direkt von einer Legierungsreihe auf die andere übertragen. So weist z.B. das Glas V4-15 mit ΔT= 43 K eine größere Stabilität auf als V1-15 (ΔT= 34 K), die Legierung V4-15 besitzt aber eine geringere Glasbildungsfähigkeit als V1-15. Während „Ingots“ von V1-15 vollkommen amorph sind, sind V4-15-„Ingots“ vollkommen kristallin. Diese Gegenläufigkeit von Glasbildungsfähigkeit und thermischer Stabilität der Gläser wurde, wie in Kapitel 10.3 dargestellt, bereits von Waniuk et al. in [3, 21] für die Legierungen V1 und V4 beschrieben.

Betrachtet man Struktur und thermische Eigenschaften der Be-freien-Gläser V4-0 und V1-0, so können diese auf die Unterschiede der sogenannten „Grundsysteme“ der Legierungsreihen zurückgeführt werden. V1-0-„Splats“ beinhalten in ihrer Struktur bereits wachstumsfähige Keime für Quasikristalle, wohingegen in V4-0 erst noch wachstumsfähige Keime gebildet werden müssen. Dementsprechend muß die ikosaedrische Ordnung in V4-0 im Vergleich zu V1-0 als stärker gestört angenommen werden.

Durch Be werden diese Strukturen weiter gestört („Be-Effekt“), wobei in V1-X die wachstumsfähigen Keime bis zu einem Be-Gehalt von 10 at-% erhalten bleiben und sich in V4-X bis zu 15 at-% Be-Gehalt

ein gleicher Kristallisationsmechanismus wie in V4-0 andeutet, d.h. wie im „Grundsystem“ V4-0 gibt es auch in V4-15 leicht gestörte Keime, mit guter Wachstumsfähigkeit. In Gläsern mit mehr als 10 at-% Be (V1-X), bzw. 15 at-% Be (V4-X) findet dann eine weitergehende Störung dieser Keime statt. Da aber die ISRO im „Grundsystem“ V1-0 geringer als in V4-0 gestört ist, ist dann durch Be auch die ISRO im Glas V4-X strukturell als stärker gestört als beim entsprechenden V1-X-Glas (z.B. V4-25 und V1-25). Dennoch werden in diesen Gläsern (z.B. in V4 und V1) bei einer Wärmebehandlung wenig oberhalb von T_g Quasikristalle gebildet. Der Drang quasikristalline Phase zu bilden ist somit bei diesen „niedrigen“ Temperaturen so ausgeprägt, daß diese trotz der relativ großen Störungen der ikosaedrischen Strukturen gebildet werden. Allerdings sind für eine Bildung von Quasikristallen in der Reihe V4-X weitreichendere und zeitaufwändigere Umordnungen in der ikosaedrischen Struktur notwendig („Grundsystem-“ und „Be-Effekt“) als in den Gläsern von V1-X (nur „Be-Effekt“). Gläser von V4-X sind damit bei gleichen Be-Gehalten thermisch stabiler als Gläser von V1-X.

Bei einer Kristallisation der unterkühlten Schmelze bei „hohen“ Temperaturen, z.B. während des Abschreckens der Schmelzen, führt dann die, im Vergleich zu niedrigeren Temperaturen, vorliegende geringere Neigung zur Ausbildung ikosaedrischer Strukturen dazu, daß die Legierungen der Reihe V4-X leichter kristalline Phasen bilden als die Legierungen von V1-X, in deren Schmelzen die ISRO weniger stark gestört ist.

Dieser Sichtweise nach, sind die Be-haltigen Legierungen von V1-X bessere Glasbildner als Legierungen mit gleichem Be-Gehalt der Reihe V4-X, bilden aber weniger thermisch stabile Gläser. Bei einem Vergleich der Legierungen V4 und V1, wird dieser Unterschied noch zusätzlich verstärkt durch den höheren Be-Gehalt von V4. Die Gegenläufigkeit ist somit ein Resultat des Zusammenspiels des Grades der Störung der ikosaedrischen Ordnung in den unterkühlten Schmelzen und der Temperaturabhängigkeit der Neigung zur Ausbildung ikosaedrischer Strukturen.

Kapitel 12

Struktur metallischer Gläser auf Zr-Ti-Ni-Cu(-Be) Basis

In vorigem Diskussionskapitel wurde für Zr-Ti-Ni-Cu-Be Legierungen ein Modell vorgestellt, welches über eine ikosaedrische Nahordnung einen Zusammenhang von Quasikristallen und metallischen Massivgläsern herstellt. Dabei beruht eine gute Glasbildungsfähigkeit auf einer Störung der ISRO in der Schmelze. Diese Störung ergibt sich aus der Zusammensetzung eines aus Zr, Ti, Ni und Cu bestehenden „Grundsystems“ und dem Gehalt an zulegiertem Be („Be-Effekt“).
In diesem Kapitel wird nun ein der Struktur von Quasikristallen entlehntes atomistisches Modell der Struktur von Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläsern vorgestellt. Mit diesem Modell kann die Glasbildungsfähigkeit und das Kristallisationsverhalten der Gläser detailliert beschrieben werden.

12.1 Umwandlungsverhalten der quasikristallinen Phase in Zr-Ti-Ni-Cu Legierungen

In Kapitel 5 wurde gezeigt, daß sich im Glas V1 bei einer entsprechenden Wärmebehandlung eine sehr stark an Be verarmte quasikristalline Phase QC-V1 bildet. Entsprechend der Zusammensetzung der Quasikristalle wurde unter Vernachlässigung von Be eine Legierung V1-QC hergestellt, welche sich mittels Rascherstarrung auch amorph herstellen läßt (siehe Kapitel 9). Die aus der amorphen Phase von V1-QC bei einem Aufheizen mit 4 K/min zunächst gebildete quasikristalline Phase V1-QC-I wandelt bei bei weiterem Aufheizen in weitere quasikristalline Phasen (V1-QC-II und V1-QC-III) um. Letztere unterschieden sich sowohl in ihrer Quasigitterkonstanten als auch in ihrer Zusammensetzung von V1-QC-I.
In Abbildung 12.1 ist die Veränderung der Zusammensetzungen der Quasikristalle ausgehend von V1-0 bis zum Quasikristall V1-QC-III wiedergegeben, wobei die Zusammensetzung der Legierung V1-0 den Verhältnissen von Zr, Ti, Ni und Cu der Legierung V1 untereinander entspricht, das in V1 enthaltene Be aber vernachlässigt wird. Deutlich erkennbar verringert sich mit jeder „Entwicklungsstufe“ der Quasikristalle der Gehalt an Zr und Cu, während insbesondere der Gehalt an Ti zunimmt. Diese Entwicklung wird im folgenden auch als „Reifung“ der quasikristallinen Phase betrachtet.
Aufbauend auf der Vermutung, daß zunehmende „Reife“ einer zunehmenden Stabilität der Quasikristalle entspricht, ist in Abbildung 12.1 zum Vergleich auch die Zusammensetzung des Quasikristalls $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ eingezeichnet, welcher in [20, 9] als ein thermodynamisch stabiler Quasikristall beschrieben wurde. Tatsächlich verändern sich, ausgehend von V1-0, die Zusammensetzungen der Quasikristalle mit zunehmender „Reife“ in Richtung auf die Zusammensetzung des stabilen Quasikristalls.
Allerdings ist die Diskussion innerhalb eines Vierstoffsystems unübersichtlich. Deshalb soll im Folgenden versucht werden, die Einflußgrößen „Legierungskomponenten“ zu reduzieren und die Komponenten zusammenzufassen. Aufgrund der zuvor genannten Entmischungstendenzen, die mit der „Reifung“ der Phasen einhergehen (siehe Abbildung 12.1) und aufgrund im allgemeinen ähnlicher Eigenschaften von Zr und Ti, bzw. von Ni und Cu scheinen das Verhältnis

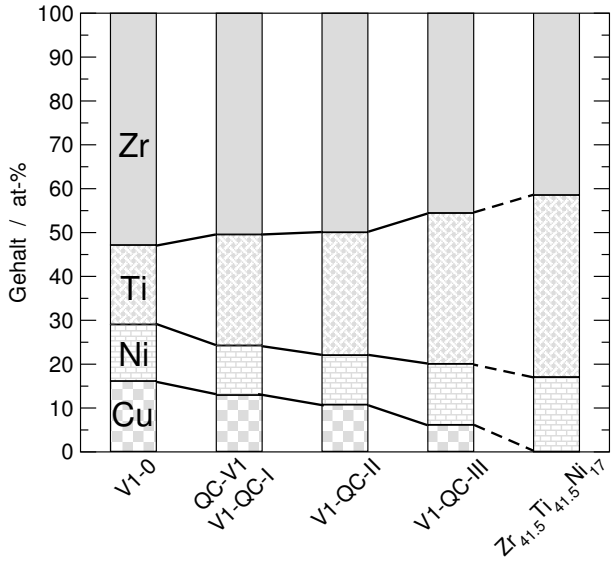

Abbildung 12.1: *Entwicklung der Zusammensetzungen quasikristalliner Phasen, welche sich ausgehend von V1 (dargestellt über V1-0, siehe Erläuterung im Text) bei Wärmebehandlungen der amorphen Phasen nacheinander bilden. Zum Vergleich ist ebenfalls der nach [20, 9] thermodynamisch stabile Quasikristall $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ dargestellt.*

	[Zr]/[Ti]	[Ni]+[Cu] [at-%]	[Cu]/[Ni]
V4-0	5,7	24,1	0,75
QC-V4	3,4	19,7	0,7
V1-0	2,9	29,0	1,25
Laves-V1	3,0	30	0,9
QC-V1	2,0	24,2	1,1
V1-QC-II	1,8	22,0	0,9
V1-QC-III	1,3	20,0	0,4
$Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$	1	17	-

Tabelle 12.1: *Aus den Zusammensetzungen von quasikristallinen Phasen abgeleitete Parameter des Zr-Ti, bzw. Cu-Ni-Verhältnisses und der Summe des Cu- und Ni-Gehaltes. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Parameter für die in V1 gebildete Laves-Phase angegeben.*

der Gehalte von Zr und Ti: [Zr]/[Ti] und der Gehalt an Ni+Cu: [Ni]+[Cu] die optimalen Parameter für weitere Betrachtungen zu sein. Da sich zudem zeigt, daß der Cu-Gehalt mit zunehmender „Reifung“ abnimmt, sollte auch das Verhältnis der Gehalte von Cu und Ni: [Cu]/[Ni] eine geeignete Hilfsgröße sein.
In Tabelle 12.1 sind diese Parameter sowohl für die in V4 und V1 gebildeten Quasikristalle (QC-V4 und QC-V1) als auch für die während der Kristallisation von V1-QC auftretenden quasikristallinen Phasen V1-QC-II und V1-QC-III im Vergleich zu V4-0, bzw. V1-0 wiedergegeben. Außerdem ist die Zusammensetzung der in V1 gebildeten Laves-Phase, wegen der Verwandtschaft mit den Quasikristallen die sich in V1 bilden (siehe Kapitel 5.2.2), enthalten. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Parameter für den $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ Quasikristall angegeben.
Die in V4 gebildeten Quasikristalle QC-V4 zeigen gegenüber V4-0 in allen drei Parametern eine Entwicklung in Richtung kleinerer Werte, wobei hier insbesondere [Zr]/[Ti] und [Ni]+[Cu] einer starken Änderung unterliegen, während sich [Cu]/[Ni] nur wenig ändert. Ein gleiches Verhalten zeigen die in V1 gebildeten Quasikristalle QC-V1 gegenüber V1-0. Die in V1 gebildete Laves-Phase folgt dagegen nicht dieser Systematik, hier ergibt sich eine wesentliche Änderung in den Parametern gegenüber V1-0 nur für [Cu]/[Ni]. Sowohl [Zr]/[Ti] und [Ni]+[Cu] bleiben nahezu unverändert.
Die sich aus der quasikristallinen Phase V1-QC-I entwickelnden Quasikristalle V1-QC-II und V1-QC-III zeigen ebenfalls mit zunehmender „Reife“ eine deutliche Erniedrigung ihrer Parameter, wobei erst mit der Umwandlung V1-QC-II in V1-QC-III eine größere Änderung in [Cu]/[Ni] stattfindet.
Diese Tendenzen werden in Abbildung 12.2 anschaulicher. Hier sind in dreidimensionaler Auftragung die Zusammensetzungen der jeweiligen quasikristallinen Phasen aus Tabelle 12.1 im Parameterfeld ([Zr]/[Ti])-([Ni]+[Cu])-([Cu]/[Ni]) aufgetragen.
Deutlich erkennbar durch die Projektion der Datenpunkte in die ([Zr]/[Ti])-([Ni]+[Cu]) Ebene, entwickelt sich insbesondere die Zusammensetzung der V1-QC Quasikristalle, beginnend von V1-0 direkt in Richtung des stabilen Quasikristalls

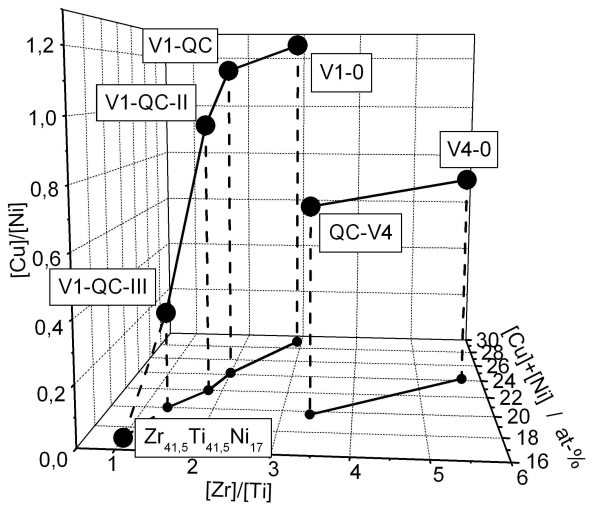

Abbildung 12.2: *Drei-dimensionale Darstellung der Zusammensetzungen quasikristalliner Phasen im Parameterraum [Zr]/[Ti], [Cu]/[Ni] und [Cu]+[Ni] (siehe Tabelle 12.1).*

$Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$. D.h. die einzelnen Phasenumwandlungen führen jeweils zu einer Zusammensetzung der Quasikristalle, welche sich schrittweise dem stabilen Quasikristall nähert. Dieser stabile Quasikristall scheint damit einen idealen, energetisch begünstigten Zustand darzustellen, welchem sich die betrachteten Gläser in Phasenumwandlungen zu nähern versuchen. Dieser energetisch begünstigte Idealzustand, d.h. ein stabiler Quasikristall kann auch vor dem Hintergrund des Frustrationsprinzips (siehe Kapitel 2.3.1) als ein Idealzustand angesehen werden, da er aufgrund der ikosaedrischen Struktur die energetisch begünstigte Erhöhung der „Short-Range-Density“ durch eine ISRO und eine langreichweitige Ordnung zusammenführt. In einer Umkehrung der Sichtweise bedeutet dies, daß in den hier betrachteten Zr-Ti-Ni-Cu(-Be) Gläsern die Ausbildung des Idealzustands durch eine von diesem abweichende Zusammensetzungen unterdrückt ist. Eine Änderung der Zr, Ti und Ni Gehalte der idealen Zusammensetzung sowie das Zulegieren weiterer Komponenten wie Cu und Be destabilisieren den idealen Zustand immer weiter.

12.2 Stabilität der quasikristallinen Phasen

Die Temperaturen, oberhalb derer quasikristalline Phasen bei einem kontinuierlichen Aufheizen in kristalline Phasen zerfallen, können als ein Maß für ihre Stabilität angesehen werden. Mit anderen Worten stellt diese Temperatur für den Übergang in ein stabileres kristallines System ein Maß dafür dar, bis wann die quasikristallinen Phasen gegenüber den kristallinen Phasen energetisch günstiger sind. Der bereits erwähnte stabile Quasikristall $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ wandelt sich bei kontinuierlichem Aufheizen oberhalb von 838K in die kristalline W-Phase um [57] (siehe Kapitel 2.4). Dagegen wurde in [173, 174] vermutet, daß die ideale Zusammensetzung für den Zr-Ti-Ni Quasikristall bei $Zr_{40}Ti_{40}Ni_{20}$ liegt. Dieser zerfällt erst bei 964 K in eine Laves- und eine Zr-Ti-Phase und ist diesem Kriterium nach, als stabiler als $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ anzusehen. Die Zerfallstemperatur von $Zr_{40}Ti_{40}Ni_{20}$ stellt demnach die Stabilitätsgrenze des quasikristallinen Zustands im System Zr-Ti-Ni dar.

In Tabelle 12.2 sind die Zerfallstemperaturen von in dieser Arbeit untersuchten Zr-Ti-Ni-Cu Quasikristallen aufgelistet. Hier sind neben den schon beschriebenen Legierungen, weitere im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Legierungen $Zr_{46,3}Ti_{29,1}Ni_{12,3}Cu_{12,3}$ (V1-QC$_b$) und $Zr_{45,6}Ti_{34,4}Ni_{13,9}Cu_{6,1}$ (V1-QC-III) enthalten (siehe hierzu Abbildung A.8, bzw. A.6 im Anhang). In der Tat zeigt sich eine Abhängigkeit der Zerfallstemperaturen von der Zusammensetzung der Quasikristalle (hier über das Zr-Ti Verhältnis und den Gesamtgehalt an Ni und Cu dargestellt). Es deutet sich an, daß mit zunehmendem Zr-Ti Verhältnis und auch des Gehaltes von Ni und Cu der Quasikristalle, sich deren Zerfallstemperatur verringert.

Eine zunehmende Abweichung der Zusammensetzung von $Zr_{40}Ti_{40}Ni_{20}$, bzw. $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ führt in diesem Sinne zu einer Destabilisierung des quasikristallinen Zustands. Der V4-0 Quasikristall zeigt die geringste Zerfallstemperatur und ist demnach der unstabilste von den in Tabelle 12.2 angegebenen Quasikristallen.

In einem direkten Vergleich von $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ und V1-QC-III zeigt sich, daß V1-QC-III hier trotz des

	[Zr]/[Ti]	[Ni+Cu] [at-%]	T [K]
$Zr_{40}Ti_{40}Ni_{20}$	1,0	20	964 [174]
$Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$	1,0	17	838 [57]
V1-QC-III	1,3	20,0	>893
V1-QC$_b$	1,6	24,6	776
V1-QC-I	2,0	24,2	766
V1-0	2,9	29	714
V4-0	5,7	24,1	667

Tabelle 12.2: *Zerfallstemperaturen von Zr-Ti-Ni(-Cu) Quasikristallen während kontinuierlichen Aufheizen mit 4 K/min. Für die Zr-Ti-Ni Quasikristalle und für V1-QC-III wurde eine Aufheizrate von 40 K/min verwendet. In Spalte 2 und 3 sind das Zr-Ti Verhältnis, bzw. der Gehalt an Ni und Cu für die jeweiligen Quasikristalle angegeben.*

geringeren Wertes von [Zr]/[Ti] eine höhere Stabilität aufweist. V1-QC-III hat jedoch, wie $Zr_{40}Ti_{40}Ni_{20}$ einen Gehalt an [Ni+Cu] von 20 at-%, d.h. seine Zusammensetzung liegt näher an derjenigen von $Zr_{40}Ti_{40}Ni_{20}$, also dem nach [173] idealen Quasikristall.

Die Stabilität der Quasikristalle äußert sich auch im Erstarrungsverhalten der entsprechenden Schmelze, hier in der maximalen Dicke bis zu welcher quasikristalline Phasen durch Abschrecken der Schmelze erhalten werden können. Während aus Schmelzen mit Zusammensetzungen, welche nahe am idealen Quasikristall liegen, massive quasikristalline Proben mit Durchmessern stabförmiger Körper von bis zu 2 mm hergestellt werden können [173, 175], können z.B. aus der Legierung V4-0 einphasige quasikristalline „Splats“ nur bis zu Dicken von ca. 100 µm erzeugt werden (siehe Kapitel 7.2). Schon bei einer leicht verringerten Abkühlrate, also bei größeren Probendicken (150 µm) bilden sich kristalline Phasen.

12.3 Abhängigkeit der Glasbildungsfähigkeit von der Zusammensetzung

In Abbildung 12.3 sind in einer dreidimensionalen Auftragung die Zusammensetzungen von in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierungen, sowie der von Waniuk et al. [21, 3], bzw. Hays et al. [149] untersuchten Zr-Ti-Ni-Cu-Be Legierungen (siehe Kapitel 10.3) im Parameterfeld: ([Zr]/[Ti])-([Ni]+[Cu])-([Be]) (im Folgenden über [X-Y-Z] dargestellt) zusammengefaßt. Der Gesamtgehalt an Ni und Cu der Be-haltigen Legierungen ist dabei auf die jeweilige Be-freie Legierung bezogen. Obwohl das Verhältnis der Gehalte von Cu zu Ni ebenfalls eine Rolle spielt, bleibt dieser in Abbildung 12.3 der Einfachheit wegen unberücksichtigt. Die Eigenschaften dieser Legierungen sind dabei folgendermaßen markiert:

- *Glasbildungsfähigkeit:*
  - rot: geringe GFA
  - blau: Massivglasbildner

  (als Kriterium für eine Massivglasbildung gilt eine Erstarrung als amorpher „Ingot“)

- *Primäre Phase* beim Aufheizen des Glases mit 4 K/min:
  - Pentagon: Quasikristalle
  - Quadrat: kristalline Phase
  - Kreis: Phase nicht bekannt

- *Bildungsmechanismus* der primären Phase:
  - einfarbig: Keimbildungslos
  - schwarz umrandet: über Keimbildung

Bereits anhand von Farbe und Form der Symbole lassen sich in Abbildung 12.3 Bereiche im Parameterfeld unterscheiden, die jeweils Legierungen mit guter oder geringer GFA, die bevorzugt Quasikristalle oder andere kristalline Phasen bilden und bei denen die primäre Kristallisation mit oder ohne Keimbildung erfolgt. Die Legierungen V1-QC-III [1,3-20,0-0], V1-QC$_b$ [1,6-24,6-0] und V1-QC [2,0-24,2-0] besitzen den Resultaten dieser Arbeit nach, eine

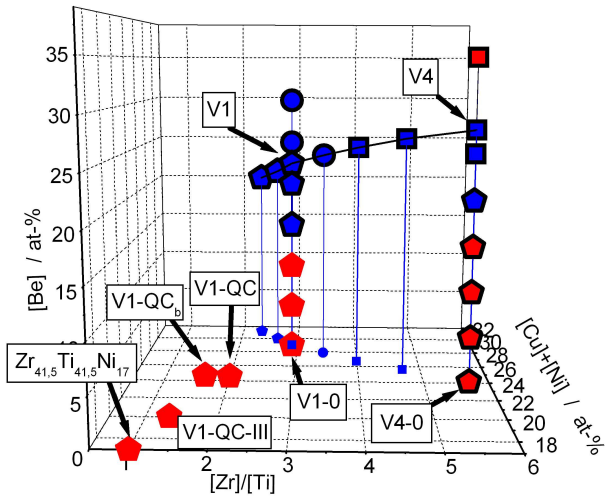

Abbildung 12.3: *Zusammensetzungen der in der vorliegenden Arbeit (d.h. V4-X, V1-X und V1-QC) und von Waniuk [3, 21] untersuchten Legierungen im Parameterfeld ([Zr]/[Ti])-([Ni]+[Cu])-([Be]). Zusätzlich ist die Zusammensetzung des $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ Quasikristalls enthalten. Weitere Erläuterungen sind im Text gegeben.*

nur geringe Glasbildungsfähigkeit, mit maximalen Dicken amorpher „Splat"-Folien von $d_{max} \approx 50$ µm. Aus diesen amorphen, bzw. mikroquasikristallinen Phasen bildet sich in Aufheizexperimenten mit 4 K/min eine quasikristalline Phase nach einem Kornvergröberungsmechanismus. Für V1-QC war diese Umwandlung zudem polymorph. Eine derartige Umwandlung wurde auch für V1-QC-III [1,3-20,0-0], V1-QC$_b$ [1,6-24,6-0] vermutet (siehe Abbildung 11.9).

Für den $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ und für den $Zr_{40}Ti_{40}Ni_{20}$ Quasikristall liegen in der Literatur keine detaillierten Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der quasikristallinen aus der amorphen Phase vor. Jedoch deuten die in [57] dargestellten Wärmeflußdiagramme bei einem Aufheizen des amorphen Materials von $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ mit 20 K/min ebenfalls auf einen polymorphen Kornvergröberungsmechanismus hin.

Dagegen bilden sich in V4-0 [5,7-24,1-0] die Quasikristalle ebenfalls polymorph, nun aber über Keimbildung. Dementsprechend kann in V4-0, im Gegensatz zu V1-QC, ein kalorischer Glasübergang nachgewiesen werden. Die Legierungen V4-0 und V1-QC unterscheiden sich bezüglich ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen durch ihr Zr-Ti Verhältnis, während die Gehalte an Ni und Cu und damit auch der Gesamtgehalt an Ni und Cu nahezu identisch sind. Das unterschiedliche thermische Verhalten und damit auch das verschiedene Erstarrungsverhalten, muß damit wesentlich durch das verschiedene Zr-Ti Verhältnis bestimmt sein. Im Bereich 2,0≤[Zr]/[Ti]≤5,7 findet ein Übergang in diesen Verhaltensweisen statt.

Die Legierung V1-0 [2,9-29,0-0] zeigt zwar eine keimbildungslose Bildung von Quasikristallen aus der „mikroquasikristallinen" amorphen Phase, nach Kapitel 11.3.1, bzw. Abbildung 11.9 ist diese aber vermutlich nicht polymorph. Möglicherweise ist der Wechsel von der polymorphen zu einer Umwandlung mit Entmischung insbesondere durch den erhöhten Gehalt von Ni und Cu: [Ni]+[Cu] bedingt.

Das jeweilige Verhalten von V4-0 und V1-0 setzt sich in den Reihen V4-X und V1-X, wie in Kapitel 11.3.2 erläutert, bis zu bestimmten Be-Gehalten direkt fort (in V4-X bis 15 at-% Be und in V1-X bis 10 at-% Be). Oberhalb von diesen Gehalten findet dann in V1-X ein Übergang zu einer Keimbildung für die Entstehung der Quasikristalle statt und in V4-X wird die Entstehung der Quasikristalle stark behindert.

Eine Massivglasbildungsfähigkeit wird in beiden Legierungsreihen erst oberhalb dieser Be-Gehalte erreicht, also nach einem grundlegenden Wechsel des in der Bildung der Quasikristalle.

Interessanterweise zeigen auch die von Waniuk et al. untersuchten Legierungen, deren Zusammensetzungen zwischen den Legierungen V4 und V1 liegen, einen Wechsel in ihrem Kristallisationsverhalten (siehe auch Kapitel 10.3). Innerhalb eines Bereiches von [Zr]/[Ti] von 2,9 (V1) bis 4 (Vit1b) findet hier eine starke Erhöhung der Stabilität der Gläser statt, welche gekoppelt ist an eine stark verminderte Neigung zur Quasikristallbildung und eine geringere Glasbildungsfähigkeit.

Park et al. haben Ti-reiche Ti-Zr-Ni-Cu-Be Legierungen bezüglich ihrer GFA und des Kristallisationsverhaltens der Gläser eingehender untersucht. Ein Glas der Zusammensetzung $Ti_{40}Zr_{29}Be_{14}Cu_9Ni_8$, d.h. [0,73-19,8-14], bildet bei isothermen Wärmebehandlungen keimbildungslos eine quasikristal-

line Phase. Dagegen deuten sich in einem Glas $Ti_{55}Zr_{18}Be_{14}Cu_7Ni_6$, d.h. [0,33-17,4-14] überlagerte Prozesse an. Hier überlagert sich für die Entstehung einer Zr-Ti-Phase ein keimbildungsloser und ein Keimbildungsprozeß. Die beiden zuletzt genannten Legierungen können mit Durchmessern bis zu d_{max}= ca. 2 mm amorph hergestellt werden. Auch hier wird also mit zunehmender Abweichung der Zusammensetzung von $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ ein Übergang von einer Bildung einer quasikristallinen Phase zu einer kristallinen Phase beobachtet. Die Entstehung der Quasikristalle erfolgt hier ohne Keimbildung, während die kristalline Phasen auch über Keimbildung entstehen.

Unterstützt wird dieses Bild vom Verhalten weiterer in der Literatur genannten Be-freien Legierungen, welche im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Be-freien Legierungen eine erhöhte GFA aufweisen. So z.B. $Zr_{50}Ti_{16,5}Ni_{18,5}Cu_{15}$, welche mit den obigen Parametern als [3,0-33,5-0] beschrieben werden kann, mit einem maximalen Durchmesser amorpher Proben von ca. 1,5 mm [176]. Für eine Legierung $Ni_{45}Zr_{35}Ti_{20}$, bzw. [1,3-45-0] beträgt der maximale Durchmesser ca. 0,5 mm [177]. Den besten bekannten Glasbildner in Be-freien Zr-Ti-Ni-Cu Legierungen stellt die Cu- und Ti-reiche Legierung $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$, bzw. [0,32-55,0-0] dar, aus der sich amorphe Proben mit Durchmessern von bis ca. 4 mm herstellen lassen [24].
In diesen drei Legierungen geht damit die erhöhte GFA mit einer stark von $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ abweichenden Zusammensetzung einher. Insbesondere weisen sie einen Gehalt von Ni, bzw. Ni und Cu von mehr als 30 at-% auf. Dementsprechend bilden sie bei Wärmebehandlungen der amorphen Phase keine Quasikristalle[1]. Detaillierte Untersuchungen zum Kristallisationsmechanismus der primären Phase über isotherme Wärmebehandlungen liegen für diese Legierungen in der Literatur allerdings nicht vor.

Zusammenfassend zeigt diese Diskussion deutlich, daß sich sowohl in Be-freien als auch in Be-haltigen Zr-Ti-Ni-Cu(-Be) Legierungen mit zunehmendem Unterschied ihrer Zusammensetzungen von derjenigen eines idealen Quasikristalls (hier $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$, bzw. $Zr_{40}Ti_{40}Ni_{20}$), systematische Wechsel des Bildungsmechanismus der Quasikristalle einstellen und daß eine gute Glasbildungsfähigkeit einer Legierung erst bei vom idealen Quasikristall sehr stark abweichenden Zusammensetzungen erreicht wird.
Es deutet sich an, daß in amorphen Phasen innerhalb eines Bereiches von $2{,}0 \leq [Zr]/[Ti \leq 5{,}7$ in Zr-reichen Legierungen, bzw. bei ca. $[Ti]/[Zr] \approx 3{,}0$ in Ti-reichen Legierungen jeweils ein Wechsel für die Bildung der primären Phase von keimbildunglosem Wachstum zu einer Bildung über Keimbildung stattfindet. Außerdem bilden sich die Quasikristalle oberhalb von ca. 24 at-% [Ni]+[Cu] nicht mehr polymorph aus der amorphen Phase, bzw. Schmelze. Bei sehr starken Abweichungen der Zusammensetzungen von Gläsern von $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ wird die Bildung von Quasikristallen soweit behindert, daß sie in einem Aufheizexperiment nicht mehr beobachtet werden und sich stattdessen kristalline Phasen bilden (z.B. V4).

12.4 Modell der Struktur metallischer Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser

Auf die Struktur des stabilen Quasikristalls soll im Folgenden näher eingegangen werden und ein Modell entwickelt werden, wie Veränderung der Legierungszusammensetzung durch Störungen der Idealstruktur des stabilen Quasikristalls diese destabilisieren. Die Struktur des idealen Quasikristalls wird dabei über die Struktur eines dem Quasikristall strukturell sehr eng verwandten Approximanten (W-Phase) veranschaulicht. Die Struktur der entsprechenden amorphen Phasen wird derjenigen des destabilisierten Quasikristalls als ähnlich angesehen, diese Struktur jedoch weniger streng eingehalten wird. Daraus folgt die Verwandtschaft der destabilsierten Quasikristalle mit den in dieser Arbeit untersuchten Quasikristallen und den zugehörigen amorphen Phasen.

[1] Für $Zr_{50}Ti_{16,5}Ni_{18,5}Cu_{15}$ wurde jedoch in [176] eine Bildung einer quasikristallinen Phase vermutet, jedoch nur in sehr geringen Anteilen.

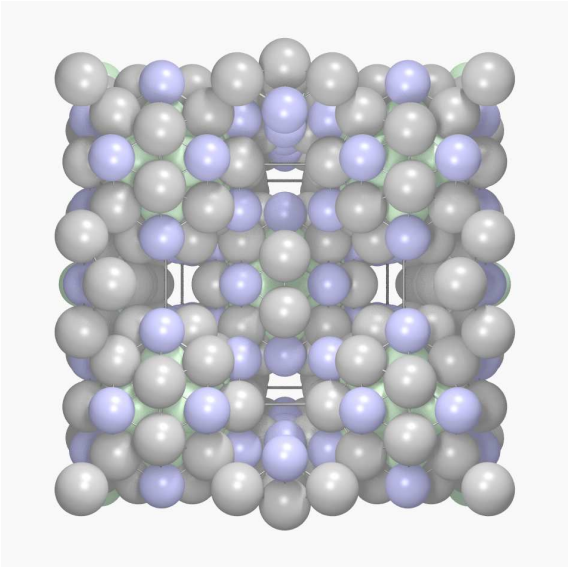

Abbildung 12.4: *Dreidimensionale Darstellung der Struktur der W-Phase. Es sind nur die in den Bergmann-Clustern enthaltenen Zr (grau), Ti (grün) und Ni (blau) Atome dargestellt. Der eingezeichnete Würfel gibt dabei die Größe einer Einheitszelle mit a= 1,43 nm an.*

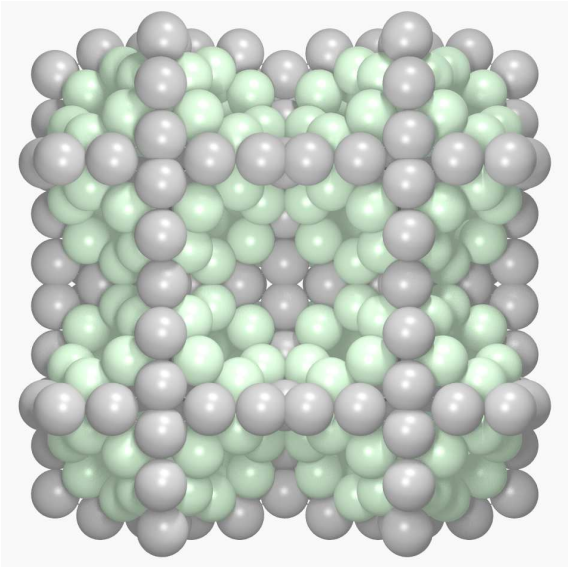

Abbildung 12.5: *Dreidimensionale idealisierte, d.h. chemisch geordnete Darstellung der sogenannten „glue"-Atome in der Struktur der W-Phase. In der realen Struktur ist eine gewisse Unordnung in der Besetzung der „glue"-Atome mit Zr (grau) und Ti (grün) zugelassen.*

Ausgangspunkt: $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$-Quasikristall

Für den $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ Quasikristall besteht ein Strukturmodell [62], welches auf einer dreidimensionalen und ikosaedrischen Anordnung von zweischaligen Bergmann-Clustern[2] [52] beruht. Wie in Kapitel 2.4 bereits erläutert, kann für ein vereinfachendes Modell der Struktur des Quasikristalls die sogenannte W-Phase einer idealen Zusammensetzung von $Ti_{50}Zr_{35}Ni_{16}$ herangezogen werden. In dieser sind die Bergmann-Cluster in einer einfachen bcc-Struktur (mit a= 1,43nm) angeordnet, wobei die entstehenden tetraedrischen Lücken mit den sogenannten „glue"-Atomen befüllt werden („glue-region"). Die W-Phase besitzt damit einen gegenüber $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$, bzw. $Zr_{40}Ti_{40}Ni_{20}$ verringerten Ni-Gehalt und ein verändertes Zr-Ti Verhältnis.

Abbildung 12.4 zeigt eine dreidimensionale Abbildung der Struktur dieser W-Phase, wobei hier lediglich die Atome, welche Bestandteile der Bergmann-Cluster sind, dargestellt sind. Abbildung 12.5 zeigt dagegen eine idealisierte, d.h. chemisch geordnete Anordnung der „glue"-Atome. Sowohl in der W-Phase und auch im Quasikristall ist dagegen nach [62] eine gewisse Unordnung in der Besetzung der „glue"-Atome mit Zr und Ti erlaubt. Die „glue"-Atome bilden damit eine dritte Schale um einen Bergmann-Cluster, welche in der W-Phase jedoch die ikosaedrische Symmetrie des Bergmann-Clusters aufhebt. Im idealen Quasikristall müssen dagegen auch die „glue"-Atome ikosaedrisch geordnet sein.

In einer in Abbildung 12.4 angedeuteten Einheitszelle der W-Phase befinden sich insgesamt 162 Atome, wobei 40 Zr-, 24 Ti- und 26 Ni-Atome in den darin enthaltenen 2 Bergmann-Clustern gebunden sind und Ni damit ausschließlich in den Bergmann-Clustern vorliegt. Die restlichen 72 Atome, d.h. 24 Zr- und 48 Ti-Atome sind „glue"-Atome.

Zweischaligen ikosaedrischen Clustern (Mackay- oder Bergmann-Typ) wird allgemein eine große Stabilität zugesprochen [8, 52]. Daher, und aufgrund der erlaubten Unordnung in den „glue"-Atomen,

[2] Die Struktur dieses Bergmann-Clusters wurde in Abbildung 2.3 für den Zr-Ti-Ni Quasikristall skizziert.

ist zu erwarten, daß Änderungen der Zusammensetzungen zunächst zu strukturellen Änderungen in der „glue“-Atom-Schale führen. Die Auswirkungen einer veränderten Zusammensetzung auf die Struktur werden im folgenden anhand der Atomradien der Komponenten und der Mischungsenthalpien der jeweiligen binären Paare diskutiert (nach [158], bzw. [38]) (siehe Tabelle 12.3).

Lee et al. haben auf Grundlage der klassischen Keimbildungstheorie für die Bildung von Quasikristallen aus einer unterkühlten Schmelze von $Zr_{39,5}Ti_{39,5}Ni_{21}$ bei T= 1084 K, d.h. bei einer reduzierten Temperatur $T_r = T/T_l = 0{,}85$ einen kritischen Keimradius von $r_K \approx$ 1,7 nm abgeschätzt. Mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze ist nach Gleichung 2.3 eine Abnahme in $r_k \propto 2\sigma\ \Delta G = 2\sigma\Delta H_f(1 - T_r)$ zu erwarten.
Für Temperaturen im Bereich von ca. 550 K bis 600 K (entsprechend reduzierten Temperaturen von $T_r \approx 0{,}35$ bis 0,40), bei welchen in den amorphen Phasen von V4-0, bzw. V1-QC der Beginn der Kristallisation festgestellt wurde, ergibt sich dieser einfachen Abschätzung nach, eine Reduzierung von r_k bis auf Werte von ca. 0,4 bis 0,5 nm. Weitere in der Literatur gegebene Abschätzungen von r_K für die Kristallisation von Al-basierten metallischen Gläsern ergaben ebenfalls Werte im Bereich von ca. 0,4-0,75 nm [178, 179]. Daraus folgt, daß bereits ein in der Struktur einer amorphen Phase enthaltener geordneter Cluster mit einem Durchmesser von ca. 1 nm (z.B. ein Bergmann-Cluster) einen wachstumsfähigen Keim darstellt.

Variation des Zr-Ti Verhältnisses

Zr und Ti besitzen allgemein ähnliche chemische Eigenschaften und sind untereinander vollkommen mischbar (Mischungsenthalpie ΔH_{mix}= 0 kJ/mol). Zr besitzt mit r= 0,1603 nm jedoch einen größeren Goldschmidtradius als Ti mit r= 0,1462 nm (siehe Tabelle 12.3). Von daher sollte ein Austausch zwischen Ti und Zr unter topologischen Gesichtspunkten zu einer strukturellen Destabilisierung der W-Phase führen. Es wurde jedoch in [62] gezeigt, daß sich Zr und Ti in der Struktur der W-Phase und auch in der des Quasikristalls, in ihren jeweiligen Bindungslängen untereinander und mit Ni nur wenig unterscheiden, d.h. die Auswirkungen eines Austauschs von Zr und Ti sollten „gering“ sein. In der Tat kann nach [173, 175] in Legierungen mit 17 at-% Ni, bzw. 20 at-% über einen weiten Bereich des Zr-Ti Verhältnisses von ca. 0,25 bis zu 1,5 eine nahezu einphasige quasikristalline Mikrostruktur erhalten werden. D..h. die quasikristalline Phase besitzt in Zr-Ti-Ni bezüglich ihres Gehaltes an Zr und Ti einen weiten Existenzbereich.
Eine hypothetische vollkommene Substitution der in der „glue-region“ der W-Phase befindlichen Ti Atome durch Zr führt, bei einer Beibehaltung der Struktur, zu einer Zusammensetzung dieser Phase von $Zr_{69,2}Ti_{14,8}Ni_{16}$. Diese modifizierte Phase weist damit ein Zr-Ti Verhältnis von 4,7 auf. In gleicher Weise führt eine entsprechende Ersetzung des Zr durch Ti zu einer Zusammensetzung von $Zr_{24,7}Ti_{59,4}Ni_{16}$ und zu einem Zr-Ti Verhältnis von 0,42. Da bei der vorangehenden Überlegung nur die “glue“-Atome zwischen den Bergmann-Clustern ausgetauscht wurden, sind innerhalb eines Bereiches des Zr-Ti Verhältnisses von $0{,}42 \leq$ [Zr]/[Ti] $\leq 4{,}7$ in der resultierenden bcc-Phase sämtliche Bergmann Cluster vollständig erhalten.
Wenn also die Zusammensetzung, betreffend Zr und Ti stärker verändert wird als $0{,}42 \leq$[Zr]/[Ti]$\leq 4{,}7$ entspricht, sind auch die Bergmann-Cluster von dieser Veränderung betroffen, wodurch diese dann auch destabilisiert werden. Diese Überlegung gilt in gleicher Weise für den Zr-Ti-Ni Quasikristall und in einer Übertragung des Modells auch für die entsprechenden amorphen Phasen. Auch in letzteren kann es oberhalb bestimmter Werte von [Zr]/[Ti], bzw. [Ti]/[Zr] in der Zusammensetzung (hier jedoch aufgrund der komplizierten Struktur des Quasikristalls nicht zu beziffernd) zu einer Destabilisierung der enthaltenen Bergmann-Cluster kommen. Es ist zudem zu erwarten, daß in einer realen amorphen Phase diese Übergänge in der Struktur nicht scharf sind.
Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten amorphen Phasen von V1-QC und V4-0 wurde in Kapitel 11.3.1 gezeigt, daß in V1-QC bereits wachstumsfähige Keime für Quasikristalle vorliegen, während diese in V4-0 erst noch gebildet werden müssen. Wie bereits in Kapitel 12.3 angemerkt ist das hieraus resultierende unterschiedliche thermische Verhalten der beiden Gläser in ihren verschiedenen Gehalten an Zr und Ti (bzw. dem Zr-Ti Verhältnis) begründet. In V1-QC, mit einem Wert [Zr]/[Ti]= 2,0, kann der Austausch

	Zr	Ti	Ni	r
	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	$[nm]$
Zr	-			0,1603
Ti	0	-		0,1462
Ni	-49	-35	-	0,1246
Cu	-23	-9	+4	0,1278
Be	-43	-30	-4	0,1128

Tabelle 12.3: *Mischungsenthalpien ΔH_{mix} in kJ/mol der binären Paarungen in Zr, Ti, Ni, Cu und Be (nach [38]) und Atomradien r nach [158]*

zwischen Ti und Zr noch derart stattfinden, daß die Bergmann-Cluster weitgehend erhalten bleiben und demnach wachstumsfähig sind. Dagegen sind in der amorphen Phase von V4-0, bedingt durch den hohen Wert von [Zr]/[Ti]= 5,7, die Bergmann-Cluster destabilisiert und nicht mehr wachstumsfähig.

Erhöhung des Ni-Gehaltes

Ni besitzt einen im Vergleich zu Zr und Ti kleineren Atomradius von r= 0,1246 nm und weist sowohl mit Zr und Ti in binären Paarungen eine negative Mischungsenthalpie auf (ΔH_{mix}(Zr-Ni)= -49 kJ/mol; ΔH_{mix}(Ti-Ni)= -35 kJ/mol) (siehe Tabelle 12.3). Die Bildung von quasikristallinen Phasen wurde in Proben mit Durchmessern von bis zu 2 mm des Systems Zr-Ti-Ni in einem Bereich der Ni-Konzentration zwischen 17-21 % gefunden [137, 173]. Das Diffraktogramm einer im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierung $Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{24,1}$ (siehe Abbildung A.5 im Anhang) deutet darauf hin, daß über eine Rascherstarrung mittels „Splat-Quenching“ auch bei einem Ni-Gehalt von 24,1 at-% und einem Wert von [Zr]/[Ti]= 5,7 eine einphasige quasikristalline Struktur erhalten werden kann.

Teilweise Ersetzung von Ni durch Cu

Der nächste Schritt in Richtung auf die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen, ergibt sich über eine teilweise Ersetzung des Ni durch Cu. Beide Elemente besitzen fast identische Atomradien (siehe Tabelle 12.3). Zudem werden sie allgemein als chemisch ähnlich angesehen, wobei jedoch Cu, im Vergleich zu Ni, mit Zr und Ti jeweils geringere negative Mischungsenthalpien aufweist (ΔH_{mix}(Zr-Cu)= -23 kJ/mol, (ΔH_{mix}(Ti-Cu)= -9 kJ/mol), zwischen Ni und Cu ergibt sich dagegen eine kleine positive Mischungsenthalpie (ΔH_{mix} (Ni-Cu)= +4 kJ/mol). Demnach sollte Ni in der Struktur unter nur „geringen“ Störungen der Struktur durch Cu ersetzt werden können.

Auch nach einer teilweisen Ersetzung des Ni durch Cu sollte demnach eine einphasige quasikristalline Mikrostruktur erhalten werden. Dies wurde für die Legierungen V4-0 und V1-QC (mit einem Gesamtgehalt an Ni und Cu von ca. 24 at-%) in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen. Zudem konnte für V4-0 in der vorliegenden Arbeit die strukturelle Verwandtschaft der amorphen und der quasikristallinen Phase gezeigt werden (siehe Kapitel 11.2.1).

Dagegen deutet sich in der Legierung V1-0 ([Ni]+[Cu]= 29 at-%) an, daß sich hier die Zusammensetzung der Quasikristalle von der der amorphen Phase unterscheidet (siehe Kapitel 11.3.1), d.h die Quasikristalle können nicht mehr alles Ni und Cu in ihrer Struktur aufnehmen. Es sind jedoch offenbar auch noch immer Keime für Quasikristalle in der amorphen Phase vorhanden: Zulegiertes Ni, bzw. Cu wird in der Struktur der Quasikristalle, bzw. der amorphen Phase offenbar zunächst in der „glue-region“ gelöst und führt erst oberhalb eines Gesamtgehaltes von Ni und Cu von 29 at-% zu einer weitreichenden Destabilisierung der Bergmann-Cluster, also der Keime. Damit wird dann eine Keimbildung für die Bildung von Quasikristallen aus der amorphen Phase nötig.

Zufügen von Be

Das Element Be unterscheidet sich in seinem Atomradius mit r= 0,1128 nm sehr stark von den restlichen Legierungsbestandteilen (siehe Tabelle 12.3). Es hat mit Zr und Ti stark negative Werte der Mischungsenthalpie (ΔH_{mix}(Be-Zr)= -43 kJ/mol; ΔH_{mix}(Be-Ti)= -35 kJ/mol), mit Ni dagegen ist ΔH_{mix}(Be-Ni)= -4 kJ/mol

nur wenig negativ. Demnach kann Be in der Struktur der W-Phase, bzw. des Quasikristalls keine andere Komponente direkt ersetzen. Damit übereinstimmend wurde in Kapitel 4, bzw. Kapitel 5 gefunden, daß in den Gläsern V4 und V1 gebildete Quasikristalle kaum oder gar kein Be enthalten.
Wie in Kapitel 11.2.2, bzw. 11.3.2 beschrieben, führt Be in den Be-haltigen Legierungen der Reihen V4-X und V1-X im Vergleich zu den Be-freien Legierungen V4-0 und V1-0 generell zu einer sehr starken Behinderung der Bildung von Quasikristallen aus der amorphen Phase und zu einer starken Erhöhung der Glasbildungsfähigkeit der Legierung. Bis zu gewissen Be-Gehalten (in V4-X: ca. 15 at-% und in V1-X ca. 10 at-%) zeigen die amorphen Phasen jedoch ein nahezu gleiches Kristallisationsverhalten wie die jeweiligen Be-freien Varianten. Insbesondere sind wie in V1-0, auch in V1-10 bereits wachstumsfähige Keime in der Struktur der amorphen Phase vorhanden. Oberhalb dieser Gehalte (z.B. in V1-15) nimmt deren Anteil dann deutlich ab bis in V1 schließlich keine wachstumsfähigen Keime mehr vorhanden sind.
In ähnlicher Weise wie zuvor für Zr-Ti und die Substitution von Ni durch Cu beschrieben, wird zulegiertes Be vermutlich zunächst in der „glue-region“ gelöst und führt zu keiner weitreichenden Störung der Bergmann-Cluster. Bei einem Gehalt von mehr als 10 at-% Be in V1-X ist die Löslichkeit von Be in der „glue-region“ dann jedoch erschöpft und bei höheren Be-Gehalten muß Be dann auch in den Bergmann-Clustern gebunden werden, was wiederum zu deren Destabilisierung führt. Damit wird wie beobachtet eine Keimbildung für die Bildung von Quasikristallen notwendig. Erst oberhalb der „Grenzgehalte“ d.h. in z.B. V1-X bei ca. 15 at-% Be sind Bergmann-Cluster derart destabilisiert, daß sie nicht mehr als wachstumsfähige Keime fungieren können.

Zusammenfassend stellt sich dieses Modell der Struktur amorpher Phasen von Zr-Ti-Ni-Cu-Be folgendermaßen dar: Ausgehend vom idealen Zr-Ti-Ni Quasikristall, in welchem zweischalige ikosaedrische Cluster (Bergmann-Cluster) in einer ikosaedrischen Anordnung gestapelt vorliegen, führt eine Abwandlung der Zusammensetzung, d.h. eine Variation von [Zr]/[Ti], [Ni]+[Cu] und Zulegieren von [Be], bis zu den beschriebenen Grenzen zunächst zu Änderungen in der Zusammensetzung in der „glue-region“. D.h. die Struktur der Bergmann-Cluster, als wachstumsfähige Keime, bleibt weitgehend erhalten. Bei einer Wärmebehandlung wird jedoch der Aufbau einer Orientierungsbeziehung der Bergmann-Cluster untereinander durch die gestörte „glue“-region erschwert und damit deren Wachstum behindert. Oberhalb dieser Grenzen für die Aufnahmefähigkeit der „glue-region“, werden dann auch die Bergmann-Cluster strukturell gestört, so daß für eine Bildung von Quasikristallen zunächst durch Relaxation der Bergmann-Cluster Keime gebildet werden müssen.
Voraussetzung der Anwendung des Modells auf die amorphen Legierungen ist eine Ähnlichkeit der Struktur des Glases mit der des Quasikristalle. Die Bestätigung des Modells durch die experimentellen Ergebnisse ist die Rechtfertigung dieser Voraussetzung. Die Struktur der amorphen Phasen der hier untersuchten Legierungen entspricht also in gewisser Weise einem hypothetischen „übersättigten“ Quasikristall.

Ein dem hier für amorphe Phasen von Zr-Ti-Ni-Cu-Be vorgeschlagenen Modell entsprechendes Modell einer aus ikosaedrischen Elementen aufgebauten Struktur, wurde von Miracle vorgeschlagen [75] (siehe auch Kapitel 2.6.2). Das Modell von Miracle beruht dabei jedoch auf dem Prinzip einer Maximierung der Packungsdichte in einer amorphen Phase. So stellen die ikosaedrischen Elemente bei Miracle lediglich einschalige Ikosaeder dar, in welchen ein zentrales Ti-Atomen von 12 Zr-Atomen umgeben ist. Dies werden in einer fcc-Anordnung gestapelt und die resultierenden oktaedrischen, bzw. tetraedrischen Lücken werden dann mit Ni und Cu, bzw Be befüllt. Dagegen legen die in der vorliegenden Arbeit erzielten Resultate nahe, daß eine strukturelle Beziehung von Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläsern mit dem stabilen Zr-Ti-Ni Quasikristall besteht, welche aus zweischaligen Bergmann-Clustern aufgebaut ist.

12.5 Glasbildung als Folge einer destabilisierten, „frustrierten“ quasikristallinen Struktur

Das im vorigen Kapitel vorgestellte Modell der Struktur von metallischen Gläsern entspricht weitgehend der auf theoretischen Arbeiten zur Frustration (siehe z.B. [41, 161, 159, 180]) zurückgehenden Sichtweise dieser Struktur. In diesen Arbeiten wurde schon sehr früh eine strukturelle Beziehung zwischen Quasikristallen und Gläsern vorausgesagt und die Glasbildungsfähigkeit auf eine Störung der ikosaedrischen Ordnung zurückgeführt:

> ‚The essence of metallic-glass formation rests on icosahedral frustration. The local preference for icosahedra is thwarted at large-length scales. When a metal is rapidly quenched, this large-distance effect is unable to influence the local order. Thus, a metallic glass may be thougt of as a highly defected icosahedral crystal. The defects are a remnant of the frustration. ‘
>
> Michael Widom (1988, in [180])

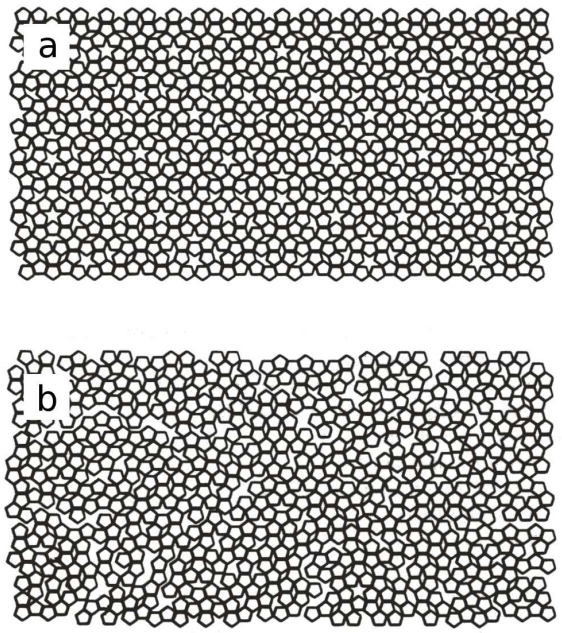

Abbildung 12.6: *Schematische zweidimensionale Darstellung der Struktur: (a) eines idealen ikosaedrisch geordneten Quasikristalls und (b) eines Quasikristalls gemäß dem „Icosahedral glass model“, aus [182].*

Zudem wird in der Literatur für die Struktur von Quasikristallen ein Modell („icosahedral glass model“ [181]) diskutiert, welches die quasikristalline Struktur als ein Agglomerat von einzelnen ikosaedrisch geordneten Domänen ansieht, wobei diese jedoch untereinander eine Orientierungsbeziehung besitzen. Mit diesem Modell konnte z.B. die Struktur von metastabilen Al-Mn [181] , Al-Mn-Si und Al-Cu-V Quasikristallen [83] erklärt werden und seine Anwendung wird auch für Pd-U-Si Quasikristalle diskutiert [182]. Es versagte jedoch dabei thermodynamisch stabile Quasikristalle zu erklären, welche eine ähnlich hohe strukturelle Perfektion wie kristallines Si aufweisen können [47] (z.B. Al-Cu-Fe [50]).

Abbildung 12.6 illustriert in einer zweidimensionalen Darstellung die Differenz in der Struktur zwischen (a) einem idealen, streng geordneten Quasikristall (Al-Cu-Fe) und (b) einem dem icosahedral-glass-model entsprechenden metastabilen Quasikristall (z.B. Al-Mn-Si). Trotz der erkennbaren deutlichen Unterschiede ergeben beide Strukturen gleichartige Diffraktogramme, in (b) besitzen jedoch daraus berechnete Bragg-Reflexe eine größere Halbwertsbreite [182].

Für die amorphen Phasen von Al-Mn-Si und Pd-U-Si konnte in [78, 79] gezeigt werden, daß sie durch eine ikosaedrische Nahordnung gekennzeichnet sind und als stark gestörte Quasikristalle mit Größen der ikosaedrisch geordneten Bereiche von bis zu 2 nm beschrieben werden können. Diese Bereiche weisen jedoch untereinander keine Orientierungsbeziehung auf, diese wird erst mit der Bildung der Quasikristalle erreicht. Die oben genannten Al-basierten Legierungen und auch Pd-U-Si besitzen eine geringe Glasbildungsfähigkeit.

Damit deutet sich an, daß ausgehend von einem stabilen Quasikristall, über metastabile Quasikristalle bis hin zu amorphen Phasen die strukturelle Perfektion der ikosaedrischen Ordnung abnimmt. Damit ist in den glasbildenden Systemen im Sinne des Frustrationsprinzips die Ausbildung einer idealen

ikosaedrischen Ordnung behindert.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß ähnlich wie für die oben genannten Al-basierten Legierungen gleichartige Zusammenhänge auch in den untersuchten Zr-Ti-Ni-Cu Legierungen V4-0, V1-0 und V1-QC bestehen und daß das beschriebene Kristallisationsverhalten, die Glasbildungsfähigkeit und die Fähigkeit Quasikristalle zu bilden in ihrer von einem idealen Zr-Ti-Ni Quasikristalls abweichenden Zusammensetzung begründet ist. Quasikristalle können in V4-0 und V1-QC, im Gegensatz zum idealen Zr-Ti-Ni Quasikristall, nur durch Rascherstarrung z.B. mittels „Splat-Quenching“, bzw. über Wärmebehandlungen von amorphen Phasen erhalten werden und sind zudem metastabil.
Eine hohe Glasbildungsfähigkeit wird über ein Zulegieren von Be zu den Zusammensetzungen von V1-0 und V4-0 erreicht, wobei Be eine starke Behinderung der Bildung von Quasikristallen aus den amorphen Phasen bewirkt. Be behindert also die Einstellung einer langreichweitigen ikosaedrischen Ordnung, bzw. der Orientierungsbeziehung der einzelnen ikosaedrischen Strukturelemente untereinander. Damit zeigt sich, daß auch die außergewöhnlich hohe Glasbildungsfähigkeit der Massivgläser V4 und V1 auf das Frustrationsprinzip zurückgeführt werden kann.
Be hat also in metallischen Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläsern eine ähnliche Funktion, wie sie z.B. Natrium in oxidischen Gläsern einnimmt. Na hat hier, dem Modell von Zachariasen und Warren nach [183], die Funktion eines Netzwerkwandlers, d.h. es behindert in z.B. Natrium-Silikat Gläsern die Einstellung eines aus tetraedrischen SiO_4-Clustern bestehenden Netzwerkes, d.h. die Bildung von kristallinen Quarz.

12.6 Design von metallischen Gläsern

Ein metallisches Glas kann also in seiner Struktur als eine gestörter Quasikristall beschrieben werden. Durch diese Struktur ist sowohl die Bildung von Quasikristallen und auch von Kristallen erschwert. Ein stabiler Quasikristall idealisiert aufgrund seiner ikosaedrischen Fernordnung die in allen metallischen Schmelzen vorhandene Neigung zur Ausbildung einer ISRO. Von daher sollte ein stabiler Quasikristall die Ausgangsbasis für das Design eines metallischen Glases sein.
Die Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Gläser auf Zr-Ti-Ni-Cu-Be Basis ergeben sich, wie in Kapitel 12.4 beschrieben, über eine Destabilisierung des stabilen $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ Quasikristalls. Die Zusammensetzungen von Legierungen mit einer hohen Glasbildungsfähigkeit (z.B. V1) sind dabei sehr stark verschieden von der Zusammensetzung des stabilen Quasikristalls. Demnach sind weitreichende Änderungen der Struktur des Quasikristalls durch Änderung der Zusammensetzung notwendig, um eine Massivglasbildungsfähigkeit der Legierung zu erreichen. Neben dem in Kapitel 12.4 für die Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser aufgezeigten, sind auch andere Wege denkbar, wie die ikosaedrische Struktur des idealen Quasikristalls weitreichend destabilisiert werden kann. Es ergeben sich als Möglichkeiten:

1. Entfernen einer für die quasikristalline Struktur essentiellen Komponente

2. Zulegieren einer Komponente, welche nicht mit der quasikristallinen Struktur vereinbar ist.

3. starke Erhöhung des Gehaltes von Minoritätskomponenten (Ni, bzw. übertragend auch Cu) des Quasikristalls.

Ausgehend von $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ lassen sich für alle drei Wege in der Literatur Beispiele von Zusammensetzungen von Legierungen finden, die ebenfalls gute Glasbildner sind. Abbildung 12.7 zeigt ein Flußdiagramm, welches die möglichen Veränderungen des stabilen $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ Quasikristalls zeigt, die zu metallischen Gläsern führen.
So führt der in der vorliegenden Arbeit beschriebene Weg einer Variation von [Zr]/[Ti] und Erhöhung des Ni-Gehaltes zunächst zu einer Legierung $Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{24,1}$ (V4-0-N). Wie in vorigem Abschnitt 12.4 angemerkt, bildet diese Zusammensetzung beim Abschrecken der Schmelze ein vermutlich einphasiges quasikristallines Gefüge (siehe Abbildung A.5 im Anhang). Aus dieser Legierung wird über teilweise Substitution von Ni durch Cu die Legierung V4-0 erhalten, welche immer noch einphasige quasikristalline Gefüge bilden kann. Aus V4-0 wird dann durch Zulegieren

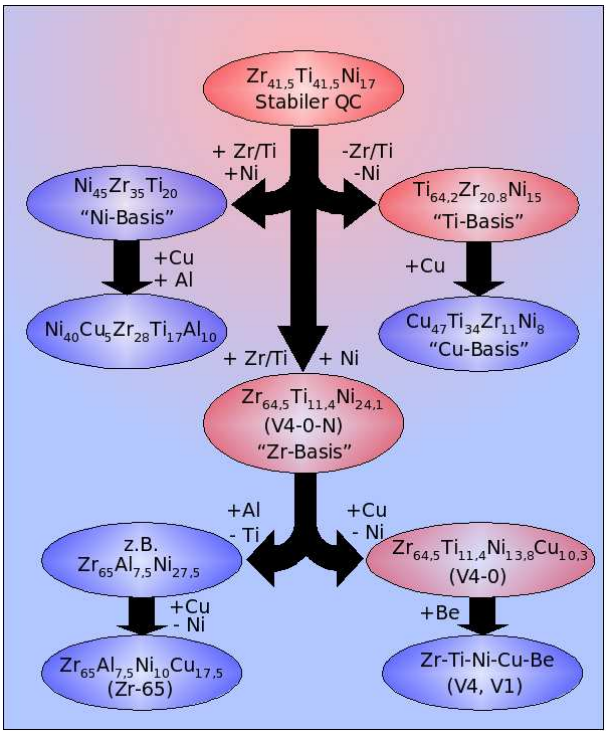

Abbildung 12.7: *Flußdiagramm der möglichen Zusammenhänge von bekannten Massivglasbildnern verschiedener Systeme („Basis") mit dem $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ Quasikristall. Rot eingefärbte Legierungen weisen eine hohe Neigung zur Quasikristallbildung auf, während blau eingefärbte Legierungen gute Glasbildner sind.*

von Be der Massivglasbildner V4 gebildet. In ähnlicher Weise ergibt sich die Zusammensetzung von V1. Interessanterweise ergibt sich aus der Zusammensetzung von V4-0-N durch Ersetzen von Ti durch Al eine Legierung $Zr_{64,5}Al_{11,4}Ni_{24,1}$, welche innerhalb eines Zusammensetzungsbereiches einer hohen Glasbildungsfähigkeit liegt (z.B. $Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{27,5}$ und $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ [35]). Aufgrund topologischer Gesichtspunkte sollte die Ersetzung von Ti durch Al nicht in einer starken Destabilisierung des quasikristallinen Zustands resultieren, da die Atomgrößen von Al (r= 0,1432 nm) und Ti (r= 0,1462 nm) fast gleich sind. D.h. diese Legierung sollte eher Quasikristalle bilden als amorph zu erstarren. Hier spielen offenbar die von Al zu Ti verschiedenen elektronischen Eigenschaften eine Rolle, die zu amorpher Erstarrung führen. Al weist mit Zr im Gegensatz zu Ti eine sehr stark

	Zr	Ni	Cu	r
	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$	$[nm]$
Ti	0	-35	-9	0,1462
Al	-44	-22	-1	0,1432

Tabelle 12.4: *Mischungsenthalpien ΔH_{mix} in kJ/mol der binären Paarungen von Ti und Al mit Zr, Ni und Cu, nach [38] und die Atomradien r von Ti und Al nach [158]*

negative Mischungsenthalpie auf (ΔH_{mix}(Al-Zr)= -44 kJ/mol, siehe auch Tabelle 12.4), d.h. Al wird bevorzugt mit Zr direkte Bindungen eingehen. Dies bedeutet, daß der hohe Grad an chemischer Ordnung, wie er z.B. für die Bildung eines Bergmann-Clusters notwendig ist, nicht mehr eingestellt werden kann und daher die Ausbildung einer ikosaedrischen Ordnung erschwert ist. Für eine $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ Legierung wurde in [184] gefunden, daß die Struktur der amorphen Phase zwar noch ikosaedrische Ordnung enthält, daneben aber bereits auch Anteile einer zu kristallinen Phasen ähnlichen Ordnung beinhaltet.

Wiederum über eine teilweise Ersetzung von Ni durch Cu wird aus Zr_{65}-$Al_{7,5}$-$Ni_{27,5}$ direkt die Zusammensetzung von Zr_{65}-$Al_{7,5}$-$Ni_{10}Cu_{17,5}$ („Zr-65") erhalten, welche eine hohe Glasbildungsfähigkeit aufweist und ein sehr stabiles Glas bildet [84, 35]. Die Zusammensetzung von Zr-65 entspricht damit nahezu der von V4-0, sofern man Ti in V4-0 durch Al ersetzt. Dieser Zusammenhang beider Legierungen verdeutlicht das in der vorliegenden Arbeit experimentell herausgearbeitete Prinzip der Destabilisierung eines Quasikristalls als Kriterium für eine Glasbildungsfähigkeit. Während in V4-0 eine polymorphe Umwandlung des Glases in eine quasikristalline Phase stattfindet und V4-0 eine geringe GFA aufweist führt das Ersetzen von Ti durch Al zu einer starken Erhöhung der GFA bis hin zu einer Massivglasbildung und einer starken Behinderung der Bildung von Quasikristallen und damit zu einer hohen Stabilität des Glases.

Ausgehend von $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ kann die Destabilisierung der ikosaedrischen Struktur auch durch eine Variation von [Zr]/[Ti] und eine starke Erhöhung des Ni-Gehaltes stattfinden. Hier ist in der Tat die

schon in Kapitel 12.3 genannte Ni-basierte Legierung der Zusammensetzung $Ni_{45}Zr_{35}Ti_{20}$ (mit [Zr]/[Ti]= 1,75) bekannt, welche eine Herstellung von amorphen stabförmigen Proben bis zu einem maximalen Durchmesser von 0,5 mm erlaubt [177]. Durch Ersetzen von Ni durch Cu und von Zr, bzw. Ti durch Al wird wiederum eine starke Erhöhung der Glasbildungsfähigkeit für eine Legierung der Zusammensetzung $Ni_{40}Cu_5Zr_{28,5}Ti_{16,5}Al_{10}$ erhalten (Stabdurchmesser 5 mm).

In ähnlicher Weise läßt sich eventuell auch die intensiv untersuchte Cu-basierte Legierung $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ [24] auf den $Zr_{41,5}Ti_{41,5}Ni_{17}$ Quasikristall zurückführen. Über eine Variation von [Zr]/[Ti] zugunsten von Ti und eine Erniedrigung von [Ni] wird hier zunächst eine hypothetische Ti-basierte Legierung $Ti_{64,2}Zr_{20,8}Ni_{15}$ erhalten, welche sich von der Zusammensetzung der W-Phase: $Ti_{50}Zr_{35}Ni_{16}$ (siehe auch Kapitel 12.4) im Wesentlichen lediglich durch ein verändertes Zr-Ti Verhältnis unterscheidet. Durch größere Mengen von Cu wird dann der Cu-basierte Glasbildner $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ erhalten, mit einem Gesamtgehalt von Ni und Cu von 55 at-%.

Zusammenfassend deutet diese Bild darauf hin, daß zwischen einer Vielzahl von metallischen Massivgläsern ein Zusammenhang besteht, obwohl sie bislang in der Literatur als zu verschiedenen Systemen gehörend beschrieben wurden („Zr-Basis“, „Ti-Basis“, „Ni-Basis“, u.a.). Das verbindende Glied stellt der stabile Zr-Ti-Ni Quasikristall dar.

Kapitel 13

Zusammenfassung

Während sowohl das Kristallisationsverhalten von metallischen Gläsern als auch die Glasbildungsfähigkeit von Legierungen in der Literatur für eine Vielzahl von glasbildenden Systemen eingehend beschrieben wurde, ist die Struktur von metallischen Gläsern und auch die ihrer flüssigen Schmelzen, bedingt durch deren Komplexität, weitaus weniger verstanden. Für ein tiefergehendes Verständnis des Kristallisationsverhaltens von Gläsern und flüssigen Schmelzen, d.h. deren thermische Stabilität, bzw. Glasbildungsfähigkeit ist jedoch die Kenntnis der Struktur der Schmelzen und der Gläser notwendig, da diese deren Verlauf wesentlich bestimmt.
Lange vor Entdeckung der Quasikristalle durch Shechtman et al. [5], wurde von Frank prognostiziert, daß unterkühlte Schmelzen durch eine ikosaedrische Nahordnung gekennzeichnet sind, welche direkt die Kristallisation der unterkühlten Schmelzen beeinflußt [12]. In der Tat wurde für Legierungen (z.B. Pd-U-Si und Al-Mn-Si) gezeigt, daß sie sowohl einphasige Quasikristalle bilden, als auch amorph erstarren können. Die Struktur der amorphen Phasen weist dabei Ähnlichkeiten mit Quasikristallen auf [79, 78]. In Massivgläsern wird die Rolle einer ikosaedrischen Ordnung der Schmelze und des Glases bei der Glasbildungsfähigkeit und der Kristallisation des Glases und damit auch die strukturelle Beziehung der Gläser mit Quasikristallen noch immer kontrovers diskutiert [17, 96, 95].

An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an. Es wurde versucht über vergleichende Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten, zur Glasbildungsfähigkeit und zur Struktur von metallischen Gläsern auf Zr-Ti-Ni-Cu, bzw. Zr-Ti-Ni-Cu-Be-Basis den Einfluß der ikosaedrischen Nahordnung auf die Glasbildungsfähigkeit und die Stabilität der Gläser aufzuklären.
Der experimentelle Teil der Arbeit gliedert sich dabei in zwei Teile. Im ersten Teil wurden über ausgesuchte Experimente zum Kristallisationsverhalten der Massivgläser $Zr_{46,8}Ti_{8,2}Ni_{10}Cu_{7,5}Be_{27,5}$ (V4) und $Zr_{41}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ (V1) in der Literatur bestehende Lücken ausgefüllt. Dabei wurden zwei bislang noch unbekannte kristalline Phasen bei der Kristallisation von V4 entdeckt und strukturell beschrieben. Zudem konnte für beide Gläser die Bildung von Quasikristallen nachgewiesen und deren Zusammensetzung bestimmt werden. In beiden Fällen sind die Quasikristalle gegenüber den jeweiligen amorphen Phasen sehr stark an Be verarmt, bzw. sogar frei von Be, und dafür an Ti angereichert.
Die starken Entmischungstendenzen in Be und in Ti bei der Bildung der Quasikristalle stellten die Grundlage für den zweiten Teil der Arbeit dar. Hier wurde zum einen eine Zahl von Legierungen untersucht (als V4-X und V1-X bezeichnet), in denen, ausgehend von V4 und V1 der Be-Gehalt systematisch variiert, die Verhältnisse der anderen Komponenten (Zr, Ti, Ni und Cu) aber untereinander konstant gehalten wurde. Zum anderen wurden zur Klärung des Einflusses von Ti auf die Quasikristallbildung in Be-freien Zr-Ti-Ni-Cu Legierungen, Untersuchungen zum Erstarrungs- und Kristallisationsverhalten dieser Gläser durchgeführt.
Die beiden entscheidenden Erkenntnisse, die wesentlich zu einem besseren Verständnis des Einflusses einer ikosaedrischen Ordnung auf die Glasbildungsfähigkeit, bzw. die thermische Stabilität der Gläser und der strukturellen Beziehung zwischen Gläsern und Quasikristallen führten, waren:

1. Die durch Weglassen von Be aus der Zusammensetzung von V4 und als V4-0 V4-0 bezeichnete Legierung $Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{13,8}Cu_{10,3}$ bildet sowohl aus der Schmelze als auch aus dem Glas polymorph Quasikristalle. Die amorphe Phase von V4-0 ist dabei durch einen hohen Grad an ikosaedrischer Ordnung gekennzeichnet. Die Legierungsreihe V4-X enthält damit sowohl einen Quasikristallbildner (V4-0) mit einer geringen Glasbildungsfähigkeit als auch mit V4 einen der besten bekannten metallischen Glasbildner.

2. Während des Aufheizens der amorphen Legierung $Zr_{50,5}Ti_{25,3}Ni_{11,3}Cu_{12,9}$ (V1-QC) bildet sich ebenfalls polymorph eine quasikristalline Phase, welche jedoch bei höheren Temperaturen Phasenumwandlungen zeigt, in deren Verlauf weitere Quasikristalle mit einer veränderten Struktur und einer veränderten Zusammensetzung entstehen. Die Zusammensetzung der Quasikristalle verändert sich dabei mit jeder Umwandlungsstufe in Richtung eines nach [20] als thermodynamisch stabil anzusehenden Zr-Ti-Ni Quasikristalls.

Anhand der Untersuchungen zur Glasbildungsfähigkeit, zum Kristallisationsverhalten und zur Struktur der Gläser V4-X und V1-X konnte der dominierende Einfluß von Be auf die Glasbildungsfähigkeit, auf die thermische Stabilität der Gläser und ihre Struktur beschrieben werden. Die Rolle des Be in den Be-haltigen Gläsern ist derart, daß es zu einer Abweichung der Struktur der Be-haltigen Gläser von einer ikosaedrischen Ordnung führt. Diese Störung der ikosaedrischen Ordnung hat direkt eine Behinderung der Bildung von Quasikristallen aus dem Glas zur Folge und ist somit die Ursache für die hohe thermische Stabilität der Gläser V4 und V1.
Es wurde daraufhin ein Modell entwickelt, mit welchem auch die Glasbildungsfähigkeit der Legierungen erklärt werden kann. Für eine hohe Glasbildungsfähigkeit ist demnach ein gewisser Grad an Störung der ikosaedrischen Ordnung notwendig, so daß die Bildung von Quasikristallen aus der unterkühlten Schmelze weitreichend behindert ist. Andererseits darf die Störung aber auch nicht zu weit reichen, da dann die Bildung von kristallinen Phasen gegenüber den Quasikristallen erleichtert ist und die Glasbildungsfähigkeit wieder abnimmt. Die in der Arbeit erzielten Resultate bestätigen damit direkt ein von Tanaka vorgeschlagenes Modell zur Glasbildungsfähigkeit [16] (siehe Kapitel 2.8).
Die hohe Zahl der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen ermöglichte die Feststellung eines Zusammenhangs zwischen einem stabilen Quasikristall und den thermischen Eigenschaften, bzw. der Glasbildungsfähigkeit der untersuchten Legierungen über deren Zusammensetzungen. Eine hohe Glasbildungsfähigkeit und eine große thermische Stabilität des Glases wird dabei erst mit einer stark von dem stabilen Zr-Ti-Ni Quasikristall abweichenden Zusammensetzung erhalten. In Wärmebehandlungen versuchen die Gläser sich dem als idealen Zustand angesehenen stabilen Quasikristall wieder zu nähern.
Dies führte zu der Sichtweise, daß die hier betrachteten Gläser in ihrer Struktur als destabilisierte Quasikristalle angesehen werden können, in denen die Ausbildung des Idealzustands durch eine veränderte Zusammensetzung behindert wird. Hierauf aufbauend wurde ein der Struktur des stabilen Quasikristalls entlehntes atomistisches Modell der Struktur der Zr-Ti-Ni-Cu, bzw. Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser entworfen. Über eine Variation der Gehalte der Legierungskomponenten des Zr-Ti-Ni Quasikristalls und einem Einführen von weiteren Elementen (Cu und Be) konnte mit diesem Modell das Kristallisationsverhalten der Zr-Ti-Ni-Cu und Zr-Ti-Ni-Cu-Be Gläser schlüssig erklärt werden.
Dieses sich mit dieser Arbeit ergebende Bild der Struktur von metallischen Gläsern und der Glasbildungsfähigkeit als eine Folge einer destabilisierten quasikristallinen Struktur, bestätigt die sich aus den theoretischen Arbeiten zum „Frustrationsprinzip“ ergebende Sichtweise. Die Arbeit zeigt, daß dieses auch für metallische Massivgläser als Grundlage für die Glasbildungsfähigkeit angesehen werden muß.
Ein Vergleich der Zusammensetzungen von in der Literatur bekannten metallischen Gläsern einer hohen Glasbildungsfähigkeit mit den in dieser Arbeit untersuchten Gläsern führte schließlich zu dem Schluß, daß auch Gläser, welche bislang in der Literatur in verschiedene Systeme eingeteilt wurden (z.B. „Zr-Basis“, „Ti-Basis“ und „Ni-Basis“), über eine Destabilisierung des Zr-Ti-Ni Quasikristalls durch eine Änderung der Zusammensetzung erhalten werden können.

Anhang A

Ergänzende Untersuchungen

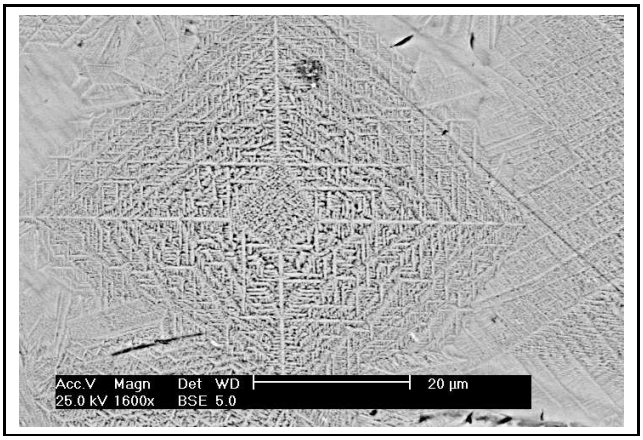

Abbildung A.1: *Mittels Rückstreuelektronen erstellte SEM-Aufnahme der Legierung V12 im Herstellungszustand „Ingot“. Die Legierung ist vollkommen kristallin und zeigt zu sehr großen Anteilen ein aus Dendriten bestehendes Gefüge. Über eine Erstarrung der Schmelze als ein Zylinder mit einem Durchmesser von 5 mm kann auch V12 als amorpher Festkörper erhalten werden.*

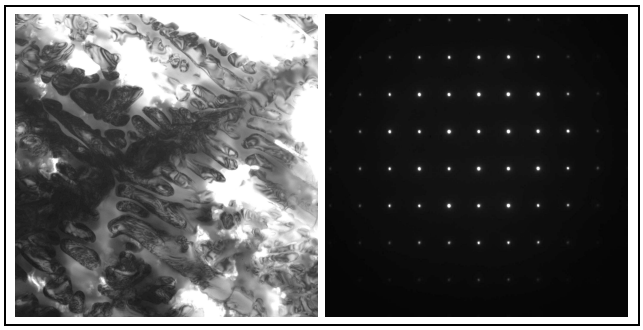

Abbildung A.2: *TEM-Hellfeld Aufnahme von V12 im Herstellungszustand „Ingot“. Die Aufnahme zeigt einen dendritischen Kristall der Zr_2Ni-Phase. Die SAED-Aufnahme zeigt exemplarisch die [100] Zonenachse des Kristalls.*

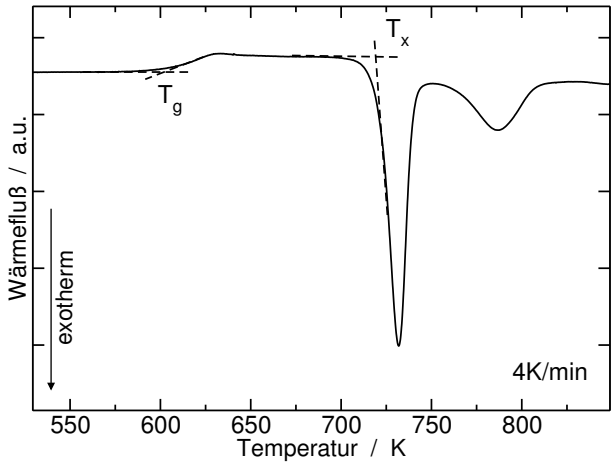

Abbildung A.3: *Wärmeflußdiagramm des Glases V12 bei einer Heizrate von 4 K/min. Der Glasübergang liegt bei T_g= 600 K und die Kristallisation beginnt bei T_x= 721 K, d.h. das Glas zeigt eine hohe Stabilität gegen Kristallisation mit ΔT=121K.*

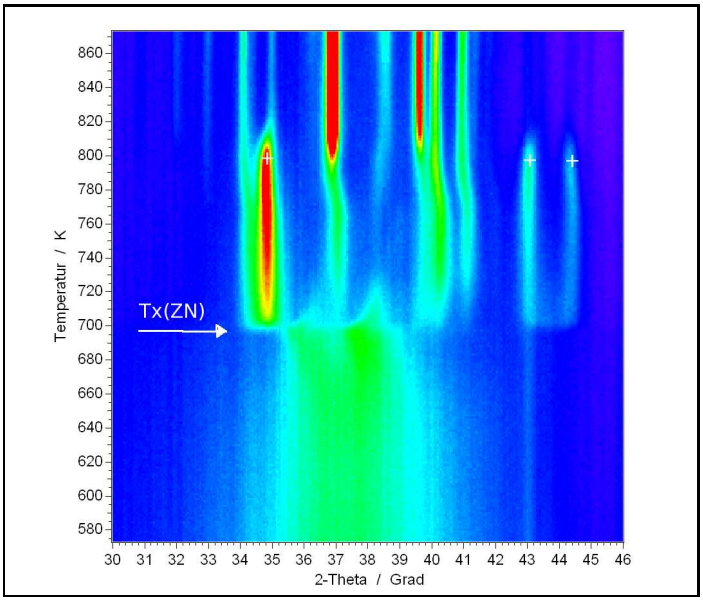

Abbildung A.4: *In-Situ XRD-Verlaufsdiagramm von V1-10 bei Aufheizen der amorphen Phase mit 4K/min. Es bildet sich aus der amorphen Phase zunächst vermutlich eine quasikristalline Phase mit einer großen Halbwertsbreite der Bragg-Reflexe. Diese zerfallen bei T_x(ZN) in vornehmlich eine Zr_2Ni-Phase (Bragg-Reflexe markiert als (+)). Bei höheren Temperaturen finden weitere Phasenumwandlungen statt, die hier jedoch nicht betrachtet werden.*

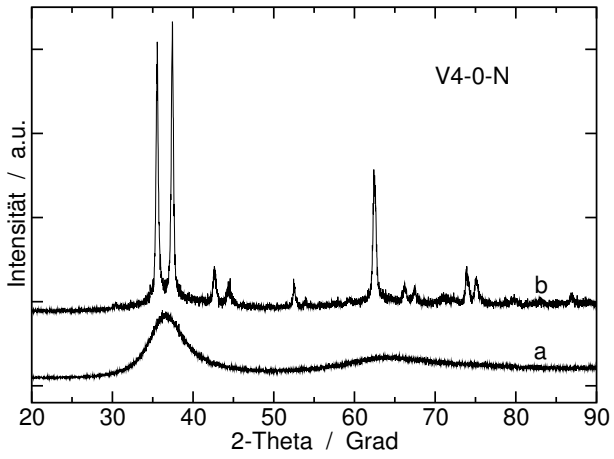

Abbildung A.5: *Röntgendiffraktogramme an „Splat“-Folien der Legierung $Zr_{64,5}Ti_{11,4}Ni_{24,1}$ (V4-0-N) einer Dicke in (a) ca. 30 µm und (b) ca. 50 µm. In (a) zeigt sich eine amorphe Phase und in (b) eine möglicherweise einphasige quasikristalline Mikrostruktur der Legierung.*

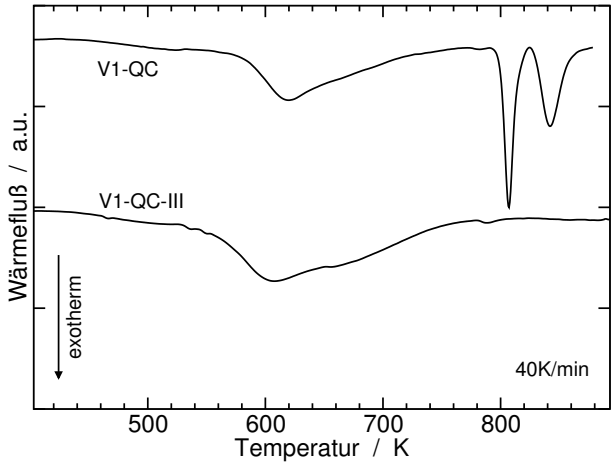

Abbildung A.6: *Wärmeflußdiagramme der Legierungen V1-QC und V1-QC-III bei einem Aufheizen mit 40K/min aus dem amorphen Herstellungszustand. Während die in V1-QC mit dem ersten Wärmeereignis gebildeten Quasikristalle V1-QC-I mit dem zweiten Wärmeereignis bei T_x= 800 K zerfallen, sind die in V1-QC-III gebildeten Quasikristalle (siehe folgende Abbildung A.7 innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches bis zu 893 K stabil.*

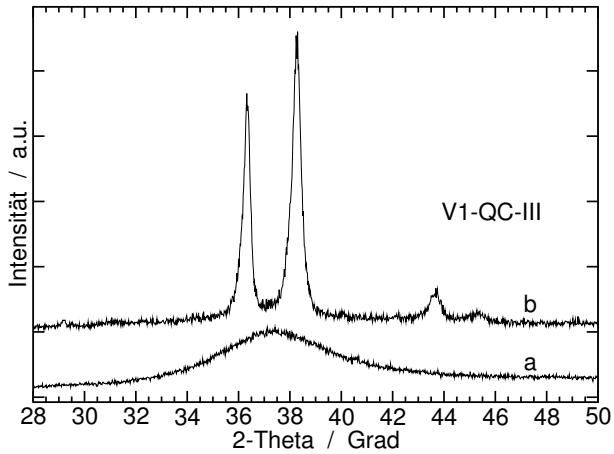

Abbildung A.7: *Röntgendiffraktogramme von V1-QC-III im amorphen Herstellungszustand (a) und nach einem Aufheizen der amorphen Phase mit einer Heizrate von 40 K/min bis zu 893 K (b). Mit dem Aufheizen hat sich eine quasikristalline Phase gebildet.*

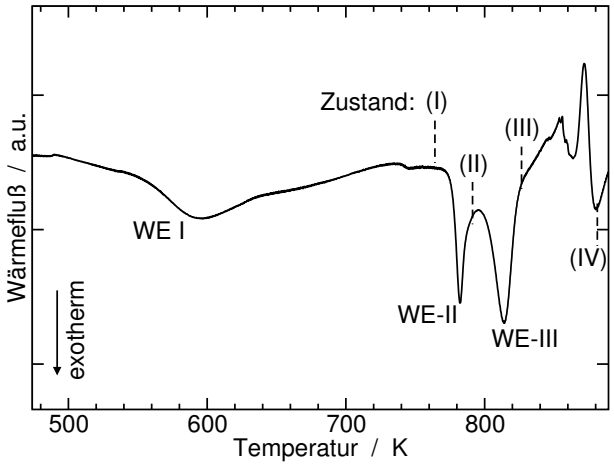

Abbildung A.8: *Wärmeflußdiagramm der Legierung $Zr_{46,3}Ti_{29,1}Ni_{12,3}Cu_{12,3}$ (V1-QC_b) bei einem Aufheizen mit 4 K/min aus dem amorphen Herstellungszustand. Die mit (I), (II), (III) und (IV) bezeichneten Temperaturen geben an, bis zu welchen einzelne Probe für eine Charakterisierung der Kristallisationssequenz aufgeheizt wurden. Die römischen Ziffern bezeichnen gleichzeitig den entsprechenden Materialzustand. Aus der amorphen Phase bildet sich zunächst eine quasikristalline Phase, die bei T_x= 775 K in kristalline Phasen und eine weitere quasikristalline Phase zerfällt (siehe folgende Abbildung A.9).*

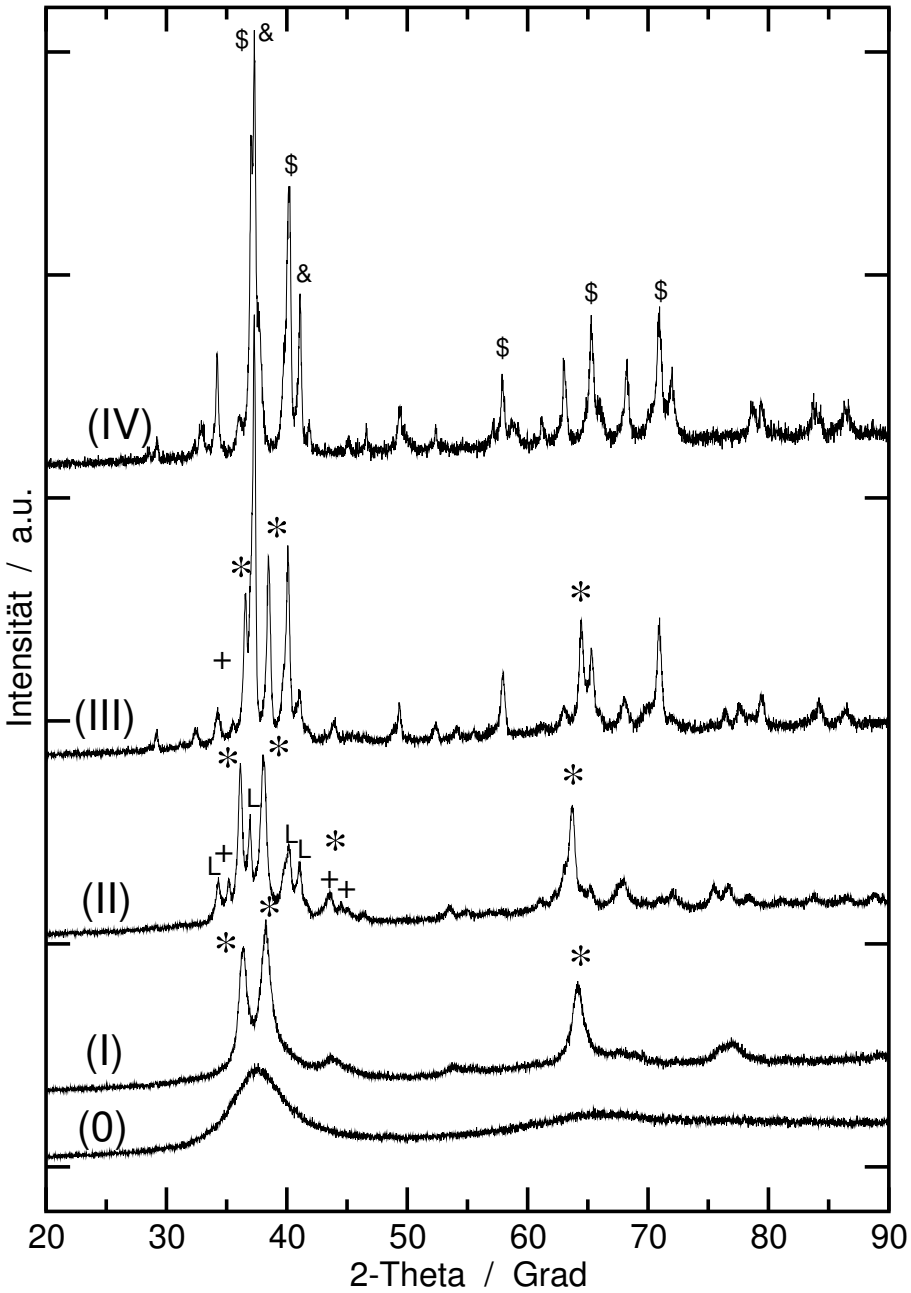

Abbildung A.9: *Röntgenbeugungsdiagramme der Legierung $Zr_{46,3}Ti_{29,1}Ni_{12,3}Cu_{12,3}$ (V1-QC_b) im amorphen Herstellungszustand „Splat"-Folie (0) und nach einem Aufheizen mit 4 K/min der amorphen Phase bis auf T_{max}= 769 K (Zustand I), bzw. 789 K (II), 833 K (III) und 893 K (IV), vergleiche Abbildung A.8. Die jeweiligen Bragg-Reflexe größter Intensität der auftretenden Phasen sind gekennzeichnet durch: (*): Quasikristalle, (+): Zr_2Ni, ($): Zr_2Cu, (&): Zr-Ti, und (L): Laves-Phase. In einer ähnlichen Weise wie in Kapitel 9 für die Legierung V1-QC gezeigt, zeigt die aus der amorphen Phase gebildete quasikristalline Phase bei weiterem Aufheizen Umwandlungen in weitere Quasikristalle mit einer veränderten Quasigitterkonstante auf.*

Bezeichnung	Zr [at-%]	Ti [at-%]	Ni [at-%]	Cu [at-%]	Be [at-%]
V4-0-N	64,5	11,4	24,1	0	0
V4-0	64,5	11,4	13,8	10,3	0
V4-5	61,3	10,8	13,1	9,8	5
V4-10	58,1	10,2	12,4	9,3	10
V4-15	54,8	9,7	11,7	8,8	15
V4-20	51,6	9,1	11,0	8,3	20
V4-25	48,4	8,5	10,3	7,8	25
V4	46,8	8,2	10	7,5	27,5
V4-35	41,9	7,4	9,0	6,7	35
V1-0	52,9	18,1	12,9	16,1	0
V1-5	50,3	17,2	12,2	15,3	5
V1-10	47,6	16,3	11,6	14,5	10
V1-15	45,0	15,4	11,0	13,6	15
V1-20	42,3	14,5	10,3	12,9	20
V1	41,0	14,0	10,0	12,5	22,5
V1-25	39,7	13,6	9,6	12,1	25,0
V1-30	37,0	12,7	9,0	11,3	30,0
V12	50,0	5	10	10	25
V4-QC	62,0	18,3	12,4	7,3	0
V1-QC	50,5	25,3	11,3	12,9	0
V1-QC$_b$	46,3	29,1	12,3	12,3	0
V1-QC-III	45,6	34,4	13,9	6,1	0

Tabelle A.1: *Angabe der Zusammensetzungen (in at.-%) aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierungen sowie die für diese verwendeten Bezeichnungen.*

Literaturverzeichnis

[1] W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez. *Nature*, 187:896, 1960.

[2] A. Inoue and N. Nishiyama. *Mater. Sci. Eng.*, 226-228:401–405, 1997.

[3] T. Waniuk, J. Schroers, and W. L. Johnson. *Applied Physics Letters*, 78:1213, 2001.

[4] S. C. Glade and W. L. Johnson. *J. Appl. Phys.*, 87:7249, 2000.

[5] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn. *Phys. Rev. Lett.*, 53(20):1951–1953, 1984.

[6] M. de Boissieu, M. Durand-Charre, P. Bastie, A. Carabeli, M. Boudard, M. Bessière, S. Lefebre, C. Janot, and M. Audier. *Phil. Mag. Lett.*, 65:147–153, 1992.

[7] D. Gratias, F. Puyraimond, M. Quiqandon, and A. Katz. *Phys. Rev. B*, 63:024202, 2000.

[8] W. Steurer. *Phil. Mag.*, 186(6-8):1105–1113, 2006.

[9] R. G. Hennig, A. E. Carlsson, K. F. Kelton, and C. L. Henley. *Phys. Rev. B*, 71:144103, 2005.

[10] Y. Shen, S. J. Poon, and G. J. Shiflet. *Phys. Rev. B*, 34:3516, 1986.

[11] U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos, and H. Liebertz. *Applied Physics Letters*, 69(2):179, 1996.

[12] F. C. Frank. *Proc. Roy. Soc. London*, 215:43, 1952.

[13] K. F. Kelton, G. W. Lee, A. K. Gangopadhyay, R. W. Hyers, T. J. Rathz, J. R. Rogers, M. B. Robinson, and D. S. Robinson. *Phys. Rev. Lett.*, 90(19):195504, 2003.

[14] G. W. Lee, A. K. Gangopadhyay, T. K. Croat, T. J. Rathz, R. W. Hyers, J. R. Rogers, and K. F. Kelton. *Phys. Rev. B*, 72:174107, 2005.

[15] D. Holland-Moritz, J. Schroers, D. M. Herlach, B. Grushko, and K. Urban. *Acta Mater.*, 46(5):1601, 1998.

[16] H. Tanaka. *J. Non-Crystalline Solids*, 351:678–690, 2005.

[17] T. H. Kim, A. K. Gangopadhyay, L. Q. Xing, G. W. Lee, Y. T. Shen, K. F. Kelton, A. I. Goldman, R. W. Hyers, and J. R. Rogers. *Applied Physics Letters*, 87:251924, 2005.

[18] A. Peker and W. L. Johnson. *Applied Physics Letters*, 63:2342, 1993.

[19] W. L. Johnson. *MRS Bulletin*, 24:2–56, 1999.

[20] K. F. Kelton, W. J. Kim, and R. M. Stroud. *Applied Physics Letters*, 70:3230, 1997.

[21] T. Waniuk, J. Schroers, and W. L. Johnson. *Phys. Rev. B*, 15(8):1729–1734, 2003.

[22] N. Wanderka, M.-P. Macht, M. Seidel, S. Mechler, K. Stahl, and J. Z. Jiang. *Applied Physics Letters*, 77:3935–3937, 2000.

[23] M.-P Macht, S. Mechler, M. Müller, and N. Wanderka. *Mater. Sci. Forum*, 386-388:99–104, 2002.

[24] X. H. Lin and W. L. Johnson. *J. Appl. Phys.*, 78(11):6514, 1995.

[25] D. Turnbull. *Contemp. Phys.*, 10:473, 1969.

[26] K. F. Kelton. *Solid State Physics, Vol. 45*. Academic Press, Boston, 1991.

[27] D. Turnbull. *J. Appl. Phys.*, 21:1022, 1950.

[28] D. Turnbull and R. E. Cech. *J. Chem. Phys.*, 20:411, 1952.

[29] M. H. Cohen and D. Turnbull. *Nature*, 189:131, 1961.

[30] C. G. Woychik and T. B. Massalski. *Z. Metallkunde*, 79:149, 1988.

[31] A. Masuhr, R. Busch, and W. L. Johnson. *J. Non-Crystalline Solids*, 252:566, 1999.

[32] A. L. Greer. *Nature*, 366:303, 1993.

[33] P. J. Desré. *Mater. Trans., JIM*, 38(7):583, 1997.

[34] J. Shen, J. Zou, L. Ye, Z. P. Lu, D. W. Xing, M. Yan, and J. F.Sun. *J. Non-Crystalline Solids*, 351:2519–2523, 2005.

[35] A. Inoue. *Bulk Amorphous Alloys*. Trans Tech Publications, Zuerich, vol. 4 edition, 1998.

[36] S. C. Glade, R. Busch, D. S. Lee, W. L. Johnson, R. K. Wunderlich, and H. J. Fecht. *J. Appl. Phys.*, 87:7242, 2000.

[37] J. Steinberg, S. Tyagi, and A. E. Lord. *Applied Physics Letters*, 38:878, 1981.

[38] A. Takeuchi and A. Inoue. *Mater. Trans. JIM*, 41(1):1372, 2000.

[39] D. Wang, Y. Li, B. B. Sun, M. L. Sui, K. Lu, and E. Ma. *Applied Physics Letters*, 84(20):4029, 2004.

[40] D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W. L. Johnson, and C. Garland. *Acta Mater.*, 52:2621–2624, 2004.

[41] M. Kleman and J. F. Sadoc. *J. Physique Lett.*, 40:L569–L574, 1979.

[42] D. R. Nelson and F. Spaepen. Polytetrahedral order in condensed matter. *Solid Stat. Phys.*, 42:1, 1989.

[43] J.-F. Sadoc and R. Mosseri. *Geometrical Frustration*. Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 1999.

[44] G. Tarjus, S. A. Kivelson, Z. Nussinov, and P. Viot. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:1143–1182, 2005.

[45] A. L. Mackay. *Acta Cryst.*, 15:916, 1962.

[46] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen. *J. Chem. Phys*, 91:4950, 1987.

[47] Z. M. Stadnik. *Physical Properties of Quasicrystals*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998.

[48] A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura, and T. J. Sato. *Nature*, 408:537, 2000.

[49] J. Q. Guo, E. Abe, and A. P. Tsai. *Phys. Rev. B*, 62:R14605, 2000.

[50] A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto. *Jpn. J. Appl. Phys, Part 2*, 26:L1505, 1987.

[51] A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto. *Phil. Mag. Lett.*, 62:95–100, 1990.

[52] G. Bergmann, J. L. T. Waugh, and L. Pauling. *Acta Crystallogr.*, 10:257, 1957.

[53] C. L. Henley and V. Elser. *Phil. Mag. B.*, 53:L59, 1996.

[54] F. C. Frank and J. S. Kasper. *Acta Crystallogr.*, 11:184–190, 1958.

[55] V. V. Molokanov and V. N. Chebotnikov. *J. Non-Crystalline Solids*, 117-118:789, 1990.

[56] J. P. Davis, E. H. Majzoub, J. M. Simmons, and K. F. Kelton. *Mater. Sci. Eng.*, 294-296:104, 2000.

[57] S. Yi and D. H. Kim. *J. Mat. Res.*, 15:892, 2000.

[58] W. J. Kim, P. C. Gibbons, and K. F. Kelton. *Phil. Mag. Lett.*, 76:199, 1997.

[59] W. J.Kim, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, and W. B. Yelon. *Phys. Rev. B*, 58(5):2578, 1998.

[60] E. H. Majzoub, J. Y. Kim, R. G. Hennig, K. F.Kelton, P. C. Gibbons, and W. B. Yelon. *Mater. Sci. Eng.*, 294-296:108–111, 2000.

[61] R. G. Hennig, E. H. Majzoub, A. E. Carlsson, K. F. Kelton, C. L. Henley, W. B. Yelon, and S. Misture. *Mater. Sci. Eng.*, 294-296:361–365, 2000.

[62] R. G. Hennig, K. F. Kelton, A. E. Carlsson, and C. L. Henley. *Phys. Rev. B*, 67:134202, 2003.

[63] D. Turnbull and R. E. Cech. *J. Appl. Phys.*, 21:804, 1950.

[64] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti. *Phys. Rev. B*, 28:784, 1983.

[65] H. Jonsson and J. C. Andersen. *Phys. Rev. Lett.*, 60:2295, 1988.

[66] T. Tomida and T. Egami. *Phys. Rev. B*, 52(5):3290, 1995.

[67] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, and D. M. Herlach R. Bellisent. *Phys. Rev. Lett.*, 89(7):075507, 2002.

[68] D. Holland-Moritz, D. M. Herlach, and K. Urban. *Phys. Rev. Lett.*, 71(8):1196, 1993.

[69] D. Holland-Moritz. *J. Non-Equilib. Process.*, 11:169, 1998.

[70] K. F. Kelton, A. K. Gangopadhyay, G. W. Lee, L. Hannet, R. W. Hyers, S. Krishnan, M. B. Robinson, J. R. Rogers, and T. J. Rathz. *J. Non-Crystalline Solids*, 312-314:305–308, 2002.

[71] J.D. Bernal. *Nature*, 188:910, 1960.

[72] D. E. Polk. *Scripta Met.*, 4:117, 1970.

[73] J. L. Finney. *Proc. Roy. Soc. London*, 319A:497, 1970.

[74] G. S. Cargill III. *J. Appl. Phys.*, 41:12 und 2248, 1970.

[75] D. S. Miracle. *Nature Mat.*, 3:697, 2004.

[76] D. B. Miracle, W. S. Sanders, and O. N. Senkov. *Philos. Mag. A*, 83:2409–2428, 2003.

[77] S. J. Poon, A. J. Drehman, and K. R. Lawless. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2324, 1985.

[78] D. Kofalt, S. Nanao, T. Egami, K. M. Wong, and S. J. Poon. *Phys. Rev. Lett.*, 57:114, 1986.

[79] J. L. Robertson, S. C. Moss, and K. G. Kreidler. *Phys. Rev. Lett.*, 60(20):2062–2065, 1988.

[80] L. C. Chen and F. Spaepen. *Nature*, 336:366, 1988.

[81] L. C. Chen and F. Spaepen. *J. Appl. Phys.*, 69(2):679–688, 1990.

[82] A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Bizen, and T. Masumoto. *Acta Metall.*, 37:1443, 1989.

[83] A. P. Tsai, K. Hiraga, A. Inoue, T. Masumoto, and H. S. Chen. *Phys. Rev. B*, 49:3569, 1994.

[84] T. Zhang, A. Inoue, and T. Masumoto. *Mater. Trans. JIM*, 32:1005, 1991.

[85] U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos, and R. Busch. *Mater. Sci. Eng.*, A226-228:995, 1997.

[86] J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch, and M. Seidel. *Applied Physics Letters*, 39:623, 1998.

[87] J. Meinhardt. *Entmischung, Nanokristallisation und Quasikristallbildung in Zr-Basis-Gläsern*. Fortschr. Ber. VDI Reihe 5 Nr. 475, VDI Verlag GmbH, Dsseldorf, 1997.

[88] D. Zander, R. Janlewing, A. Rüdiger, and U. Köster. *Mater. Sci. Forum*, 307:25, 1999.

[89] R. Janlewing. *Simulation der Quasikristallbildung in metallenen Zr-Basis-Gläsern*. Shaker Verlag, Aachen, 2002.

[90] R. Janlewing and U. Köster. *Mater. Sci. Eng.*, A304-306:833–838, 2001.

[91] K. F. Kelton. *J. Non-Crystalline Solids*, 334&335:253–258, 2004.

[92] L. Q. Xing, P. Ochin, M. Harmelin, F. Faudot, and J. Bigot. *J. Non-Crystalline Solids*, 205-207:597–601, 1996.

[93] L. Q. Xing and P. Ochin. *J. Materials Science Letters*, 16:1277–1280, 1997.

[94] L. Q. Xing, J. Eckert, W. Löser, and L. Schultz. *Applied Physics Letters*, 73:2110, 1998.

[95] L. Q. Xing, T. C. Hufnagel, J. Eckert, W. Löser, and L. Schultz. *Applied Physics Letters*, 77(13):1970, 2000.

[96] N. Mattern, U. Kühn, H. Hermann, H. Ehrenberg, J. Neuefeind, and J. Eckert. *Acta Mater.*, 50:305–314, 2002.

[97] M. W. Chen, T. Zhang, A. Inoue, A. Sakai, and T. Sakurai. *Applied Physics Letters*, 75(12):1697, 1999.

[98] M. W. Chen, A. Inoue, T. Zhang, A. Sakai, and T. Sakurai. *Intermetallics*, 8:493, 2000.

[99] L. Liu and K.C. Chan. *Intermetallics*, 12:1143–1148, 2004.

[100] A. Inoue, T. Zhang, M. W. Chen, T. Sakurai, J. Saida, and M. Matsushita. *Applied Physics Letters*, 76:967, 2000.

[101] J. Z. Jiang, A. R. Rasmussen, C. H. Jensen, and Y. Lin. *Applied Physics Letters*, 80(12):2090, 2002.

[102] M. W. Chen, A. Inoue, T. Sakurai, E. S. K. Menon, R. Nagarajan, and I. Dutta. *Phys. Rev. B*, 71:92202, 2005.

[103] L. Liu, K. C. Chan, and G. K. H. Pang. *Journal of Crystal Growth*, 265:642–649, 2004.

[104] K. Saksl, H. Franz, P. Jóvári, K. Klementiev, E. Welter, A. Ehnes, J. Saida, A. Inoue, and J. Z. Jiang. *Applied Physics Letters*, 83(19):3924, 2003.

[105] L. Yang, J. Z. Jiang, T. Liu, T. D. Hu, and T. Uruga. *Applied Physics Letters*, 87:61918, 2005.

[106] J. Saida, M. Imafuku, S. Satos, T. Sanda, E. Matsubara, and A. Inoue. *Phil. Mag. Lett.*, 85(3):135–144, 2005.

[107] Stefan Mechler. *Kristallisation des metallischen Massivglases* $Zr_{46,8}Ti_{11,4}Ni_{10}Cu_{7,5}Be_{27,5}$. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2004.

[108] B. van de Moortèle, T. Epicier, J. L. Soubeyroux, and J. M. Pelletier. *Phil. Mag. Lett.*, 84(4):245, 2004.

[109] X. P. Tang, J. F. Loeffler, W. L. Johnson, and Y. Wu. *J. Non-Crystalline Solids*, 317:118–222, 2003.

[110] I. Martin, T. Okhubo, M. Ohnuma, B. Deconihout, and K. Hono. *Acta Mater.*, 52:4427–4435, 2004.

[111] H. Tanaka. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 15(31):L491–L498, 2003.

[112] Q. Wei. *Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Kristallisation im metallischen Massivglas* $Zr_{41}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$. *Dissertation*, Universität Potsdam, 1997.

[113] F. E. Luborsky. *Amorphous Metallic Alloys*. Butterworth & Co Ltd., London, Boston, 1983.

[114] H. Kirschner and B. Kopperlhuber-Bitschnau. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*. Vieweg&Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig/Wiesbaden, 1994.

[115] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985?

[116] R. W. Cheary and A. A. Coelho. *J. Appl. Phys.*, 25:109–121, 1992.

[117] Bruker AXS. Topas v2.1: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Germany. 2003.

[118] B. E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, New York, 1990.

[119] H. M. Rietveld. *J. App. Cryst.*, 2:65–71, 1969.

[120] A. Le Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet. *Mat. Res. Bull.*, 23:447–452, 1988.

[121] *Die Software MCGR ist frei erhältlich ber http://www.ccp14.ac.uk/solution/amorphous/index.html*.

[122] J. W. Cahn, D. Schechtman, and D. Gratias. *J. Mat. Res.*, 1:1, 1985.

[123] G. Miehe. *Ber. Dtsch. Mineralogischen Ges. Beih. z. Eur. J. Mineral*, 9:250, 1997.

[124] W. J. Kim and K. F. Kelton. *Philos. Mag. A*, 72:1397, 1995.

[125] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, and S. Mahajan. *Adv. Phys.*, 24:117, 1975.

[126] J. van Landuyt, F. van Tendeloo, and S. Amelincks. *Phys. Stat. Solidi A*, 26:359, 1974.

[127] M. van Sande, R. de Ridder, J. Landuyt, and S. Amelincks. *Phys. Stat. Solidi A*, 50:587, 1978.

[128] A. Subramaniam. *Phil. Mag.*, 83(6):667–675, 2003.

[129] L. E. Tanner and B.C. Giessen. *Metall. Trans.A*, 9A:67, 1978.

[130] L. E. Tanner and B. Ray. *Acta Metall.*, 27:1727–1747, 1979.

[131] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.

[132] Q. Wei, N. Wanderka, P. Schubert-Bischoff, M.-P. Macht, and S. Friedrich. *J. Mat. Res.*, 15(8):1729–1734, 2000.

[133] M.-P. Macht, N. Wanderka, I. Sieber, and Q. Wei. In *J. V. Wood, L. Schultz, D. M. Herlach (eds.): Materials Development and Processing-Bulk Amorphous Materials, Undercooling and Powder Metallurgy, Euromat 1999; Wiley-VCH, Weinheim*, volume 8, pages 10–15, 2000.

[134] N. Wanderka, U. Czubayko, P. Schubert-Bischoff, and M.-P. Macht. *Mater. Sci. Eng.*, A270:44, 1999.

[135] Y. J. Kim, R. Busch, W. L. Johnson, A. J.Rulison, and W. K. Rhim. *Applied Physics Letters*, 68:1057, 1996.

[136] W. Steurer. *Acta. Cryst.*, A61:28–38, 2004.

[137] R. M. Stroud, K. F. Kelton, and S. T. Misture. *J. Mat. Res.*, 12(2):434, 1997.

[138] J. Schroers, R. Busch, A. Masuhr, and W. L. Johnson. *Applied Physics Letters*, 74:2806, 1999.

[139] M.-P. Macht, Q. Wei, N. Wanderka, I. Sieber, and N. Deyneka. *Mater. Sci. Forum*, 343-346:273–278, 2000.

[140] A. Slipenyuk and J. Eckert. *Scripta Mater.*, 50:39–44, 2004.

[141] R. Brüning and J. O. Strom-Olsen. *Phys. Rev. B*, 41(5):2678, 1990.

[142] I. Gutzow and J. Schmelzer. *The Vitreous State*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.

[143] M. H. Cohen and D. Turnbull. *J. Chem. Phys.*, 31:1164, 1959.

[144] A. Van den Beukel and S. Radelaar. *Acta Metall.*, 31:419, 1983.

[145] A. Wiedenmann, U. Keiderling, M.-P. Macht, and H. Wollenberger. *Mater. Sci. Forum*, 225-227:71, 1996.

[146] J. F. Löffler and W. L. Johnson. *Applied Physics Letters*, 76(23):3394, 2000.

[147] L. Q. Xing, J. Eckert, W. Löser, and L. Schultz. *Applied Physics Letters*, 74:664, 1999.

[148] L. Q. Xing, Y. T. Shen, and K. F. Kelton. *Applied Physics Letters*, 81:3371, 2002.

[149] C. C. Hays, C. P. Kim, and W. L. Johnson. *Applied Physics Letters*, 75:1089, 1999.

[150] K. F. Kelton. *Intermetallics*, 14:966–971, 2006.

[151] S. Schneider, U. Geyer, P. Thiyagarajan, and W.L. Johnson. *Mater. Sci. Forum*, 235-238:337–342, 1997.

[152] J. Saida. *Mater. Trans. JIM*, 41:1505, 2000.

[153] A. Höll, F. Bley, A. Wiedenmann, J. P. Simon, A. Mazuelas, and P. Bösecke. *Scripta Mater.*, 44:2335–2339, 2001.

[154] A. H. Hermann, A. Wiedenmann, and P. Übele. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 9:L509–L516, 1997.

[155] A. Kündig, M. Ohnuma, T. Ohkubo, and K. Hono. *Acta Mater.*, 53:2091–2099, 2005.

[156] B. J. Park, H. J. Chang, D. H. Kim, and W. T. Kim. *Applied Physics Letters*, 85:6535, 2004.

[157] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg, München, 2 edition, 1969.

[158] O. N. Senkov and D. B. Miracle. *Mat. Res. Bull.*, 36:2183, 2001.

[159] S. Sachdev and D. R. Nelson. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1947–1950, 1984.

[160] S. Sachdev and D. R. Nelson. *Phys. Rev. B*, 32(3):1480, 1985.

[161] D. R. Nelson and M. Widom. *Nucl. Phys. B*, 240:113–139, 1983.

[162] T. C. Hufnagel and S. Brennan. *Phys. Rev. B*, 67:14203, 2003.

[163] R. T. Ott, M. J. Kramer, M. F. Besser, T. C. Hufnagel, and D. J. Sordelet. *Phil. Mag.*, 86(3-5):299–307, 2006.

[164] N. Mattern, H. Ehrenberg, M. Knapp, and J. Eckert. *J. Phys Stat. Sol*, 175:449, 1999.

[165] K. F. Kelton and F. Spaepen. *Acta Metall.*, 33:455, 1985.

[166] J. W. Christian. *The theory of Phase Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon, Oxford, 1975.

[167] A. L. Greer. *Science*, 267:1947, 1995.

[168] N. Mattern, J. Eckert, U. Kühn, H. Hermann, J. Sakowski, G. Herms, and J. Neuefeind. *Applied Physics Letters*, 80(24):4525, 2002.

[169] N. Mattern, H. Hermann, S. Roth, J. Sakowski, M.-P. Macht, P. Jovari, and J. Jiang. *Applied Physics Letters*, 82(16):2589, 2003.

[170] S. Mukherjee, J. Schroers, W. L. Johnson, and W.-K. Rhim. *Phys. Rev. Lett.*, 94:245501, 2005.

[171] G. W. Lee, A. K. Gangopadhyay, K. F. Kelton, R. W. Hyers, T.J. Rathz, J. R. Rogers, and D. S. Robinson. *Phys. Rev. Lett.*, 93(3):37802, 2004.

[172] H. Reichert, O. Klein, H. Dosch, M. Denk, VV. Honkimaki, T. Lippmann, and G. Reiter. *Nature*, 408:39, 2000.

[173] J. B. Qiang, Y. M. Wang, D. H. Wang, M. Kramer, P. Thiel, and C. Dong. *J. Non-Crystalline Solids*, 334&335:223–227, 2004.

[174] J. B. Qiang, Y. M. Wang, D. H. Wang, and C. Dong. *Rare Metal Mat. and Eng.*, 33(9):949–952, 2004.

[175] G. W. Lee, T. K. Croat, A. K. Gangopadhyay, and K. F. Kelton. *Phil. Mag. Lett.*, 82(4):199–205, 2002.

[176] V. V. Molokanov, M. I. Petrzhik, T. N. Mikhailova, T. A. Sviridova, and N. P. Djakonova. *J. Non-Crystalline Solids*, 250-252:560–565, 1999.

[177] D. Xu, G. Duan, W. L. Johnson, and C. Garland. *Acta Mater.*, 52:3493–3497, 2004.

[178] J. C. Foley, D. R. Allen, and J. H. Perepezko. *Scripta Mater.*, 35(5):655–660, 1996.

[179] W. G. Stratton, J. Hamman, J. H. Perepezko, P.-M. Voyles, X. Mao, and S. V. Khare. *Applied Physics Letters*, 86:141910, 2005.

[180] M. V. Jarić (Ed.). *Introduction to Quasicrystals, Vol. 1*. Academic Press Inc., San Diego, 1988.

[181] P. W. Stephens and A. I. Goldman. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1168–1171, 1986.

[182] M. V. Jarić (Ed.). *Extended Icosahedral Structures, Vol. 3*. Academic Press Inc., San Diego, 1989.

[183] B. E. Warren. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 24:256, 1941.

[184] M. Guerdane and H. Teichler. *Phys. Rev. B*, 65:14203, 2001.

Danke!

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Enstehen dieser Arbeit beigetragen haben

- Allen voran Prof. Dr. John. Banhart für die Übernahme der Betreuung der Arbeit und insbesondere für die Akzeptanz der Neubetrachtung der Arbeit, die dann immer neuer wurde.
- Prof. Dr. Jürgen Eckert für die Übernahme der Zweitbegutachtung.
- Mein allergrößter Dank gebührt Dr. Michael-Peter Macht und Frau Dr. Nelia Wanderka für die Überlassung sämtlicher wissenschaftlicher und auch einiger anderer Freiheiten während all meiner Zeit am HMI. Großer Dank auch für die stete Diskussionsbereitschaft und die aufmunternden Worte in schweren Zeiten.
- Herr Dr. Christian Abromeit für das Interesse und die Diskussionen rund um die Arbeit und die jederzeitige Unterstützung
- Ohne das Wissen von Dr. Markus Wollgarten um Quasikristalle wäre diese Arbeit schlicht nicht möglich gewesen.
- Herr Dr. Gerhard Schumacher insbesondere für die Idee Quasikristalle zu bestrahlen, die dafür aufgebrachte Zeit und die damit verbundenen Diskussionen, auch wenn für die Ionenspuren leider kein Platz mehr war.
- Hr. Dr. Ivo Zizak, Frau Dr. Nora Darowski und nochmals Dr. Gerhard Schumacher für die Unterstützung und Durchführung der In-Situ Messungen am Bessy.
- Hr. Dr. Sigfried Klaumünzer und Dr. Thomas Zumkley für ungezählten Nächte und Wochenenden beim Bestrahlen der unzähligen quasikristallinen Proben und die Bereitschaft auch bei erhöhter Müdigkeit diskussionsbereit zu sein.
- Dr. Gerhard Miehe für die Einblicke in die Welt der Kristallographie und die angenehmen Tage in Darmstadt.
- Dr. H. J. Engelmann für die interressanten Tage bei AMD Saxony und die Zeit und Mühe für meine Proben.
- In ähnlicher Weise Hr. Dr. Ch. Kübel für die EFTEM-Untersuchungen bei FEI.
- Holger Kropf für die schnelle Herstellung von Würfeln die ich immer ganz dringend brauchte und all die anderen Dinge.
- Werner Rönnfeld dafür, daß die unzähligen Ingots irgendwie schon vor mir wieder im Büro waren.
- Claudia Leistner und Micha Bierwirth für die gleich schnelle Herstellung der Ingots.

- Ingrid Dencks für all die Unterstützung in vielen technischen Fragen.
- H. P. Schubert-Bischoff für die vielen Tricks bei der Präparation der ach so zerbrechlichen Proben.
- Christiane Förster für die fixe Politur der TEM Proben.
- Jörg Bajorat für die Hilfe bei irgendwelchen Druckern und sonstigen Geräten, die immer bei mir nicht funktionierten.
- Dr. Vitaly Kindratschuk, für die angenehme Atmosphäre im gemeinsamen Büro und die zahlreichen Begegnungen beim Fußball.
- Steffen Schuler und Eveline Rudigier für die Tips fürs Schreiben und die Kritik am geschriebenen.
- nochmals Eveline für die intensive und zeitraubende Hilfe bei der Erstellung der bunten Image-Plots.
- Und vor allem meiner Josephine für all die Liebe und die Toleranz über manch schlechte Laune beim Schreiben hinwegzusehen.

‚We have not suceeded in answering all our problems - indeed we sometimes feel we have not completely answered any of them. The answers we have found have only served to raise a whole set of new questions. In some ways we feel that we are confused as ever, but we think we are confused on an higher level and about more important things.‘

E.C. Kelley (1947)

‚The road goes ever on and on.‘

Bilbo Baggins