

# Entmischungs- und Kristallisationsverhalten des metallischen Massivglases Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Evgeny Davydov  
aus Tver, Russland

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Hoffmann

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Walter Reimers

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. John Banhart

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19.11.2004

Berlin 2005

D 83



*In Erinnerung an*  
*Prof. Dr. Vladislav V. Kirsanov*



## Kurzfassung

Das metallische Massivglas  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  gehört zu den besten Glasbildnern. Dieses Glas hat eine große thermischen Stabilität gegen Kristallisation im Bereich der unterkühlten Schmelze und kann bereits bei kritischen Abkühlraten  $\gtrsim 0.1 \text{ K/s}$  in Form massiver, vollständig amorpher Körper hergestellt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Entmischungs- und das Kristallisationsverhalten dieses Massivglases mit Hilfe von Differentialwärmeflusskalorimetrie, Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, hochauflösender Elektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektrometrie und dreidimensionaler Atomsondenanalyse (3DAP) untersucht.

Das Ausgangsmaterial war vollständig amorph ohne Anzeichen von Inhomogenitäten. Bei Wärmebehandlung dicht oberhalb der Glasübergangstemperatur entmischt das Glas bereits lange vor Einsetzen der Kristallisation. Nach 20 h Wärmebehandlung bei 590 K zeigte die 3DAP-Analyse eine amorphe Entmischung aller Legierungselemente im nm-Bereich. Erst nach 30 h bei dieser Temperatur ergaben sich im Röntgendiffraktogramm erste Anzeichen einer Kristallisation. Die Zusammensetzung der Primärkristalle folgt der durch die vorangegangene Entmischung vorgegebenen Richtung unter weiterer Ni- und P-Anreicherung. Die amorphe Matrix zwischen den Ästen der sternförmigen Primärkristalle ist an Ni und an P verarmt.

Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen der Wärmebehandlung zeigten eine starke Abhängigkeit des Kristallisationsverhaltens von der thermischen Vorgeschichte und Temperaturführung. Bereits bei einer geringen Erhöhung der Temperatur von 590 K auf 600 K bilden sich weitgehend andere kristalline Phasen.

Die Phasen, die bei Wärmebehandlung des Glases kristallisieren, wurden mit den Phasen, die aus der langsam abgekühlten flüssigen Schmelze kristallisieren, verglichen. Dabei ist zumindest die primäre kristalline Phase, die bei der langsamen Erstarrung entsteht, eine Gleichgewichtsphase des Pd-Cu-Ni-P-Systems. Die Zusammensetzung dieser Phase ähnelt der primären Phase, die aus dem Glas kristallisiert. Ein Vergleich der entsprechenden Röntgendiffraktogramme ergibt Anzeichen für strukturelle Ähnlichkeiten.

## Abstract

The bulk metallic glass Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> is one of the best glass formers with a high thermal stability against crystallisation in the region of the undercooled liquid. It can be produced as completely amorphous bulky samples from the liquid melt at critical cooling rates  $\gtrsim 0.1$  K/s.

The decomposition and crystallisation behaviour of this glass were investigated here by differential scanning calorimetry, X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray spectrometry and three-dimensional atom probe analysis (3DAP).

In the as-cast state the glass was completely amorphous without any indication of inhomogeneity. The glass decomposed by annealing just above the glass transition temperature, well before the beginning of the crystallisation. After annealing at 590 K for 20 h the 3DAP-analysis showed an amorphous decomposition of all elements on the nm-scale. Indications of crystallisation were detected by XRD first after 30 h annealing time at this temperature. The composition of the primary crystals follows the direction defined by the preceding decomposition, with further Ni- and P-enrichment. Accordingly the amorphous matrix between the branches of these star-shaped primary crystals was depleted in Ni and P.

Investigations at different annealing temperatures showed a very strong dependence of the crystallisation behaviour on the thermal history and the temperature conditions. Even at the slightly increased temperature of 600 K completely different crystalline phases form to a great extent.

The phases, crystallised after annealing the glass, were compared with the phases which had formed during the slow cooling of the liquid alloy melt. At least the primary phase, developed during the slow solidification, was an equilibrium phase of the Pd-Cu-Ni-P-system. The composition of this phase was similar to that of the primary phase, crystallised from the glass. A comparison of the X-ray diffractograms indicated structural similarities of these both phases.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Definition des Glaszustandes . . . . .	7
2.2	Der Bildungsmechanismus von metallischen Massivgläsern . . . . .	9
2.3	Herstellungsmethoden . . . . .	12
2.4	Einige Eigenschaften und Anwendungen . . . . .	13
2.5	Kristallisation aus der unterkühlten Schmelze . . . . .	14
2.6	Kristallisationsarten . . . . .	15
2.7	Entmischung in der unterkühlten Schmelze . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Experimentdurchführung und Messmethoden</b>	<b>19</b>
3.1	Glasherstellung . . . . .	19
3.2	Wärmebehandlung der Proben . . . . .	21
3.3	Probenpräparation . . . . .	23
3.4	Probenanalyse . . . . .	26
3.4.1	Thermische Analyse . . . . .	26

---

3.4.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	27
3.4.3	Elektronenmikroskopie . . . . .	29
3.4.4	Dreidimensionale Atomsonde . . . . .	33
3.4.5	Auswertung der Atomsondendaten . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>45</b>
4.1	Ausgangszustand . . . . .	45
4.2	Kristallisation oberhalb des Glasüberganges . . . . .	56
4.2.1	Isotherme Wärmebehandlung oberhalb $T_g$ ( $T = 590$ K) . . . . .	56
4.2.2	Isotherme Wärmebehandlung oberhalb $T_g$ ( $T = 600$ K) . . . . .	72
4.2.3	Kristallisation während des Aufheizens im Kalorimeter . . . . .	75
4.3	Gleichgewichtsphasen der Legierung $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>92</b>
5.1	Kristallisation der langsam abgekühlten Schmelze . . . . .	92
5.2	Entmischung und frühe Stadien der Kristallisation der unterkühlten Schmelze . . . . .	100
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Während Gläser aus Silikatschmelzen bereits seit Jahrhunderten produziert und verwendet werden, sind metallische Gläser erst seit einigen Jahrzehnten bekannt.

Das erste metallische Glas wurde 1960 von P. DUWEZ und Mitarbeitern durch Rascherstarrung einer  $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$ -Schmelze hergestellt [Klement 1960]. Seitdem konnte eine Vielzahl binärer und ternärer amorpher Legierungen durch geeignete schnelle Abkühlverfahren wie Schmelzspinnen und Klatschkokillenverfahren („*Splat-Quenching*“) hergestellt werden [Chen 1969]. Aufgrund der notwendigen hohen Abkühlraten von bis zu mehr als  $10^5$  K/s war die Herstellung dieser konventionellen metallischen Gläser zunächst nur in Form von Bändern oder Scheiben von wenigen Mikrometern Dicke möglich [Inoue 1999, Johnson 1999]. Wesentlich für die Umgehung der Kristallisation während der Erstarrung der Schmelze ist die Vermeidung heterogener Keimbildung. Durch wiederholtes Umschmelzen von  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  in geschmolzenem  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{B}_2\text{O}_3$  „*flux treatment*“) [Drehman 1984] in einem Quarztiegel konnten amorphe Ingots noch bei Abkühlraten bis zu  $10^3$  K/s hergestellt werden [Kui 1984]. Das auf diese Weise hergestellte Glas mit einem Durchmesser von 1 cm wird als erstes metallisches Massivglas angesehen [Johnson 1996].

Ende der 80er Jahre gelang es den Arbeitsgruppen von A. INOUE an der Tohoku-Universität in Sendai, Japan [Inoue 1995] und von W.L. JOHNSON am California Institute of Technology (Caltech) in Pasadena, USA [Johnson 1999] durch Optimierung der Legierungszusammensetzung und der Herstellungsverfahren Gläser bei Abkühlraten  $< 10^3$  K/s herzustellen und dadurch die Probengrößen zu steigern. Der Ausgangspunkt dafür waren Systeme mit unterschiedlichen Atomradien und

einem tiefen Eutektikum. Ein sehr gutes Glasbildungvermögen weisen auf: Mg-Cu-Y- und Mg-Ni-Y- [Inoue 1988, Inoue 1991], La-Al-Ni- und La-Al-Cu- [Inoue 1989], Zr-Al-Ni-Cu- [Inoue 1990, Zhang 1991], Zr-Ti-Cu-Ni-Be- [Peker 1993, Waniuk 2003] und Zr-Ti-Al-Ni-Cu- [Löffler 2000c, Pekarskaya 2003] Massivgläser sowie Gläser auf Fe- [Inoue 1995, Inoue 1997], Pd-Cu- [Inoue 1996], Pd-Fe- [Schwarz 1997], Ti- [Zhang 1998, Zhang 1999] und Ni- [Akatsuka 1999] Basis. Diese metallischen Massivgläser können heutzutage durch moderne Gießtechniken bis zu einer Probendicke von einigen Zentimetern bei niedrigen kritischen Abkühlraten von bis zu etwa 0.1 K/s hergestellt werden [Inoue 1999]. Massivgläser zeigen zum Teil eine ausgeprägte thermische Stabilität gegen Kristallisation. Dies erlaubt experimentelle Untersuchungen nicht nur im Glas durchzuführen, sondern sie auch auf den Bereich der tief unterkühlten Schmelze oberhalb des kalorimetrischen Glasübergangs ausdehnen zu können.

Massivgläser könnten wegen besonders günstiger mechanischer Eigenschaften sehr interessant für die technische Anwendung sein [Johnson 1996]. Sie weisen häufig eine hohe Festigkeit und guten Korrosionswiderstand auf [Nishiyama 1999]. Obwohl zwar metallisch leitend, besitzen sie jedoch einen relativ hohen elektrischen Widerstand. Aufgrund der amorphen Struktur weisen metallische Gläser sehr gute weichmagnetische Eigenschaften auf, da die Bewegung der Blochwände nicht durch Gitterdefekte oder Korngrenzen behindert wird [Inoue 1997a]. Deshalb werden solche Gläser (z.B. Fe-Ni-B-Gläser) oder amorph-nanokristalline Materialien (z.B. FINEMET) in großem Umfang kommerziell in der Elektrotechnik eingesetzt [Yoshizawa 1988, Herzer 1992]. Allerdings lassen sich diese Gläser nur als dünne Bänder herstellen. Massivgläser wie z.B. Fe-Al-Ga-P-C-B-Glas erreichen bisher nicht diese weichmagnetischen Eigenschaften.

Die Legierungssysteme Zr-Ti-Cu-Ni-Be und Pd-Cu-Ni-P haben die beste Glasbildungsfähigkeit. Auf der Suche nach der Zusammensetzung eines metallischen Massivglases gelang es A. PEKER und W.L. JOHNSON das quinternäre  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  ( $(Zr_3Ti)_{55}(Be_9Cu_5Ni_4)_{45}$ ) Massivglas Vitreloy 1 (Vit1) mit einer kritischen Erstarrungsdicke von einigen Zentimetern zu entwickeln [Peker 1993]. Dieses Glas wird derzeit bereits kommerziell zur Herstellung massiver Bauteile verwendet [Johnson 1996]. Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Gläser sowie Zr-Al-Cu-Ni- und Zr-Ti-Al-Cu-Ni-Gläser wurden bisher in einer Vielzahl von Variationen der Zusammensetzung hergestellt und eingehend untersucht [Waniuk 2003]. Die Legierung  $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  weist eine besonders große thermi-

sche Stabilität gegen Kristallisation auf, so dass daraus durch superplastische Umformung oberhalb des Glasübergangs Mikrobauteile hergestellt werden konnten [Macht 2004].

Das  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglas wurde von A. INOUE ET AL. durch die Ersetzung eines Teils Ni in  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  durch Cu entwickelt. Dabei verringerte sich die Schmelztemperatur  $T_{liq}$  von 970 K für  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  auf 804 K für  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  [Inoue 1997]. Diese Änderung führte auch zu einer Erhöhung der reduzierten Glasübergangstemperatur  $T_{rg}$  von 0.67 für  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  auf 0.72 für  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  [Nishiyama 1997]. Die Pd-Cu-Ni-P-Legierungen gehören zu den besten Glasbildnern mit einer sehr großen thermischen Stabilität gegen Kristallisation, die bis heute bekannt sind [Löffler 2003]. Die thermische Stabilität ist in der Regel mit dem Existenzbereich der unterkühlten Schmelze zwischen kalorimetrischer Glasübergangstemperatur  $T_g$  und Temperatur des Kristallisationsbeginns  $T_x$  verflochten. Je größer diese Differenz  $\Delta T = T_x - T_g$  ist, desto stabiler ist die unterkühlte Schmelze [Johnson 1996]. Die Behandlung mit einer  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Schmelze („fluxing“) verbessert die Glasbildungseigenschaften und erhöht die thermische Stabilität [Inoue 1997a]. Es wurde festgestellt, dass diese Behandlung zur Verbreiterung des Existenzbereiches  $\Delta T = T_x - T_g$  der unterkühlten Schmelze durch Verschiebung des Beginns der Kristallisation zu einer höheren Temperatur führt, was auf die Verzögerung der Kristallisation durch die Entfernung heterogener Keime durch das „Fluxen“ hinweist [Inoue 1997]. Man kann massive amorphe  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasproben in der Größe von bis zu 100 mm bei niedriger kritischer Abkühlrate von 0.1 K/s herstellen [Inoue 1997a].

Durch weitere Untersuchungen wurde die Zusammensetzung dieser Pd-Cu-Ni-P-Gläser optimiert. Die eutektische Zusammensetzung liegt dicht bei  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  [Schroers et al. 2000]. Dieses Massivglas hat die niedrigste kritische Abkühlrate aller Pd-Cu-Ni-P-Gläser (0.067 K/s) für die Glasbildung. Diese außergewöhnlich niedrige kritische Abkühlrate resultiert aus der Vermeidung der primären Kristallisation, welche aufgrund der eutektischen Zusammensetzung erfolgt [Nishiyama 2002a]. Die Legierung  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  weist das breiteste Temperaturintervall für die Existenz der unterkühlten Schmelze auf (ca. 130 K ermittelt aus DSC-Messungen bei einer Heizrate von 40 K/min) [Lu 1999].

Es besteht zur Zeit großes Interesse daran, die Ursachen für die hohe Stabilität der Pd-Cu-Ni-P-Gläser herauszufinden, denn diese erlaubt, Untersuchungen in einem großen Zeit- und Temperaturintervall durchzuführen. Es wurden ausführlich untersucht: die Struktur [Park 1999], die thermodynamischen [Wilde 1997, Nishiyama 2000], kinetischen [Lu 2002] und mechanischen [Yokoyama 1999,

Chaoli 2002] Eigenschaften, der spezifische Widerstand und der thermische Ausdehnungskoeffizient [Haruyama 1999], die Viskosität [Nishiyama 1999], die Diffusion [Zöllmer 2002, Zumkley 2002] und die Kristallisationskinetik [Nishiyama 1999a, Kim 2001, Löffler 2000].

Die Pd-Cu-Ni-P-Legierungen kristallisieren zu einem komplexen Phasengemisch. Die Art der gebildeten Phasen hängt hierbei stark vom Ablauf der Kristallisation ab. Bei langsamer Erstarung der Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Schmelze wurden ab einer Abkühlrate von 0.083 K/s erste Kristalle beobachtet [Inoue 1997a]. Während isothermer Wärmebehandlung des Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Glases bei verschiedenen Temperaturen oberhalb des Glasüberganges wurde der Ablauf der Kristallisation mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Die dabei entstandenen Phasen wurden als Pd<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>P, Pd<sub>15</sub>P<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>P interpretiert [Inoue 1997]. Weitere kristalline Phasen wurden von I.-R. LU ET AL. bei Gefügeuntersuchungen mittels WDX- und XRD-Analysen charakterisiert. Während des Abkühlens der Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Schmelze bildeten sich kristalline Pd<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>- und Cu<sub>3</sub>Pd-Phasen [Lu 1999, Lu 2002].

Entsprechend dem mit DSC gemessenen Wärmeflussdiagramm erfolgt die Kristallisation des Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Glases über eine exotherme Reaktion bei gleichzeitiger Ausscheidung der vier oben erwähnten kristallinen Phasen [Inoue 1997]. Dafür ist eine weitreichende atomare Umverteilung notwendig [Inoue 1997a, Nishiyama 1997].

Die ersten Untersuchungen früher Stadien der Kristallisation des Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Glases wurden von H.G. READ und Mitarbeitern mit Hilfe von Atomsonde durchgeführt. Es wurde keine Inhomogenität in den untersuchten Proben nach Wärmebehandlung bei 600 K für 10 min (d.h. im Bereich der unterkühlten Schmelze) nachgewiesen [Read 1997].

Bei den in-situ Wärmebehandlungen von Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Massivglas während Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  (bei 571 K) für verschiedene Zeiten konnten innerhalb von 623 min keine Anzeichen für strukturelle Veränderungen im Glas gefunden werden. Nur 4 K oberhalb des kalorimetrischen Glasübergangs ( $T_g = 582$  K) zeigten die Ergebnisse der SANS-Messungen bereits nach 144 min drastische Strukturänderungen an. Im Röntgendiffraktogramm wurden deutliche Bragg-Reflexe mit großer Intensität, also weitgehende Kristallisation, beobachtet. Obwohl keine Maxima in dem SANS-Kurvenverlauf beobachtet wurden, mutmaßen die Autoren, dass der Kristallisation eine Entmischung des Glases vorausgeht [Löffler 2000a].

Das Keimbildungs- und Wachstumsverhalten des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases im Bereich der unterkühlten Schmelze wurde von N. NISHIYAMA und A. INOUE mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie (HRTEM) in-situ untersucht. Bei isothermer Wärmebehandlung bei 683 K wurde die Bildung einer Ausscheidung der Größe von etwa 15 nm innerhalb von 5100 s beobachtet. Diese Ausscheidung wurde als metastabile  $\text{Pd}_{15}\text{P}_2$ -Phase charakterisiert [Nishiyama 2002]. Dieselbe Phase, die unter ähnlicher Wärmebehandlung entsteht, wurde auch von J.H. KIM ET. AL. beobachtet [Kim 2001].

Die Untersuchungen der außergewöhnlichen Stabilität der unterkühlten Schmelze in Bezug auf die Kristallisation der Pd-Cu-Ni-P metallischen Massivgläser war das Ziel mehrerer Arbeiten. Trotzdem wurde die Ursache des ausgezeichneten Glasbildungsvermögens und Kristallisationsverhaltens nicht vollständig verstanden. Die Motivation dieser Arbeit war deshalb zu untersuchen:

- Welche sind die Gleichgewichtsphasen der Legierung?
- Geht der Kristallisation eine Entmischung voraus?
- Wie verlaufen die frühen Stadien der Kristallisation?
- Bilden sich bei der Kristallisation der unterkühlten Schmelze Gleichgewichtsphasen?

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Entmischungs- und das Kristallisationsverhalten des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglases im Bereich der unterkühlten Schmelze untersucht. Die Phasen, die sich aus der unterkühlten Schmelze kristallisieren, werden mit den kristallinen Phasen, die bei langsamer Abkühlung der Schmelze entstehen und als Gleichgewichtsphasen angesehen werden, verglichen.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Differentialwärmeflusskalorimetrie (DSC), der Röntgendiffraktometrie (XRD), der Licht- und Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX), der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (HR-TEM) sowie der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX) durchgeführt. Mittels der dreidimensionalen Atomsonde (3DAP) wurden die Entmischung und die frühen Stadien der Kristallisation des Glases analysiert.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Das kommende Kapitel „Theoretische Grundlagen“ führt in das Gebiet der metallischen Massivgläser ein und erläutert die Entmischung und Kristallisation der unterkühlten Schmelze. Im Kapitel „Experimentdurchführung und Messmethoden“ werden die Materialherstellung, die Probenpräparation sowie die experimentellen Verfahren erläutert. Danach werden die gewonnenen experimentellen Ergebnisse im Kapitel „Experimentelle Ergebnisse“ vorgestellt. Diese werden anschließend im Kapitel „Diskussion“ mit einander sowie mit denen anderer Autoren verglichen. Im letzten Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst.

# Kapitel 2

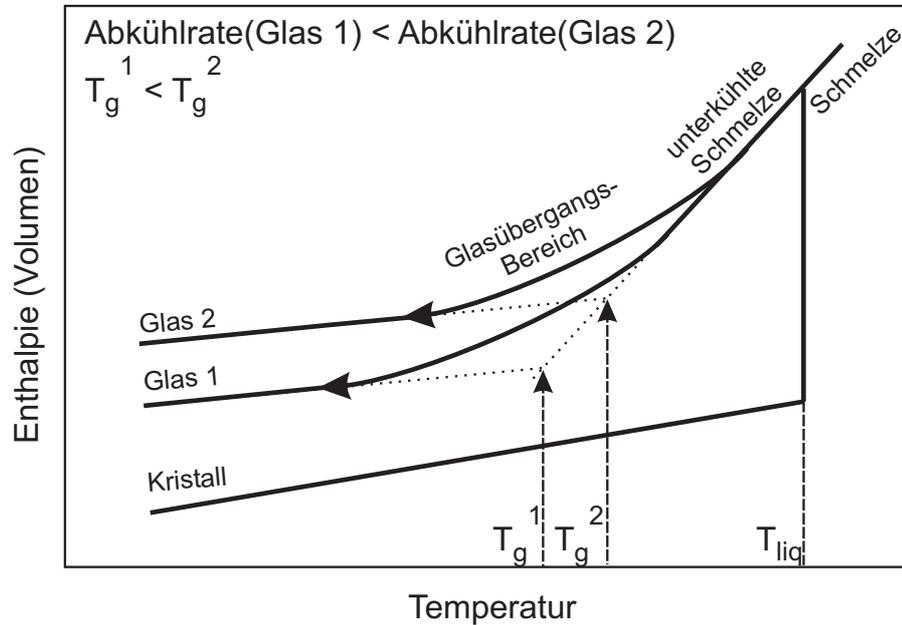
## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Definition des Glaszustandes

Im Gegensatz zu kristallinen Stoffen besitzen amorphe Materialien keine Fernordnung sondern lediglich eine strukturelle Nahordnung. Man kann diese fehlende Periodizität durch Röntgenuntersuchungen bestätigen. Bei kristallinem Material würden scharfen Bragg-Reflexe zu beobachten sein. Stattdessen findet man bei der Untersuchung des amorphen Festkörpers nur diffuse Beugungsmaxima.

Wird eine Schmelze abgekühlt, kommt er im Normalfall zur Kristallisation. Das spezifische Volumen nimmt bei der Einnahme einer Gitterstruktur sprunghaft ab. In Abbildung 2.1 ist ein typischer Verlauf der Enthalpie bzw. des spezifischen Volumens beim Abkühlen der Schmelze dargestellt. Bei Vermeidung der Kristallisation während des Abkühlens der Schmelze erhält man eine tief unterkühlte Schmelze, welche einen thermodynamisch metastabilen Zustand darstellt. Die Bildung der kristallinen Keime braucht einige Zeit. Falls die Abkühlrate genügend groß ist, erfolgt daher keine kristalline Keimbildung. Beim weiteren Abkühlen bleibt die unterkühlte Schmelze in einem metastabilen Zustand, die Enthalpie bzw. das Volumen nehmen dann kontinuierlich ab (siehe Abbildung 2.1). Gleichzeitig erhöht sich die Viskosität erheblich. Diese Änderung entspricht dem kontinuierlichen Verlust der atomaren Beweglichkeit. Unterhalb einer bestimmten Temperatur (Glasübergang bzw. Glastransformation) ist die atomare Beweglichkeit so gering, dass die unterkühlte Schmelze scheinbar eingefro-

ren ist. Laut der Definition tritt dieser Fall bei Unterschreitung einer Viskosität von  $10^{12}$  Pa·s ( $=10^{13}$  Poise) ein. Man spricht dann von einem amorphen Festkörper oder einem Glas [Turnbull 1969].



**Abbildung 2.1:** Temperaturabhängigkeit der Enthalpie bzw. des spezifischen Volumens für eine glasbildende Legierung. Es ist schematisch der Verlauf der Glasbildung und der Kristallisation angegeben. Die Kurven Glas1 und Glas2 entsprechen Messungen mit verschiedenen Abkühlraten. Temperaturen  $T_g^1$  und  $T_g^2$  bezeichnen die Glasübergangstemperaturen bei unterschiedlichen Abkühlraten,  $T_{liq}$  ist die Schmelztemperatur [Haasen 1994].

Der Glasübergang hängt von kinetischen Faktoren ab. Ein langsam abgekühltes Glas besitzt eine niedrigere Enthalpie (Volumen) als ein unter Verwendung einer schnelleren Abkühlrate hergestelltes (siehe Abbildung 2.1).

Obwohl der Glasübergang in einem Temperaturintervall erfolgt, ist es üblich, den im Glas eingefrorenen Zustand durch eine konkrete Temperatur zu definieren. Der Beginn des Glasübergangs beim Aufheizen des Glases wird als Glasübergangstemperatur  $T_g$  bezeichnet (siehe Abbildung 2.1). Diese Temperatur wird in der Regel mittels kalorimetrischen Analysen bestimmt. Sie entspricht in etwa der fiktiven Grenztemperatur. Deshalb ist die Glasübergangstemperatur nur ein Näherungswert. Man kann den Glasübergang sowohl beim Aufheizen aus dem Glaszustand, als auch beim Abkühlen aus der Schmelze bei der Glasübergangstemperatur beobachten. Die Glasübergangstemperatur ist von

der Abkühlgeschwindigkeit abhängig. Die Glasübergangstemperatur verschiebt sich mit höherer bzw. niedrigerer Abkühlrate (Heizrata) zu höheren bzw. niedrigeren Temperaturen (siehe Abbildung 2.1).

## 2.2 Der Bildungsmechanismus von metallischen Massivgläsern

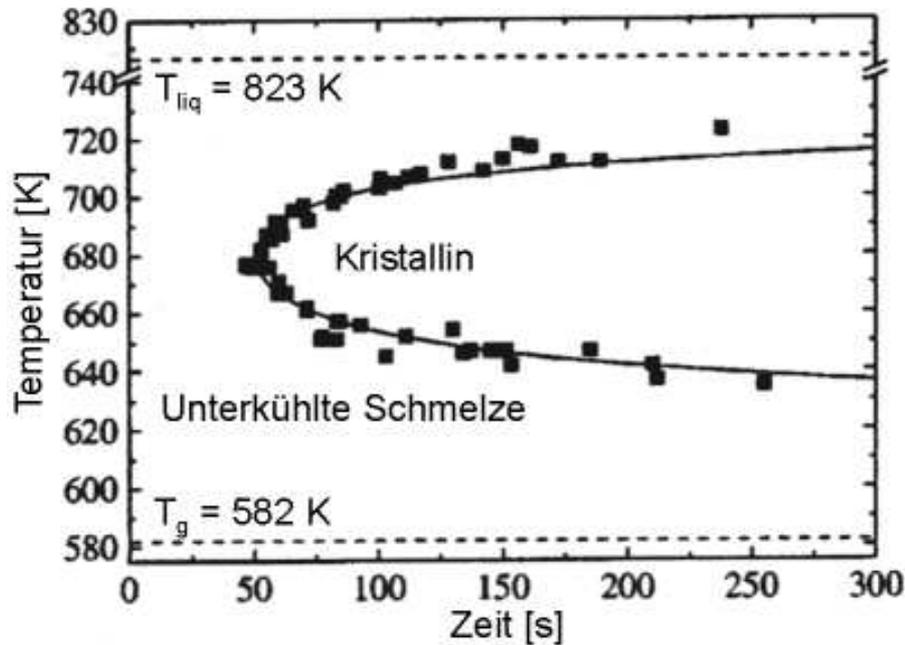
Bei der glasartigen Erstarrung einer Schmelze müssen die kristalline Keimbildung und das anschließende Keimwachstum dadurch verhindert werden, dass der Temperaturbereich zwischen der Schmelz- und Glasübergangstemperatur sehr schnell durchlaufen wird. Das Zeitfenster der Kristallisation beim isothermen und kontinuierlichen Abkühlen wird in einem Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm bzw. ZTU-Diagramm dargestellt. Das ZTU-Diagramm bildet die Zeit, nach der die Kristallisation bei isothermer Wärmebehandlung einsetzt, als Funktion der Temperatur ab.

Mit zunehmender Unterkühlung tritt die Kristallisation immer nach kürzeren Zeitintervallen auf, weil die treibende Kraft für die Keimbildung der kristallinen Phase zunimmt. Aufgrund der Verlangsamung des atomaren Transports nimmt die Keimbildungsgeschwindigkeit während weiterer Abkühlung wieder ab. Hieraus ergibt sich eine Kristallisationskurve in Form einer Nase. Um ein Glas herzustellen, darf die Abkühlungskurve die „Kristallisationsnase“ nicht schneiden. Die kritische Abkühlrate  $R_c$  ist als  $(T_{liq} - T_n)/t_n$  definiert, wobei  $T_n$  und  $t_n$  die Temperatur und die Zeit sind, die durch die Spitze der Nase gegeben sind. Sie ist die langsamste Abkühlgeschwindigkeit, bei der die Glasbildung ohne Kristallisation noch möglich ist [Nishiyama 1999a]. Für die Abschreckung einer Legierungsschmelze mit einer typischen Probengröße  $R_{Probe}$  und eine Schmelztemperatur  $T_{liq}$  ist eine Abkühlungszeit  $\tau \sim R_{Probe}$  nötig. Aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit  $K$  hängt die Abkühlrate  $R_c$  von der Größe der Probe  $R_{Probe}$  ab [Lin 1995]:

$$R_c = \frac{dT}{dt} = \frac{K(T_{liq} - T_g)}{CR_{Probe}^2}, \quad (2.1)$$

wobei  $C$  die Wärmekapazität pro Volumeneinheit ist. Daher wird die maximale Probengröße einer amorphen Legierung über die kritische Abkühlrate des Materials ermittelt. Die Reduzierung der kritischen Abkühlrate in zwei Größenordnungen führt zur Erhöhung der maximalen Dicke um eine Größenordnung [Johnson 1996].

In Abbildung 2.2 ist das ZTU-Diagramm für  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  dargestellt. Das ZTU-Diagramm zeigt die typische „Kristallisationsnase“ bei einer Temperatur von 680 K und einer Zeit von etwa 50 s. Die kritische Abkühlrate  $R_c$  beträgt hier 0.33 K/s [Löffler 2000]. Je kleiner die kritische Abkühlrate ist, desto höher ist das Glasbildungsvermögen (GFA) der Legierung.



**Abbildung 2.2:** Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm des Massivglases  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  [Löffler 2000]

Es ist bekannt, dass die Glasbildung mit den strukturellen, thermodynamischen und kinetischen Aspekten der Kristallisation verknüpft ist [Nishiyama 1999a].

Ein Formalismus für die Beschreibung der Glasbildung wurde von TURNBULL ET AL. aus der klassischen Keimbildungstheorie kristalliner Phasen entwickelt. Das Hauptkriterium dafür ist das Verhältnis zwischen Glasübergangstemperatur  $T_g$  und Schmelztemperatur  $T_{liq}$ . Dieses Verhältnis wird als reduzierte Glasübergangstemperatur  $T_{rg}$  bezeichnet [Uhlmann 1966]. Sie spielt eine bedeutende Rolle bei der Bewertung des Glasbildungsvermögens von Legierungen. Im Allgemeinen besitzen die Legierungen mit einer höheren  $T_{rg}$  bessere GFA.

Die homogene Keimbildungsgeschwindigkeit in unterkühlten Schmelzen ist eine Funktion der reduzierten Glasübergangstemperatur. Es wurde festgestellt, dass die homogene Keimbildung bei  $T_{rg} \geq 2/3$  wesentlich unterdrückt wird [Turnbull 1969]. Im Gegensatz zur Schmelztemperatur hängt

die Glasübergangstemperatur häufig weniger stark von der Zusammensetzung der Legierung ab. Das Glasbildungsvermögen ist besser bei Legierungen mit einer Zusammensetzung in der Nähe eines tiefen Eutektikums. Die Schmelzen von massivglasformenden Legierungen zeigen meist eine hohe Viskosität am Schmelzpunkt, so ist z.B. die Viskosität der  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ -Schmelze um drei Größenordnungen höher als bei elementaren Metallschmelzen [Busch 1998]. Für diese Legierung ist  $T_{rg}$  etwa 0.6 [Johnson 1996]. Die Legierung  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  weist mit 0.72 den höchsten bisher gemessenen Wert der reduzierten Glasübergangstemperatur auf [Nishiyama 2002b].

Nach systematischen Untersuchungen verschiedener Glasbildner wurde ein Zusammenhang zwischen der Legierungszusammensetzung und der GFA postuliert: Eine Faustregel besagt, dass die Gläser besonderes gute Glasbildner sind, wenn folgende empirische Prinzipien erfüllt sind [Inoue 1995a]:

Die Legierungen mit gutem Glasbildungsvermögen

- bestehen aus mehr als drei Elementen
- besitzen große Unterschiede in den Atomradien der beteiligten Elemente (in der Regel über etwa 12 %) [Egami und Waseda 1984]
- und weisen eine möglichst große negative Mischungsenthalpie auf.

Das Zulegieren zusätzlicher Elemente mit unterschiedlichen Atomradien und großer negativer Mischungsenthalpie erschwert die Bildung kristalliner Phasen [Greer 1993]. Die Bildung möglichst komplexer kristalliner Phasen verringert den energetischen Vorteil der Kristallisation. Bei komplexen kristallinen Strukturen ist die langreichweitige Periodizität der Elementarzelle, die mit der Reichweite atomarer Wechselwirkungen verglichen werden kann, so groß, dass die Kristallisationstendenz beim Abkühlen der Schmelze sehr gering wird [Johnson 1999].

Im Falle der Pd-Cu-Ni-P-Legierungen sind allerdings die Mischungsenthalpien der einzelnen Elementpaarungen nicht alle negativ ( $\Delta H_{Cu-Ni}^{mix} = 4 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta H_{Pd-Ni}^{mix} = 0 \text{ kJ/mol}$ ) [Takeuchi 2000b]. Die Unterschiede der Atomradien zwischen Pd und Cu oder Ni sind kleiner als 10 %. Trotzdem gehören Pd-Cu-Ni-P-Legierungen zu den besten Glasbildnern. Die  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Legierung besitzt eine niedrige Schmelztemperatur sowie eine hohe Viskosität am Schmelzpunkt [Nishiyama 1997]. Die Betrachtung dieser Eigenschaften führte zur Erweiterung der Faustregeln für die Zusammensetzung guter Glasbildner [Inoue 1999]:

- eine sehr niedrige Schmelztemperatur  $T_{liq}$  (am besten im oder in der Nähe eines tiefen Eutektikums);
- eine hohe Viskosität  $\eta$  am Schmelzpunkt.

Daraus ergibt sich folgendes Verhältnis für die kritische Abkühlrate:  $R_c \sim T_{liq}^2/\eta$  [Takeuchi 2000a].

## 2.3 Herstellungsmethoden

Die Herstellung metallischer Gläser kann mittels verschiedener Techniken erfolgen [Inoue 1999].

Die einfachste Möglichkeit der Glasherstellung ist das Abschrecken aus der Legierungsschmelze. Beim Schmelzspinnverfahren wird die metallische Schmelze mittels eines Gasüberdrucks durch eine spaltförmige Düse im Schmelztiegel auf eine schnell rotierende Kupferwalze gespritzt. Bei diesem Verfahren können Abkühlgeschwindigkeiten von bis zu  $10^6$  K/s erreicht werden. Auf diese Weise lassen sich dünne amorphe Bänder mit einer Dicke von 10 – 100  $\mu\text{m}$  herstellen. Beim Klatschkokillenverfahren („splat cooling“) wird ein Schmelztropfen mit hoher Geschwindigkeit zwischen zwei zusammenschlagenden Stempeln zu einer dünnen amorphen Probe von 2–3 cm Durchmesser zusammengequetscht.

Bei der „Laserglasing“-Methode wird die Oberfläche mit einem Laserstrahl abgerastert. Dabei bilden sich dünne aufgeschmolzene Schichten, die durch schnelle Wärmeabfuhr in das darunterliegende Material rasch abgeschreckt werden. Damit können harte und korrosionsfeste amorphe Überzüge erzeugt werden.

Durch Pulververdüsung lässt sich direkt aus der Schmelze ein amorphes Pulver gewinnen. Mit leichtem Überdruck wird die flüssige Legierung durch eine runde Öffnung im Tiegelboden herausgepresst. Im Moment des Austritts wird dieser Strahl durch einen Gasstrom zerstäubt. Die entstandene Schmelztröpfchen kühlen schnell ab.

Das Kugelmahlen ist eine der wenigen Möglichkeiten, ein amorphes Material herzustellen ohne Unterkühlung einer Schmelze herzustellen. Das Zusammenlegieren erfolgt durch ständige mechanische Einwirkung der Kugeln auf die feinen Pulverkörner, die dann zu einer amorphen Pulverlegierung miteinander reagieren.

Für die Herstellung metallischer Massivgläser wird häufig das Schmelzlegieren verwendet. Die reinen Komponenten der Legierung oder Vorlegierung werden, z.B. durch induktives Levitationsschmelzen im Kaltschmelztiegel umgeschmolzen. Durch Abschalten des hochfrequenten Wechselfeldes fällt die levitierte Schmelze auf den wassergekühlten Tiegelboden und erstarrt rasch zu einer massiven amorphen Probe (Durchmesser von ca. 20 mm und Dicke von ca. 15 mm). Das in dieser Arbeit verwendete Pd-Cu-Ni-P-Massivglas wurde nach diesem Verfahren hergestellt.

## 2.4 Einige Eigenschaften und Anwendungen

Metallische Gläser weisen eine Kombination mehrerer einzigartiger Eigenschaften auf, die in dieser Form in kristallinen Legierungen unbekannt sind. Bei metallischen Gläsern findet man eine hohe Abriebfestigkeit, in Verbindung mit hoher Festigkeit und guter Korrosionsbeständigkeit [Inoue 1999].

Hauptsächlich wegen der ausgezeichneten mechanischen und weichmagnetischen Eigenschaften sind die metallischen Gläser für technische Anwendungen interessant [Johnson 1996]. Die Verbindung von hoher Festigkeit, Elastizität, Härte und Verschleißfestigkeit ermöglicht den Einsatz metallischer Massivgläser für chirurgische Werkzeuge [Buchanan 2002]. Die Zr-Basislegierung wird bereits heute für die Herstellung spezieller Köpfe von Golfschlägern verwendet.

Wegen fehlender magneto-kristallinischer Anisotropie weisen viele metallische Gläser ausgezeichnete weichmagnetische Eigenschaften und einen relativ hohen elektrischen Widerstand auf. Verbundene nanokristalliner Phasen in der amorphen Matrix haben die bisher besten Eigenschaften mit hoher Sättigung der Magnetisierung und niedriger Magnetostriktion (z.B. FINEMET) [Yoshizawa 1988, Inoue 1999]. Allerdings lassen sich diese Gläser nur als dünne Bänder herstellen. Gute hartmagnetische Eigenschaften wurden zuerst in den feinkörnigen Legierungssystemen entdeckt. Die Korngrößenverkleinerung führt zur Erhöhung der Koerzitivfeldstärke, da in diesem Fall die Magnetisierung nur durch die Rotation der Domänen und nicht durch die Bewegung der Domänenwände erfolgen kann [Herzer 1992, Löffler 2000b].

Oberhalb des Glasüberganges im Bereich der unterkühlten Schmelze erweichen die metallischen Massivgläser und können daher für die Herstellung von Mikrobauteilen durch superplastische Umformung verwendet werden [Nishiyama 1999, Zumkley et al. 2002, Macht 2004].

Aufgrund fehlender Defekte weisen die metallischen Gläser bei einer Zugbelastung eine hohe elastische Verformungsgrenze von etwa 2 % auf. Diese Grenze ist bei kristallinen Materialien kleiner als 1 %. Dadurch zeigen die amorphen Legierungen eine relativ hohe Streckgrenze beim Zug- und Druckversuch [Conner 1997]. Die hohe elastische Verformungsgrenze ist bei metallischen Massivgläsern mit hoher Fließfestigkeit verbunden. Metallische Massivgläser entfestigen bei plastischer Verformung, die über atomare Scherung erfolgt. Dabei entsteht im Verformungsbereich freies Volumen (Excessvolumen), das wiederum die Verformung erleichtert. Diese Entfestigung führt zur Scherlokalisierung, und die dadurch entstehenden Scherbänder können ungehindert die gesamte Probe durchlaufen. Im Zugversuch kann auf diese Weise die gesamte Probe in einem einzigen Scherband abgesichert werden.

Durch in die amorphe Matrix eingebettete duktile kristalline Ausscheidungen wird die Bewegung der lokalisierten Gleitbänder verhindert und dadurch die Duktilität erhöht [Fan 2000]. Die gesamte plastische Verformung beträgt bei solchem in-situ-hergestellten Gefüge bis zu 17 % [Hays 2000, Das 2003].

## 2.5 Kristallisation aus der unterkühlten Schmelze

Die Kristallisation einer Schmelze lässt sich im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie beschreiben [Gibbs 1878, Volmer 1926, Becker 1935]. Schließlich wurde diese von TURNBULL und FISCHER speziell für Metalle modifiziert [Turnbull 1949, Turnbull 1969]. Unter Kristallisation versteht man im Allgemeinen *Keimbildung* und *Keimwachstum*.

Am Schmelzpunkt erfolgt der Übergang aus der flüssigen in die feste (kristalline) Phase, wenn die freie Enthalpie von Schmelze und Kristall gleich sind, d.h. dass das System sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Es wird angenommen, dass die freie Enthalpie beider Phasen sich linear mit der Temperatur ändert [Haasen 1994, Christian 1975].

Wird eine Schmelze unterhalb des Schmelzpunktes abgekühlt, ist die Differenz der freien Enthalpien von Schmelze und kristallinem Zustand die treibende Kraft für die Keimbildung. Nun kann sich ein kristalliner Keim in der unterkühlten Schmelze bilden, der entweder wachsen oder aber sich auflösen kann, indem sich Atome an den Keim anlagern oder die Grenzflächenatome den kristallinen Keim

verlassen. Die Grenzflächenenergie zwischen der Flüssigkeit und dem entstehenden Kristall ist die Energiebarriere, die durch den Gewinn an freier Enthalpie überwunden werden muss.

Die Keimbildung kann entweder homogen auf Grund thermischer statistischer Fluktuationen der Atomanordnung oder heterogen an Fremdoberflächen (z.B. Verunreinigungspartikeln) ablaufen [Köster 1993].

Bei den metallischen Gläsern, z.B. den metallischen Massivgläsern, erfolgt die Keimbildung langsam, so dass in der Regel die für die Anwendung der klassischen Keimbildungstheorie notwendigen Gleichgewichtsbedingungen trotz hoher Unterkühlung nicht erreicht werden.

## 2.6 Kristallisationsarten

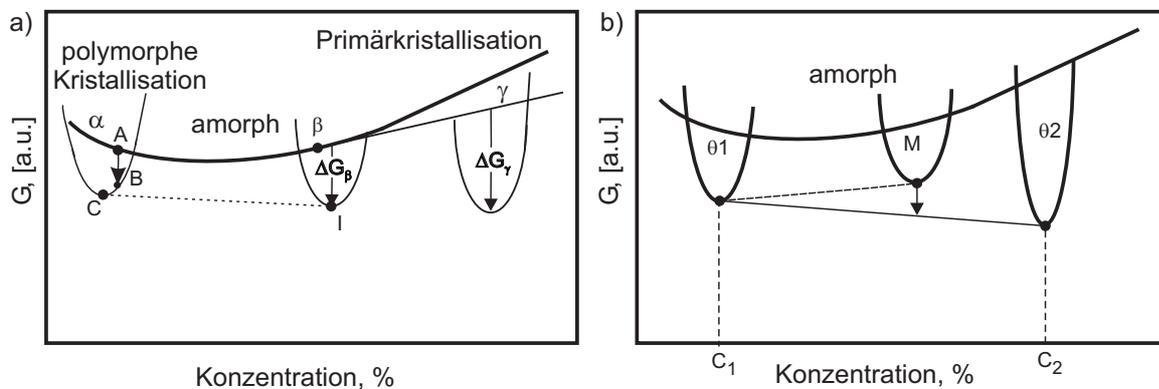
Metallische Gläser und stark unterkühlte Schmelzen befinden sich in einem thermodynamisch instabilen Zustand. Es gibt eine Übergangstendenz zum entsprechenden thermodynamisch stabilen Zustand. Die Kristallisation wird aber aufgrund kinetischer Hemmungen erst bei einer Erhöhung der Kristallisationstemperatur stattfinden. Häufig erfolgt die Kristallisation der metallischen Gläser über mehrere Kristallisationsstufen (z.B. über metastabile kristalline Phasen) [Scott 1983]. Die Kristallisation der unterkühlten Schmelze kann allgemein über drei verschiedene Mechanismen erreicht werden, und zwar durch *polymorphe, primäre und eutektische Kristallisation* [Köster 1993]. Aus der Abbildung 2.3 kann man eine thermodynamische Erklärung der metastabilen Phasenentstehung während der Kristallisation entnehmen:

**Polymorphe Kristallisation:** Wird die amorphe Phase mit der Zusammensetzung  $A$  wärmebehandelt, kann sich eine kristalline Phase ohne jegliche Änderung der Zusammensetzung bilden ( $A \rightarrow B$ ), die erhaltene Mikrostruktur ist dann hauptsächlich grobkörnig. Die übersättigte Phase  $\alpha$  entmischt sich in die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ , um das thermische Gleichgewicht ( $B \rightarrow C$ ) zu erreichen (siehe die Tangente  $C - I$  in Abbildung 2.3a).

**Primärkristallisation:** Es bildet sich eine kristalline Phase mit einer anderen Zusammensetzung als die der amorphen Matrix. Dafür ist eine treibende Kraft nötig. Im Vergleich zur stabilen Phase  $\beta$  besitzt die metastabile Phase  $\gamma$  eine größere treibende Kraft für die Keimbildung:  $\Delta G_\gamma > \Delta G_\beta$ .

Deshalb kann die metastabile Phase  $\gamma$  entstehen, sobald durch Entmischung die notwendige Konzentration erreicht ist. Im Allgemeinen ist die Mikrostruktur sehr fein.

**Eutektische Kristallisation:** Aus der amorphen Matrix bilden sich gleichzeitig zwei verschiedene kristalline Phasen, die sehr unterschiedliche Zusammensetzungen haben können, z.B.  $C_1$  und  $C_2$  (siehe Abbildung 2.3b). Im Vergleich zur polymorphen Kristallisation braucht diese mehr Zeit. Eine stabile Phase  $\theta_1$  und eine metastabile Phase  $M$  kristallisieren gleichzeitig und wachsen parallel. Die metastabile Phase  $M$  kann sich bei der Temperaturänderung weiter zu einer stabilen Phase  $\theta_2$  umwandeln.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Freien Enthalpie als Funktion der Konzentration einer binären amorphen Legierung [Scott 1983]:

a) polymorphe und primäre Kristallisation; b) eutektische Kristallisation

Durch Bestimmung des Wachstumsverhaltens, der Kristallmorphologie und der Zusammensetzung können die einzelnen Kristallisationsarten unterschieden werden.

## 2.7 Entmischung in der unterkühlten Schmelze

Die Entmischung der unterkühlten Schmelze kann entweder spinodal oder durch Keimbildung ablaufen [Haasen 1994]. Der schematische Entmischungsverlauf ist in Abbildung 2.4(a) gezeigt. Die Konzentrationen  $C_1$  und  $C_2$  besitzen eine gemeinsame Tangente. Das chemische Potential der Phase mit den Zusammensetzungen  $C_1$  und  $C_2$  ist somit gleich und deswegen sind diese beiden Zusammensetzungen im Gleichgewicht. Daraus folgt, dass das System zwischen  $C_1$  und  $C_2$  instabil ist. In diesem



mischung entstehenden zwei amorphen Phasen eine andere Konzentration. Dieser Vorgang ist mit einem Energiegewinn verbunden. Die Änderung der thermodynamischen Energiebarriere ist in Abbildung 2.4(b) dargestellt. Die Kurve L zeigt die freie Enthalpie der amorphen Phase, die Kurve S beschreibt die freie Enthalpie einer kristallinen Phase. Wegen einer Energieerhöhung ist eine Umwandlung vom amorphen zum kristallinen Zustand mit der Konzentration  $C_s$  bei der Konzentration  $C_0$  vor der Entmischung nicht möglich. Nach der Entmischung existieren zwei amorphe Phasen mit den Konzentrationen  $C_A$  und  $C_B$ . Dadurch wird die treibende Kraft  $\Delta G_v$  gewonnen, und die Umwandlung  $L \rightarrow S$  wird ermöglicht. Zusätzlich kann die Aktivierungsenergie der Diffusion  $Q$  erniedrigt werden. Die atomare Mobilität ist dann in der entmischten Phase größer als im Ausgangszustand. Außerdem kann die Grenzflächenenergie  $\sigma$  zwischen kristalliner und entmischter Phase kleiner als die zwischen kristalliner Phase und Ausgangsphase sein. Die Keimbildung wird dadurch erleichtert.

**Heterogene Keimbildung:** Bei der Entmischung entsteht an einer Heterogenität (z.B. Oxidpartikel) eine neue Phase. Dort erleichtert der Energiegewinn durch der Absenkung der Grenzflächenenergie die Keimbildung.

Eine zeitliche Verschiebung der Kristallisation durch die Entmischung kann dadurch erklärt werden, dass die Entmischung eine Voraussetzung für die Keimbildung ist. Die Kristallisation wird um die Zeit (Inkubationszeit), die für die Entmischung benötigt wird, verzögert.

# Kapitel 3

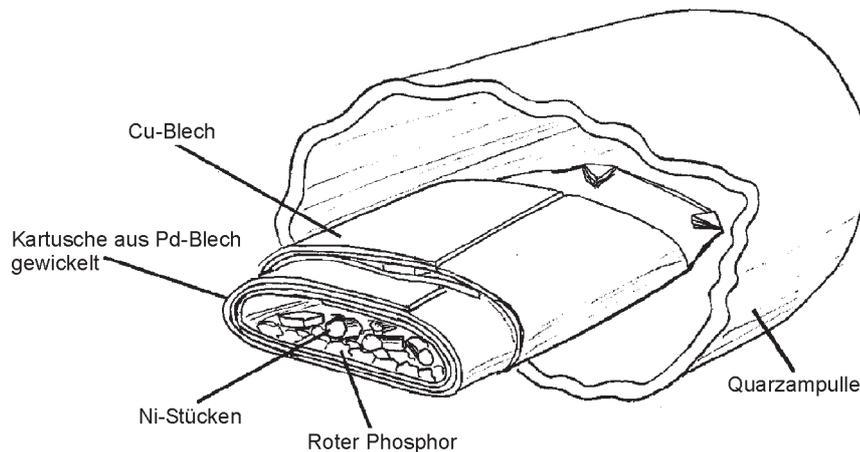
## Experimentdurchführung und Messmethoden

### 3.1 Glasherstellung

Die untersuchten Proben des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  Glases wurden im Materiallabor der Abteilung „Werkstoffe“ im Hahn-Meitner-Institut, Berlin, hergestellt. Die reinen Komponenten dieser Legierung lagen in fester Form vor, Palladium und Kupfer als Blech, Nickel als Späne und roter Phosphor als Granulat. Die Einwaage wurde stets so vorgenommen, dass sich Proben von ca. 14 g ergaben. Die Bleche wurden gewalzt und unter Vakuum weich gegläht. Das Palladiumblech wurde zu einer Kartusche gedreht, mit Nickel und Phosphor befüllt und mit Kupferblech umwickelt. Die Kartusche wurde in eine Quarzampulle unter Argonatmosphäre eingeschweißt (Abbildung 3.1) und in einem Rohrofen legiert (Abbildung 3.2). Die Ampullen wurden bei Raumtemperatur in den Ofen gegeben, der langsam innerhalb von 15 Stunden auf 673 K geheizt wurde. Diese Temperatur wurde 15 Stunden lang gehalten und dann innerhalb von 15 Stunden auf 903 K erhöht. Diese Temperatur wurde weitere 12 Stunden lang gehalten. Im Verlauf von weiteren 4 Stunden wurde die Ofentemperatur auf 1353 K erhöht und für 1 Stunde gehalten, um die Schmelze zu homogenisieren. Danach wurden die Proben im Ofen abgekühlt. Der Temperaturverlauf im Ofen ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Durch die langsame Temperatursteigerung am Anfang blieb genügend Zeit für die Reaktion der Metalle mit dem Phosphor bei relativ geringen Temperaturen. Durch die Reaktion wurde der Dampfdruck des Phosphors um

Größenordnungen abgesenkt. So konnte verhindert werden, dass der Dampfdruck des Phosphors die Ampulle sprengte.

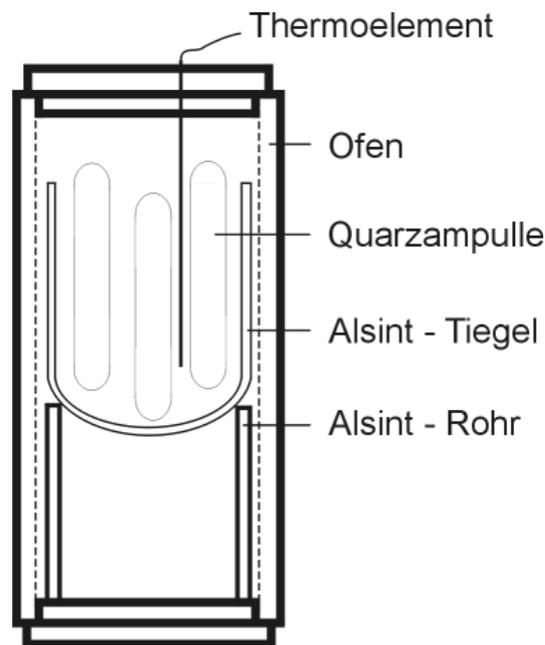
Nach diesem Reaktionssintern wurde der Massenverlust ermittelt. Der Massenverlust betrug weniger als 0.2 Gew.%.



**Abbildung 3.1:** Anordnung der Legierungselemente in der Quarzampulle

Auf das Reaktionssintern folgte ein Raffinationsvorgang in geschmolzenem Bortrioxid. Hier wurde der erhaltene „Glas-Ingot“ in einem Tiegel aus Aluminiumoxidkeramik (Alsint) mit Bortrioxid unter Vakuum bei sehr langsamem Temperaturanstieg aufgeschmolzen, eine Stunde lang bei 1173 K gehalten und dann im Ofen abgekühlt. Die Temperatur muss bei diesem Vorgang sehr vorsichtig und unter ständiger Beobachtung gesteigert werden, da Bortrioxid stark hygroskopisch, d.h. schnell Wasser aus der Luft aufnehmend, ist, welches im Kristall gespeichert wurde. Das Kristallwasser verdampft beim Erhitzen, so dass Bortrioxid zu schäumen beginnt. Die Legierung darf jedoch erst aufschmelzen, wenn das Bortrioxid vollständig entwässert ist, da sich sonst Wasser in der Schmelze lösen und beim Erstarren Poren im Glas verursachen würde. Die Verunreinigungen aus der Legierungsschmelze gehen in die Bortrioxid-Schmelze über. Nach dem Erkalten bleibt die gereinigte Legierung als große Kugel im Bortrioxid zurück. Diese Probe kann mit warmem Wasser aus dem Bortrioxid herausgelöst werden.

Nach der Reinigung im Bortrioxid wurde das Material in einer Levitationsschmelzanlage unter Argonatmosphäre geschmolzen, um Homogenität zu erreichen. Das verwendete Argon mit 2–5 ppm Sauerstoff wurde über Zirkoniumspänen nachgereinigt, so dass sich der Reinheitsgrad auf etwa  $10^{-12}\dots-15$  ppm verbesserte. Schließlich erhält man durch die rasche Abkühlung in dem wasser-



*Abbildung 3.2: Anordnung der Quarzampullen*

gekühlten Levitationstiegel einen linsenförmigen „Massivglas-Ingot“ mit einem Durchmesser von ca. 20 mm und einer Dicke von ca. 10 mm. Der fertige „Massivglas-Ingot“ wurde anschließend für weitere Untersuchungen zersägt. Eine Scheibe aus dem „Ingot“ wurde mehrfach poliert und mit dem Lichtmikroskop auf Kristallite untersucht. Außerdem wurde dieses Ausgangsmaterial mit DSC und XRD charakterisiert.

Für die Untersuchungen wurde sowohl „Ingot“-Material als auch Glas in Stab- bzw. Plattenform verwendet, das durch Gießen in Kupfer-Kokillen hergestellt wurde. Nähere Details des Verfahrens wurden von C. Rudolph beschrieben [Rudolph 2001].

## 3.2 Wärmebehandlung der Proben

Die DSC-, XRD-, TEM- und 3DAP-Messungen zur Untersuchung der thermischen Stabilität des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases wurden sowohl an Material im Ausgangszustand als auch an wärmebehandeltem Material durchgeführt. Je nach Art und Dauer der Wärmebehandlung wurden die Proben in zwei verschiedenen Öfen geglüht. Die isothermen Langzeitglühungen fanden in Quarzglasampullen unter Argon-Atmosphäre in einem widerstandsbeheizten Rohrofen statt.

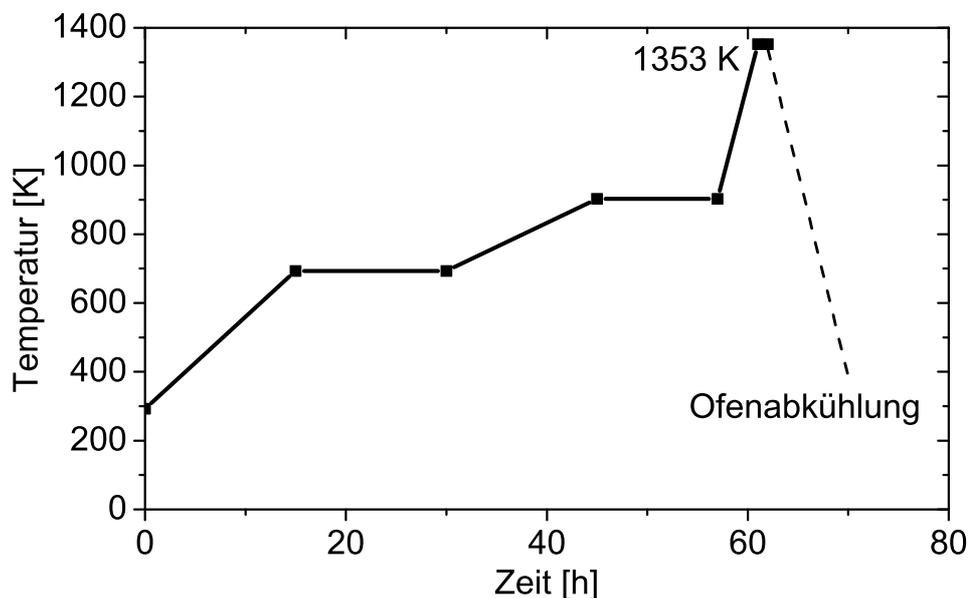


Abbildung 3.3: Temperaturprogramm zum Einschmelzen der Legierungskomponenten

Die Kurzzeitanlassexperimente wurden in einem differentiellen Wärmeflusskalorimeter (Perkin-Elmer-DSC Pyris 1) durchgeführt. Die Proben des Glases wurden im Kalorimeter mit einer konstanten Heizrate von 20 K/min bis zu einer Temperatur  $T_{max}$  aufgeheizt und nach der jeweiligen Wärmebehandlung mit einer Kühlrate von 200 K/min auf Raumtemperatur abgeschreckt. Mit dieser gewählten hohen Abkühlgeschwindigkeit sollte erreicht werden, dass während des Abkühlens keine weiteren Reaktionen stattfanden.

Um die Oxidation der Proben während der Glühung zu reduzieren, wurden sie im DSC unter Argon-Schutzgas wärmebehandelt. Trotzdem wiesen alle behandelten Proben eine dünn oxidierte Oberfläche auf. Diese Oxidschicht wurde für weitere Analysen durch Schleifen mit feinkörnigem Schleifpapier entfernt (siehe Abschnitt 3.3). Die Temperaturen der Wärmebehandlungen für die vorliegende Untersuchungen wurden auf der Basis der DSC-Ergebnisse gewählt, um möglichst eindeutige Zustände zu erreichen.

## 3.3 Probenpräparation

### Präparation für die optische Mikroskopie, REM- und XRD-Untersuchungen

Die zu untersuchenden Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Proben wurden zuerst in Kunststoffmasse eingebettet und dann mit Schleifpapier (Grit 800 – 1200) nass geschliffen. Beim Wechsel des Papiers wurde der Schliff um 90° zur vorigen Schleifrichtung gedreht. Für den Endschliff wurde ein sehr feinkörniges Schleifpapier (Grit 4000) benutzt.

Anschließend wurden die Proben mit Diamantpaste der Körnung 1 µm poliert. Nach jedem Schleif- und Polierstadium wurde die Probe unter Wasser gereinigt, mit Alkohol abgespült und mit einem Heißluftgebläse getrocknet. Die auf solche Weise präparierten Proben zeigten anschließend keine Polierkratzer.

Um den Kontrast und die Auflösung zu verbessern, wurden in einigen Fällen die fertigpolierten Schliffflächen mit einem Ätzmittel (45.5 % Salzsäure, 9 % Salpetersäure, 45.5 % destilliertes Wasser) bei Raumtemperatur geätzt.

### Präparation für die TEM-Untersuchungen

Die Ausgangsproben für die TEM-Präparation dürfen nicht dicker als 100 µm sein. Da die Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> Proben zu spröde sind, war es unmöglich diese auszustanzen. Insbesondere nach einer Wärmebehandlung wird das Material sehr spröde, wodurch sich Schwierigkeiten bei der Probenpräparation ergeben. Deshalb wurden die im Durchmesser 3 mm großen amorphen TEM-Proben aus 0.5 mm dicken Scheiben durch Laserstrahlschneiden herausgetrennt oder von Stäben mit 3 mm Durchmesser mittels einer langsamlaufenden Diamantsäge (ISOMET Fa. BUEHLER) abgeschnitten. Die TEM-Proben wurden erst nach der Wärmebehandlung präpariert.

Die 0.5 mm dicken Scheiben aus Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> wurden planparallel beidseitig mit Schleifpapier auf ca. 100 µm abgeschliffen. Hierzu wurde immer feiner werdendes Schleifpapier verwendet bis zu einer minimalen Körnung von 3 µm. Anschließend wurden in der Mitte der Probe mit einem Muldenschleifgerät der Fa. GATAN eine Kugelkalotte geschliffen, womit dort eine Probendicke von etwa 20 µm erreicht wird.

Die vorbereiteten Proben wurden dann mittels eines Düsenstrahlektropoliergerätes (TENUPOL-3 Fa. Struers) elektrolytisch gedünnt. Das elektrolytische Polieren wurde mittels eines Elektrolytes (100 ml Perchlorsäure, 900 ml Eisessig und 7 g Thioharnstoff bei Raumtemperatur, einer Spannung von 23 V, der Stromstärke von 50–80 mA und einer Flussrate von 3) durchgeführt. Sobald sich ein Loch in der Mitte der Probe bildet, schaltet sich das Gerät automatisch aus.

Der Zustand der TEM-Proben wurde zunächst mit einem optischen Mikroskop untersucht, ferner wurden einige Übersichtsaufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen gemacht. Die für die TEM-Untersuchungen ausgewählten elektrolytisch polierten Proben wurden mittels Ionendünner (RES 100 Fa. BAL-TEC) für etwa 15 min mit einem 3 kV Ar<sup>+</sup>-Strahl, unter einem Winkel von 5°, von unerwünschten Verunreinigungen auf der Oberfläche gereinigt.

### **Probenpräparation für die Atomsondeuntersuchungen**

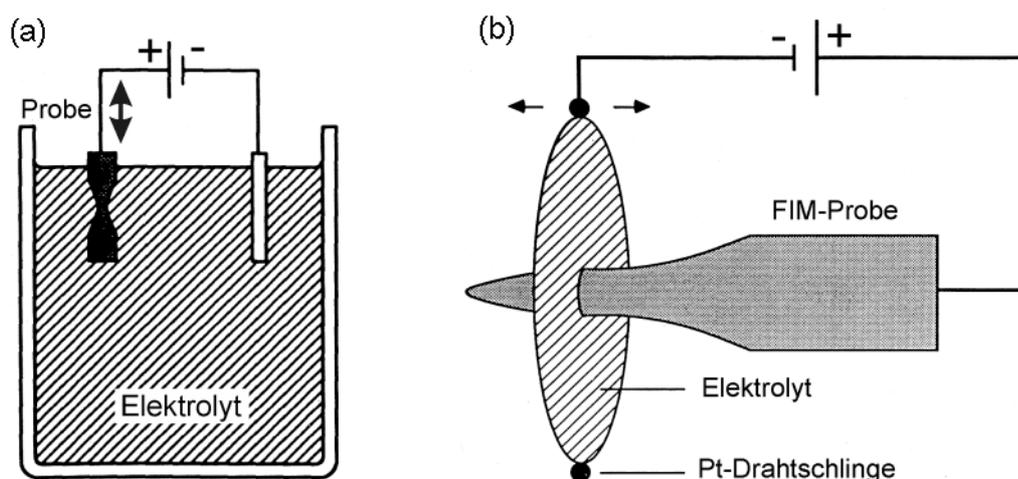
Die Spitzenpräparation spielt eine bedeutende Rolle in der Feldionenmikroskopie und besonders bei der Atomsondeanalyse. Für die AS-Analyse ist es notwendig, rotationssymmetrische Drähte von ca. 150  $\mu\text{m}$  Durchmesser und 10 – 15 mm Länge herzustellen, die an einem Ende so angespitzt sind, dass der Krümmungsradius dort ca. 20 – 50 nm beträgt [Miller und Smith]. Die Präparation läuft in mehreren Schritten unter ständiger Beobachtung im Stereomikroskop ab. Zuerst wurde ein Ingot in Scheiben von ca. 200  $\mu\text{m}$  Dicke gesägt, deren Oberflächen planparallel geschliffen wurden. Die Scheiben wurden mit einer Diamantdrahtsäge zu Stäbchen geschnitten, deren Breite ungefähr der Dicke der Scheiben entsprach. Nach dem Trennvorgang wurden die Stäbchen im Ultraschallbad mit Aceton von entstandenen Verunreinigungen gereinigt. Durch weiteres Schleifen erzeugt man zunächst einen annähernd quadratischen Querschnitt dieser Stäbchen. Anschließend werden die Kanten der Stäbchen abgeschliffen, um einen annähernd runden Querschnitt zu erhalten.

Die auf solche Weise vorbereiteten Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> -,„Drähte“ wurden in ein 13 mm langes Kupferröhrchen eingeklemmt. Es folgte eine elektrolytische Vorpolitur eines Probenendes, um den Draht dort anzuspitzen. Dazu wird die Probe als Anode senkrecht in einen aus 85 ml Ethylenglycolbutylether und 15 ml Perchlorsäure bestehenden Elektrolyt von Raumtemperatur getaucht. Eine Gleichspannung von 15 V wird zwischen der Probe und einer Pt-Blechkathode angelegt. Den stärksten Materialabtrag erhält man an der Phasengrenze „Luft/Elektrolyt“. Bei gleichmäßigem Auf- und Abbe-

wegen entsteht dort eine „Taille“, an der die Probe schließlich auseinander bricht (siehe Abbildung 3.4a). Anschließend wird mit der Mikropolitur der Spitze begonnen.

Die Mikropolitur ist notwendig, da nach der ersten Polierstufe der für die Atomsondenmessung notwendigen Krümmungsradius an der Spitze häufig nicht erreicht wird. Mit Hilfe des Mikropolierens in der Linse kann die Spitze noch feiner nachpoliert werden. Der Elektrolyt setzt sich aus 98 ml Ethylenglycolbutylether und 2 ml Perchlorsäure zusammen. In einer Schlinge aus Platindraht mit einem Innendurchmesser von ca. 1 mm, welche ein Elektrolyttröpfchen enthält, wurde nahe der Spitze bei Raumtemperatur und einer Spannung von 3 – 5 V poliert (siehe Abbildung 3.4b). Durch Bewegen des dünnen Bereiches der Spitze in der Drahtschlinge erzeugt man erneut eine „Taille“ im bereits vorgedünnten Bereich. Ist diese hinreichend dünn, bricht der vordere Teil der Spitze ab. Die Politur wird dann sofort beendet.

Auf diese Art und Weise kann man reproduzierbare Spitzen mit dem Radius von 20 – 50 nm herstellen. Nach dem Spülen im Methanol werden die Spitzen zunächst im Transmissionselektronenmikroskop betrachtet. Hier erkennt man, ob die Spitze eine genügende Qualität aufweist. Eine gute Spitze hat einen runden Querschnitt und weist einen Durchmesser von maximal 100 nm auf. Nur Proben mit solchen Merkmalen werden zur 3DAP-Analyse in die Atomsonde eingebaut.



**Abbildung 3.4:** Skizze der Vorpolitur (a) sowie Mikropolitur (b) der Probenspitzen

## 3.4 Probenanalyse

### 3.4.1 Thermische Analyse

Die charakteristischen Temperaturen des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases (die Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur) sowie auch die Kristallisationsenthalpie wurden mittels der Differentialwärmeflusskalorimetrie ermittelt.

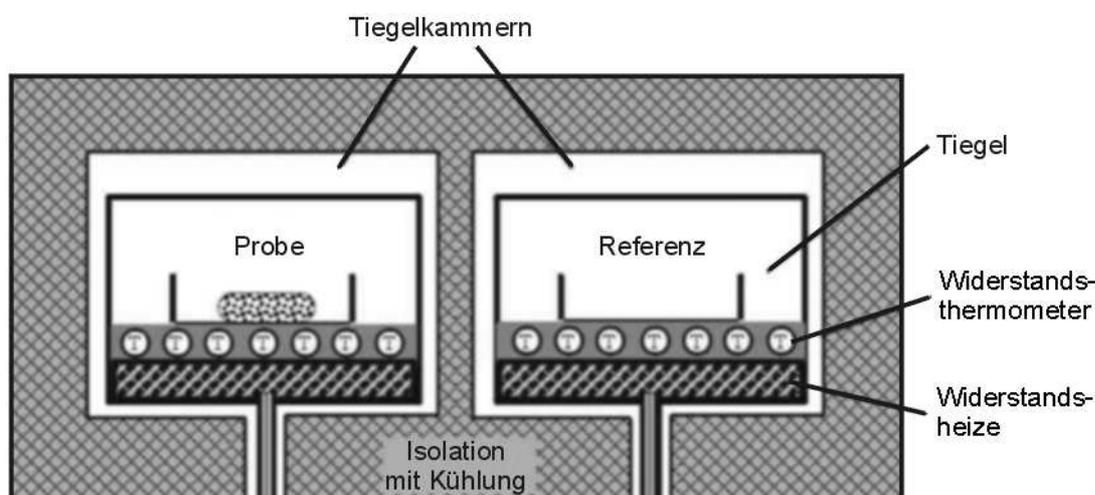


Abbildung 3.5: Arbeitsprinzip eines Differentialwärmeflusskalorimeters

Die kalorimetrischen Messungen wurden ebenfalls mit dem Gerät Pyris 1 DSC der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Dessen Arbeitsprinzip ist das der differentiellen Leistungsmessung, welches in Abbildung 3.5 erläutert wird. Die Differenz der Heizleistung ( $\Delta P$ ) zwischen dem Proben Tiegel und dem Referenz Tiegel wird als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit gemessen

$$\Delta P = \frac{dQ}{dT} \quad (3.1)$$

Der Messkopf des Kalorimeters besteht aus zwei identischen, symmetrisch angeordneten und voneinander isolierten Probenbehältern. Die Proben- und die Referenzkammer werden konstant auf Raumtemperatur gehalten. Unterhalb eines jeden Tiegels befinden sich, übereinander angeordnet, ein Widerstandsheizer und ein Widerstandsthermometer zum Aufheizen bzw. zur Messung der Temperatur des Tiegels. Die Heizleistung beider Tiegel ist so geregelt, dass die Probenbehälter gleichermaßen mit vorgegebener konstanter Geschwindigkeit auf die gleiche Temperatur geheizt werden. Gleichzeitig wird die dazu nötige elektrische Leistung für jeden Behälter gemessen. Endotherme Reaktionen,

z.B. der Glasübergang oder ein Aufschmelzen der Legierung, zeigen einen erhöhten Bedarf an elektrischer Leistung im Proben Tiegel, um die Temperatur konstant zu halten. Exotherme Umwandlungen, wie beispielsweise bei einer Kristallisation, entsprechen dagegen einer Abnahme der Heizleistung im Proben Tiegel. Die Differenz der eingespeisten Leistungen liefert in den Einheiten mcal/s oder mW unmittelbar die Information über den Wärmefluss zur Probe. Damit entspricht die Änderung der Heizleistung dem Wärmefluss in oder aus der Probe und wird als zeitabhängiges Messsignal aufgenommen. Bei einer konstanten Heizrate entspricht die Zeitachse einer Temperaturachse.

Sämtliche DSC-Messungen wurden mittels eines im Folgenden dargestellten Temperaturprogramms gesteuert. Hierbei wurden nach dem Wiegen die ca. 10 – 20 mg schweren, in Aceton gereinigten, Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Proben in einem Aluminium-Tiegel bei 373 K 5 min lang gehalten, um eine möglichst gleichmäßige Temperatur im gesamten Untersuchungsvolumen zu erreichen, und dann mit konstanter Heizrate von 20 K/min bis auf 783 K geheizt und anschließend mit einer Kühlrate von 50 K/min auf 373 K abgekühlt. Um die gerätespezifischen Effekte zu eliminieren, wurde die Basislinie durch nochmaliges Aufheizen der auskristallisierten Probe mit derselben Heizrate aufgenommen. Diese wurde von der ersten Heizkurve subtrahiert. Die resultierende DSC-Kurve repräsentiert die tatsächlichen Wärmeereignisse in der Probe. Ein entsprechendes Thermogramm ist z.B. im Kapitel 4, Abbildung 4.1 dargestellt.

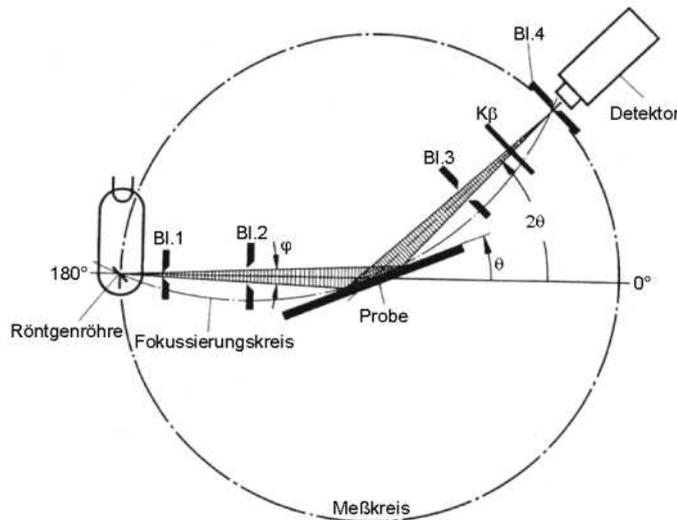
### 3.4.2 Röntgendiffraktometrie

Die XRD-Messungen erlauben es, Aussagen über die Mikrostruktur des untersuchten Materials zu machen. Die einfallende Röntgenstrahlung wird an den Elektronenhüllen der Atome elastisch gestreut. Im Falle kristalliner Materialien ergeben sich aufgrund konstruktiver Interferenz diskrete Beugungsmaxima (Bragg-Reflexe). Durch einen Vergleich mit bereits vorhandenen Standardspektren können die einzelnen kristallinen Phasen in der Probe identifiziert werden.

Gemäß der Braggschen Gleichung:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_i \quad (3.2)$$

sind die Beugungswinkel  $\theta_i$  von der Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden Röntgenstrahlung und dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  der Gitteratome des zu untersuchenden Materials abhängig. Die ganze Zahl  $n$  gibt die Ordnung des Beugungsmaximums an. Das Messprinzip des Röntgendiffraktometers erklärt



**Abbildung 3.6:** Arbeitsprinzip des Röntgendiffraktometers: Bl.1 bis Bl.4 - Apertur- und Detektorblenden;  $K\beta$  -  $K\beta$ -Filter;  $\theta$  - Braggwinkel (hier auch Glanzwinkel);  $2\theta$  - Steuwinkel;  $\varphi$  - Aperturwinkel

Abbildung 3.6. Die Probe wird auf einem Probenträger fixiert. Röntgenröhre und Detektor bewegen sich auf einem Messkreis um die Probe. Der Detektor misst die Streuintensität in Abhängigkeit von Streuwinkel  $2\theta$ .

Im Falle von amorphen Materialien führt die fehlende Fernordnung zum Fehlen der typischen Bragg-Reflexe kristallinen Materials. Statt dessen ergeben sich diffuse Beugungsmaxima.

Mit Hilfe der XRD-Analyse wurden die strukturellen Veränderungen an der  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Legierung vor und nach verschiedenen Wärmebehandlungen untersucht. Alle Röntgenuntersuchungen dieser Arbeit wurden mit einem Röntgendiffraktometer D8 der Firma Bruker AXS unter Verwendung von  $\text{Cu } K_{\alpha}$  Strahlung ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) vorgenommen. Die Messungen wurden mit einer Spannung von 40 kV, einem Strom von 30 mA und einem Streuwinkelbereich  $2\theta$  von  $20^{\circ}$  bis  $90^{\circ}$  durchgeführt, wobei eine Schrittweite von  $0.02^{\circ}$  mit einer Messdauer von 20 s pro Schritt gewählt wurde. Als Blenden kamen 6 mm Aperturblenden sowie 0.2 mm und 0.6 mm Detektorblenden zur Anwendung. Die geschliffene und polierte Probe (siehe Abschnitt 3.3) wurde in der Mitte eines Probentellers mit Plastiklin befestigt und planparallel justiert, so dass ihre Oberfläche direkt am Fokussierungskreis anlag (siehe Abbildung 3.6). Die Probenoberfläche betrug ca.  $10 \times 5 \text{ mm}^2$ . Die im DSC wärmebehandelten

Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Scheiben mit 5 mm Durchmesser wurden ebenfalls mittels XRD analysiert. Der Probenteller wurde während der Messung nicht gedreht.

### 3.4.3 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie wurde in dieser Arbeit als eine wichtige Untersuchungsmethode verwendet. Sowohl die *Transmissionselektronenmikroskopie* (TEM) als auch die *Rasterelektronenmikroskopie* (REM) kam jeweils in Verbindung mit *Energiedispersiver Röntgenspektrometrie* (EDX) zur Anwendung.

Bei Durchgang einer hochenergetischen Elektronenwelle durch eine Probe findet eine Wechselwirkung zwischen Elektronenwelle und Gitteratomen statt. Dabei werden verschiedene Signale erzeugt, die dann für Materialuntersuchungen genutzt werden können [Reimer 1977]. Die Anwendung von Elektronenstrahlen erfolgte in zwei Grundtypen von Elektronenmikroskopen. Im TEM werden die transmittierten und ergänzend die Sekundärelektronen bzw. Röntgenstrahlen zur Bilderzeugung herangezogen. Im REM können die Sekundär- und Rückstreuelektronen zur Abbildung dienen. Aus der induzierten charakteristischen Röntgenstrahlung kann man elementspezifische Informationen über die untersuchten Probenstellen erhalten.

#### Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Charakterisierung der für die Untersuchung in der 3DAP (siehe Abschnitt 3.4.4 „Dreidimensionale Atomsonde“) präparierten Spitzen sowie der planaren Proben wurde mit Transmissionselektronenmikroskopen der Firma Philips vom Typ CM 30 und EM 400 durchgeführt.

Für die Untersuchung der Spitzen vor und nach Wärmebehandlung wurde das TEM EM 400 benutzt. Dieses ist mit einer Wolfram-Kathode ausgestattet und wird mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV betrieben. Das EM 400 Mikroskop erlaubt eine Probenkipfung um die X-Achse von  $\pm 45^\circ$  und um die Y-Achse von  $\pm 30^\circ$ . Die Punktauflösung beträgt 0.5 nm.

Die planaren Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> Proben wurden hauptsächlich mit dem CM 30 Elektronenmikroskop untersucht. Dieses Gerät arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV. In diesem Elektronenmikroskop ist eine LaB<sub>6</sub>-Haarnadelkathode eingesetzt, die einen kohärenten, stabilen Elektro-

nenstrahl erzeugt. Durch eine Super-Twin-Linse wird die sphärische Aberration stark reduziert. Sie beträgt  $C_s = 1.2 \text{ mm}$ . Dies erhöht das Auflösungsvermögen in der Punktauflösung auf  $0.2 \text{ nm}$  und in der Gitterauflösung auf  $0.14 \text{ nm}$ . Das TEM CM 30 ist mit einem Detektor für EDX Analysen ausgerüstet. Der energiedispersive Detektor erlaubt es zusätzlich, die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials zu bestimmen.

Zur Prüfung des Ausgangszustandes auf eventuelle nanokristalline Anteile und zur Untersuchung der Kristallisation aus dem amorphen Zustand wurde die hochauflösende Elektronmikroskopie (HRTEM) am TEM CM 30 verwendet. Bei dieser Methode können einzelne Ebenen unmittelbar beobachtet werden. Besonders im Falle der frühen Stadien der Kristallisation aus der amorphen Phase, wenn der Volumenanteil von Kristalliten sehr gering ist, ist die HRTEM erforderlich, da die Kristallite mittels konventioneller Feinbereichsbeugungstechnik und Dunkelfeldaufnahmen kaum erfasst werden können. Die HRTEM-Aufnahmen können nur an sehr dünnen Proben, deren Dicke nicht  $40 \text{ nm}$  übersteigt, durchgeführt werden. Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten HRTEM-Aufnahmen sind mit der Mehrstrahl-Methode aufgenommen worden.

**Beugungsverfahren :** In dieser Arbeit wurden sowohl die konventionelle Feinbereichsbeugung als auch die konvergente Elektronenbeugung (*Convergent beam electron diffraction*, CBED) benutzt [Heimendahl 1970, Reimer 1997].

Bei der konventionellen Feinbereichsbeugung arbeitet man mit einem parallelen Strahlenbündel mit einer Ortsauflösung von etwa  $500 \text{ nm}$ , während beim konvergenten Strahl der Strahldurchmesser an der Probe im Bereich zwischen  $10$  und  $100 \text{ nm}$  liegt. Aufgrund der konvergenten Einstrahlung entstehen aus dem durchgehenden sowie den abgebeugten Strahlen Beugungsscheiben, die Linienmuster enthalten. Diesen Linienmustern, CBED-Muster genannt, sind die Informationen über die Kristallstruktur zu entnehmen.

Die CBED-Muster benutzt man häufig zur Bestimmung unbekannter Phasen (Punkt-Gruppe und Raum-Gruppe). Für die Bestimmung der Punkt-Gruppe sind zweidimensionale und dreidimensionale Merkmale des Gitters nötig, die nur bei großen Kristallen zu erwarten sind. Sind die Kristalle klein oder ihre Gitterkonstante groß, erhält man relativ schwache Intensitäten der CBED-Muster des Beugungsdiagramms. In solchen Fällen ist die Identifizierung einer unbekannt Phase nicht möglich.

Die Verbesserung der Auflösung und Reduktion der diffusen Streuung können durch einen quasiparallelen Elektronenstrahl erreicht werden. Solche Bilder können mit einem kleinen Strahldurchmesser und einer kurzen Kameralänge aufgenommen werden. Dann erscheinen die Beugungspunkte als Scheibchen. Man bezeichnet die entstehenden Muster als Mikrobeugung.

**Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX) :** Die chemische Zusammensetzung der amorphen Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Legierung vor- und nach einer Wärmebehandlung wurde mittels der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX) am TEM CM 30 sowie am REM bestimmt. Bei der EDX-Analyse werden die Elektronen innerer Schalen angeregt, wodurch freie Energieniveaus entstehen. Beim Zurückfallen von Elektronen aus höheren Schalen wird die überschüssige Energie in Form charakteristischer Röntgenstrahlung abgegeben. Diese Strahlung wird von einem EDX-Detektor auf Intensität und spektrale Verteilung analysiert. Das gemessene Röntgenspektrum kann dann anhand charakteristischer Linien den chemischen Elementen zugeordnet werden.

Es wurde die Cliff-Lorimer-Standardverhältnis-Technik, die auf der Theorie dünner Filme basiert [Cliff 1975], verwendet. Diese Technik stellt ein Verhältnis zwischen Intensität und Konzentration in einem Zwei-Elemente System her. Das Konzentrationsverhältnis zweier Elemente A und B ist zu deren Intensitätsverhältnis im charakteristischen Röntgenspektrum proportional:

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (3.3)$$

Dazu ist die Kenntnis des K-Faktors, der sich auf die gemessene charakteristische Röntgen-Intensität  $I_A$  bzw.  $I_B$  und die Konzentration der Probe  $C_A$  bzw.  $C_B$  bezieht, erforderlich.

Im Fall eines dünnen Filmes ist der K-Faktor unabhängig von der Dicke der Probe, aber er kann leicht durch die Messbedingungen und den Probenzustand beeinflusst werden. Um mit den späteren Messbedingungen möglichst übereinstimmen zu können, wurde die Kalibrierungsmessung am Mikroskop unter den gleichen experimentellen Bedingungen (Strahlgröße, Intensität, Größe der Kondensorblende und Messzeit) mit einer homogenen, amorphen Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Standard-TEM-Folie durchgeführt. Der gemessene Wert wurde mittels des Sollwertes zurückgerechnet, und daraus die K-Faktoren bestimmt.

Die chemische Zusammensetzung von ausgewählten Probenstellen wurde mit den in Tabelle 3.1 gege-

**Tabelle 3.1:** K-Faktoren für die quantitative Elementanalyse

Legierungselemente	Pd	Cu	Ni	P
K-Faktor	4.93	1.805	1.677	1.68

benen K-Faktoren berechnet. Bei allen EDX-Messungen an den Standards und an den Proben wurden die Messparameter gleich gehalten:

Beschleunigungsspannung	300 kV
Impulse pro Sekunde	2000 bis 3000
Messdauer	100 s
Strahlgröße	10 nm
Ortsauflösung	ca. 10 nm

### Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die elektronenoptischen Gefügeuntersuchungen an den kristallisierten Proben sowie die punktförmige und integrale Phasenanalyse wurde das Rasterelektronenmikroskop XL 30 ESEM der Firma Philips verwendet. Die in dieser Arbeit gezeigten REM-Aufnahmen wurden mittels rückgestreuter (BSE) oder Sekundärelektronen (SE) aufgenommen. Die Konzentrationsmessungen wurden an verschiedenen Phasen mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) durchgeführt.

Für die qualitative Gefügeanalyse besteht die Möglichkeit, Elementverteilungsbilder aufzunehmen. Dieses Verfahren wird als „*chemical Mapping*“ bezeichnet. Hierbei wird ein größerer Probenbereich mit dem Elektronenstrahl abgerastert. Die Intensität der lokalen, elementspezifischen charakteristischen Röntgenstrahlung spiegelt die Konzentrationsunterschiede des jeweilig zugehörigen Elementes in der Phase wieder. Helle Bereiche im Bild stellen einen hohen Anteil des Elementes und dunkle Bereiche einen geringen Anteil des Elementes dar.

Die Analysen erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Für quantitative EDX-Analysen wurde die Messzeit auf 60 s gesetzt. Das chemical Mapping dauerte ca. 3 h. Der systematische Messfehler der Konzentrationsmessungen beträgt bis zu 2 at% [Fuchs 1990].

### 3.4.4 Dreidimensionale Atomsonde

Für die Untersuchung der Frühstadien der Kristallisation wird eine chemisch quantitative, räumlich hochauflösende Analysemethode benötigt. Eine solche Analyse wird ermöglicht durch die Dreidimensionale Atomsonde (3DAP). Mit dieser Methode werden Pd-Cu-Ni-P-Proben in Form feinsten Spitzen mit einem Krümmungsradius etwa 20–50 nm untersucht. Die 3DAP ist eine Weiterentwicklung des klassischen analytischen Feldionenmikroskops. Ein analytisches Feldionenmikroskop besteht aus zwei Einheiten: dem Feldionenmikroskop (FIM) und der Atomsonde (AS). Der Unterschied der 3DAP zum FIM besteht in der Detektortechnik der Atomsonde. Im Folgenden werden die Prinzipien der Feldionenmikroskopie und der Atomsondenanalyse kurz ausgeführt. Ausführliche Beschreibungen sind bei R. WAGNER [Wagner 1982] bzw. M.K. MILLER ET AL. [Miller und Smith, Miller et al. 1996] nachzulesen.

#### Prinzipien der Feldionenmikroskopie

Bei der Feldionenmikroskopie wird eine Abbildung des zu untersuchenden Materials mit sehr hoher Auflösung erreicht. Die Bilddarstellung basiert auf der Methode der Gasionisation. An einer feinen Spitze des Materials wird dazu ein hohes elektrisches Feld angelegt. In einer Gasatmosphäre ( $10^{-4} - 10^{-3}$  Pa) werden die Atome des ausgewählten Bildgases durch das inhomogene elektrische Feld polarisiert und gelangen zur Spitze. Dort werden sie durch den Tunneleffekt an Orten hoher Feldstärken ionisiert. Um diese Ionisation zu erreichen, sind Feldstärken von 20–50 V/nm nötig [Wagner 1982, Miller et al. 1996]. Dazu werden bei den verwendeten Krümmungsradien (20–50 nm) Hochspannungen zwischen 5 und 10 kV benötigt. Die positiv ionisierten Gasatome werden durch das Hochspannungsfeld beschleunigt und fliegen entlang der elektrischen Feldlinien radial von der Spitze auf eine Kanalplatte mit einem Leuchtschirm. Dort liefern sie ein Abbild der Oberflächenstruktur der untersuchten Spitze. Auf dem Bildschirm werden die Orte hoher Feldstärke stereographisch mit atomarer Auflösung abgebildet. Die Vergrößerung  $M$  der projizierten Probenoberfläche ist durch

$$M = \frac{R}{r \cdot \beta} \quad (3.4)$$

definiert, wobei  $R$  der Abstand zwischen der Spitze und dem Bildschirm,  $r$  der Krümmungsradius der Spitze und  $\beta$  die Größe des Bildkompressionsfaktors sind. Letzterer beinhaltet die Abweichung von der stereographischen Projektion und kann die Werte von  $1.5 \leq \beta \leq 1.8$  annehmen

[Müller und Tsonq]. Bei den verwendeten Spitzenradien sind Vergrößerungen im Bereich von  $10^5$  bis  $10^7$  möglich. Das entstehende Ringmuster ist charakteristisch für die Kristallstruktur der Spitze und rührt von den Kantenatomen der unterschiedlichen kristallographischen Ebenen her, die an der Oberfläche der kugelförmigen Spitze jeweils eine ringförmige Stufe bilden.

Eine bedeutende Voraussetzung für eine gelungene feldionenmikroskopische Abbildung ist neben der Präparation der Spitze mit einem geeigneten Krümmungsradius die Wahl der Proben temperatur. Es ist notwendig, die Probe auf tiefe Temperaturen ( $T < 100$  K) abzukühlen, um die thermischen Schwingungen der Bildgasatome zu verringern. Dadurch ist eine genauere Lokalisation der einzelnen Gitterpunkte möglich, und man erreicht eine atomare Auflösung [Müller und Tsonq].

Bei der Untersuchung mehrkomponentiger Legierungen ist die Ringstruktur meist nicht so ausgeprägt wie bei Reinmetallen.

Durch weiteres Erhöhen des elektrischen Feldes kann das Probenmaterial selbst Atom für Atom von der Oberfläche der Spitze abgelöst werden. Auf diese Weise lässt sich gezielt Atomlage für Atomlage abtragen. Dieser physikalische Effekt wird als Feldverdampfung bezeichnet und ist im FIM-Bild dadurch zu erkennen, dass sich die Ringe infolge der Ablösung der Kantenatome zusammenziehen. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung haben die Phasen verschiedene kritische Verdampfungsfeldstärken  $F_c$ . Man kann die elektrische Feldstärke  $F$  an der Spitze durch

$$F = \frac{U_{DC}}{k \cdot r} \quad (3.5)$$

bestimmen, wobei  $U_{DC}$  die angelegte Spannung,  $k = 4 \dots 9$  einen Geometriefaktor und  $r$  den Krümmungsradius darstellen [Müller 1951].

Bei der Untersuchung amorpher Materialien erhält man aufgrund ihrer regellosen Atomanordnung stochastisch verteilte helle Bildpunkte auf der Abbildung [Read 1997, Miller 1998, Miller 2002]. Das Feldionenmikroskop kann somit zur Überprüfung des amorphen Zustandes des Materials benutzt werden. Sind in der Abbildung Polringe zu beobachten, können diese nur von kristallinen Anteilen des Materials stammen.

### Atomsonde

Die Feldverdampfung wird bei der AS für die chemische Charakterisierung des Probenmaterials ausgenutzt. Es wird hierbei das Prinzip der Flugzeitmassenspektrometrie benutzt.

Zuerst wird eine positive Gleichspannung  $U_{DC}$  an die FIM-Spitze angelegt, wobei die Verdampfungsfeldstärke des Probenmaterials noch nicht erreicht wird. Durch Überlagern eines zusätzlichen negativen Hochspannungspulses  $U_{puls}$  wird die Verdampfungsfeldstärke für wenige Nanosekunden überschritten. Dabei werden Atome von der Oberfläche der Spitze abgelöst, ionisiert und entlang der Feldlinien in Richtung eines Detektors beschleunigt. Die Auslösung des Pulses ist das Startsignal der Zeitmessung. Nach Durchfliegen des Abstandes Spitze–Detektor wird das Auftreffen eines feldverdampften Ions registriert. Das generiert das Stoppsignal für die Flugzeitmessung. Aus der Flugstrecke  $d$ , der angelegten Gesamtspannung  $U_{ges} = U_{DC} + U_{puls}$ , der Elementarladung  $e$  und der gemessene Flugzeit  $t$  kann das Verhältnis Masse zur Ladung  $m/n$  bestimmt und damit eine chemische Analyse durchgeführt werden [Miller und Smith]:

$$\frac{m}{n} = \frac{2e \cdot U_{ges} \cdot t^2}{d^2} \quad (3.6)$$

Die AS-Messung wird mittels eines Programmes über einen Computer (PC) gesteuert und läuft voll automatisch ab. Die Erhöhung bzw. die Erniedrigung der Spannung  $U_{ges}$  an der Spitze wird durch Verdampfungsrate (Zahl der Ionen/Zahl der Pulse) geregelt. So erreicht man ein kontinuierliches und gleichmäßiges Verdampfen der Probe.

Bei der klassischen Atomsonde werden nur die Atome aus einem Bereich der Spitzenoberfläche (etwa 2 nm  $\varnothing$ ) analysiert, die durch eine Bohrung in der Mitte der Kanalplatte fliegen. Durch den Abtrag der Spitzenatome, Atomlage für Atomlage, wird die chemische Analyse in Abhängigkeit von der Tiefe durchgeführt. Die Tiefenauflösung entspricht einer Atomlage (etwa 0.2 nm). Die Information über die Zusammensetzung erfolgt integral über den Querschnitt des analysierten Oberflächenbereiches der Spitze. Eine laterale atomare Zuordnung ist nicht möglich.

Eine Weiterentwicklung der klassischen Atomsonde ist die dreidimensionale Atomsonde [Cerezo 1988, Blavette 1993]. Diese ist mit einem ortsempfindlichen Detektor ausgestattet, welcher für eine Ortsauflösung in die X und Y Dimensionen senkrecht zur Spitzenachse sorgt [Deconihout 1995]. Diese Methode ermöglicht eine atomare Rekonstruktion des gemessenen Pro-

benvolumens. Der 3DAP-Detektor besteht aus einer Kanalplatteneinheit zur Ionenverstärkung und einem 10 cm x 10 cm großen Multianodenarray mit 96 Anoden dicht dahinter. Durch das auf die erste Multikanalplatte (MCP) auftreffende Ion wird in dem entsprechenden Kanal eine Elektronenkaskade generiert, die zunächst als Stoppsignal für die Flugzeitmessung dient. Die nachgeschaltete MCP verstärkt die Elektronenkaskade weiter. Es entsteht eine Elektronenwolke auf der Rückseite der Kanalplatte, die auf einen bestimmten Bereich des positionssensitiven Detektor-Arrays trifft. Die Kanalplatteneinheit befindet sich in einem solchen Abstand vom Detektor, dass die Elektronenwolke auf mehrere Anoden trifft. Für die genaue Positionsbestimmung müssen mindestens 3–4 Anodenfelder überstrichen werden [Blavette 1996]. Die jeweils deponierten Ladungen werden durch eine „Fastbus AD-Wandler-Elektronik“ ausgelesen. Der Schwerpunkt des gesamten Ladungsflecks wird aus den Ladungswerten der einzelnen Anoden ermittelt. Das Funktionsprinzip der 3DAP zeigt Abbildung 3.7. Aufgrund des Abstands zwischen den Röhren der MCP können nur 60 % aller Ionen mit 3DAP-Detektor analysiert werden.

Die Elektronik ist in der Lage, auch mehrere auftreffende Ionen mit gleichen Massen und entsprechend gleichen Flugzeiten zu detektieren und auszuwerten (maximal 8 Ereignisse). Die Elektronenwolken dürfen dabei allerdings nicht überlappen. Bei der Überlappung werden sie als ein Ereignis registriert. Wenn die Elektronenwolke eine kritische Größe überschreitet, wird sie nicht registriert. Die Massenauflösung der 3DAP ist 240 FWHM (Halbwertsbreite des Maximums) und 50 FW10%M (Breite des Peaks bei 10 % vom Maximum) eines Massensignals [Deconihout 1995]. Der Atomort im analysierten Probenvolumen wird über die genaue Bestimmung des Ionen-Einschlagortes auf dem Detektor und der Kenntnis der Flugbahn rekonstruiert. Die laterale Auflösung ist durch die Genauigkeit der Bestimmung des Ladungsschwerpunktes und Abweichungen von der angenommenen Flugbahn begrenzt [Miller und Smith]. Änderung der Atomabstände aufgrund lokaler chemischer Inhomogenitäten oder aufgrund lokal unterschiedlicher Mikrostrukturen werden nicht berücksichtigt. Aufgrund der nicht exakt bekannten elektrischen Feldverteilung ist die Auflösung auf der Oberfläche der Probe nur mit einer Genauigkeit von etwa 0.5 nm möglich [Miller und Smith]. Die Tiefenauflösung wird durch den Abstand zwischen den Atomebenen bestimmt und liegt bei 0.2 nm [Deconihout 1995]. Die analysierte Fläche des Messvolumens ist durch die Detektorgröße und den Abstand zwischen Spitze und Detektor festgelegt. Die laterale Ausdehnung des Analysevolumens kann nur vom Spitzenradius beeinflusst werden. Bei größeren Krümmungsradien wird der vergrößernde Effekt der radialen Be-

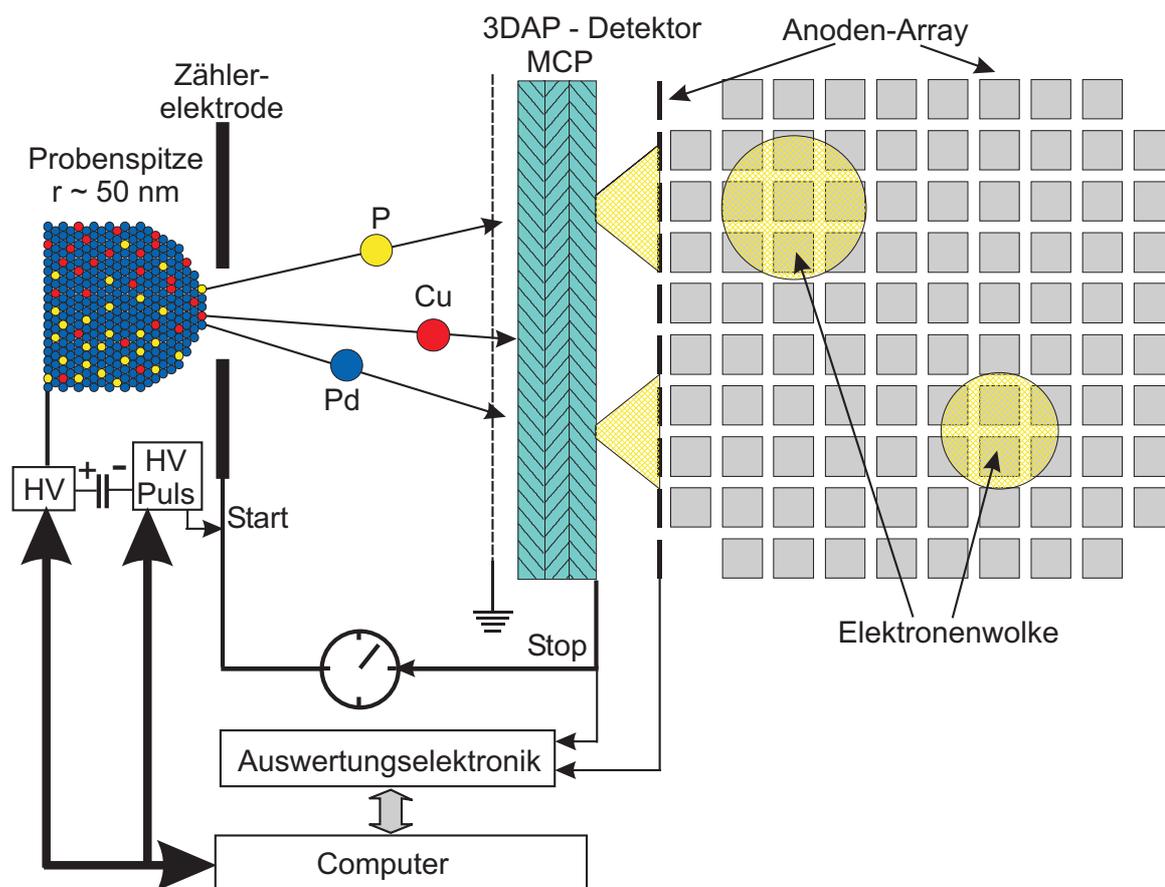


Abbildung 3.7: Schematisches Prinzip der dreidimensionalen Atomsonde

schleunigung der verdampften Ionen im angelegten Feld etwas kleiner. Durch das analysierte und im Verhältnis zur klassischen Atomsonde größere Probenvolumen, ist eine bessere statistische Auswertung der Messdaten möglich.

### 3.4.5 Auswertung der Atomsondendaten

Die dreidimensionale Rekonstruktion sowie die verschiedenen statistischen Analysen des Probenvolumens wurden mit Hilfe des Visualisierungsprogramms *AVS Version 5.3* von *Advanced Visual System Inc.* auf einer Unix-Workstation durchgeführt. Hierbei ergab sich die Möglichkeit, das Auswertungsprogramm für die Datenanalyse der 3DAP modular einzubinden. Dadurch können die Atome des untersuchten Materialvolumens auf dem Bildschirm des Rechners räumlich dargestellt werden. Für

darüber hinausgehende physikalische Informationen müssen die Daten weiter verarbeitet werden, unter anderem durch statistische Analyse der räumlichen Elementverteilung.

### Volumenrekonstruktion

Das Ergebnis einer Atomsondenmessung besteht aus einer Reihe von einzeln registrierten Ionen, die in einem Datenfile gespeichert sind. Dieses enthält die notwendigen Informationen wie Flugzeit, Koordinaten des Einschlagortes  $(x, y)$ , Grundspannung  $U_{DC}$  und Pulsspannung  $U_{puls}$ . Für die weitergehenden Analysen werden Restgasionen, wie z.B. Wasserstoff-Ionen nicht berücksichtigt.

Das Standardmodul für die 3D-Rekonstruktion der 3DAP-Messdaten verwendet eine Punktprojektion [Bas 1995, Al-Kassab et al.]. Bei diesem Verfahren wird die sphärische Oberfläche der Spitze berücksichtigt. Zuerst wird aus der Flugzeit das Verhältnis Masse zur Ladung  $m/n$  des detektierten Ions bestimmt. Danach wird die Rückprojektion des Ions auf die laterale Position der Probe berechnet. Eine abgetragene Atomlage entlang der Probenachse wird einem  $z$ -Intervall zugeordnet. Der momentane Radius  $R$  der Spitze wird während der Messung anhand der angelegten Gleichspannung  $U_{DC}$ , der Pulsspannung  $U_{puls}$  und der materialspezifischen Verdampfungsfeldstärke  $F$  berechnet:

$$R = \frac{U_{DC} + U_{puls}}{k \cdot F} \quad (3.7)$$

Der Geometriefaktor  $k$  beachtet die Abweichung von der Kugelgeometrie. Dieses Verfahren der Rekonstruktion der 3DAP-Daten setzt eine konstante materialabhängige Verdampfungsfeldstärke  $F$  für alle Atome der Legierung voraus [Miller und Smith, Miller et al. 1996]. In der Regel ist das jedoch nicht der Fall. Wird die elementspezifische kritische Feldstärke überstiegen, verdampfen die Atome des entsprechenden Elementes von der Oberfläche der Spitze. Beispielsweise haben Phosphor und Kupfer eine kleinere kritische Verdampfungsfeldstärke als Nickel und Palladium, deshalb können sie bereits bei der Basisspannung  $U_{DC}$  bevorzugt verdampfen, obwohl noch kein Spannungspuls erfolgt ist. Die entsprechenden Ionen werden nicht vom Detektor registriert und stehen deshalb für die Auswertung nicht zur Verfügung. Die gemessene Konzentration dieses Elementes ist dann niedriger als die tatsächlich in der Probe vorliegende Konzentration. Ein Vergleich der ermittelten Konzentration mit der Einwaage und mit der aus anderen Messverfahren ermittelten Konzentration ist deshalb bei jeder Messung nötig.

Es ist bekannt, dass bei der Atomsondenmessung die lokale Feldstärke an der Probe eine Funktion der Probentemperatur und des Verhältnisses von Grund- und Pulsspannung ist [Miller et al. 1996]. So können die Probleme der bevorzugten Feldverdampfung und folglich der verfälschten Konzentrationsbestimmung durch eine möglichst tiefe Abkühlung der Probe und durch ein großes Pulsverhältnis  $U_{puls}/U_{DC}$  reduziert werden. Leider sind tiefe Temperaturen für die mechanische Stabilität dünner Proben ungünstig. Je tiefer die Probentemperatur ist, desto spröder werden die Proben, und desto eher brechen die feinen Spitzen bei Einwirkung der hohen Zugspannungen ab, die durch die elektrostatischen Kräfte bewirkt werden. Der Kompromiss war in dieser Arbeit eine Probentemperatur von 40 K und ein Pulsverhältnis  $U_{puls}/U_{DC}$  von 30 %, wobei sich die Proben lange genug untersuchen ließen (siehe Tabelle 4.1 in Abschnitt 4.1).

Die 3DAP-Analysen von  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Proben im Ausgangszustand bei diesen Messparametern führen zu einer Erhöhung des Cu-Anteils. Durch AS-Messungen des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases im Ausgangszustand wurde festgestellt, dass die Erniedrigung der Probentemperatur bzw. die Erhöhung des Pulsverhältnisses darüber hinaus keine Auswirkung auf die bevorzugte Feldverdampfung des Phosphors haben (siehe Tabelle 4.2 in Abschnitt 4.1).

Die Rekonstruktion der Positionen der Cu-Atome im  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

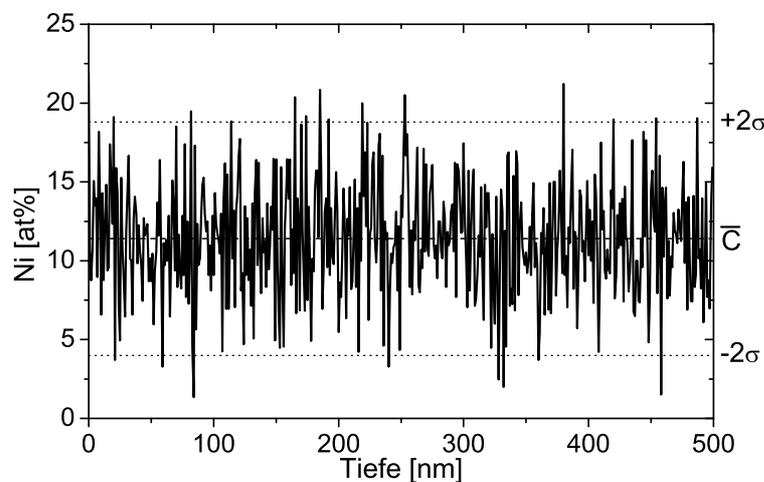
### Konzentrationstiefenprofile

Eine der gebräuchlichsten Methoden eine Atomsondenmessung darzustellen, ist das Konzentrations-tiefenprofil [Wagner 1982, Al-Kassab et al.]. Die 3D-Rekonstruktion gestattet es, Konzentrationsprofile an beliebigen Stellen des untersuchten Probenvolumens zu betrachten. Aus dem Probenvolumen wird ein Analysequader mit einem Querschnitt  $1.5 \text{ nm} \times 1.5 \text{ nm}$  ausgewählt und in Schrittweite von  $0.5 \text{ nm}$  gerastert. Die Atome dieses Quaders werden gezählt. Die auf diese Weise ermittelten Konzentrationen werden über der Tiefe aufgetragen. Die Wahl der Größe und die Form des Analysevolumens hängen davon ab, welche Auswertungsmethode jeweils verwendet wird. Aus statistischen Gründen gibt es immer eine gewisse untere Grenze für die Größe des Volumens. Die jeweiligen Konzentrationen werden immer mit einem Fehlerintervall angegeben. Der statistische Fehler entspricht hier der Standardabweichung  $\sigma$  einer Binomialverteilung. Der Wert  $2\sigma$  beschreibt eine Verteilungsfunktion, die 95 % aller Konzentrationsdaten enthält. Die  $\sigma$  Werte errechnen sich aus der ermittelten Konzen-

tration  $\bar{c}$  und der Anzahl der Atome  $N$  entsprechend:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\bar{c}(1 - \bar{c})}{N}} \quad (3.8)$$

Als Beispiel zeigt Abbildung 3.8 ein Konzentrationsprofil des Nickels, das entlang eines quaderförmigen Volumens von  $1.5 \times 1.5 \times 500 \text{ nm}^3$  aus einer 3DAP-Messung eines  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglases im Ausgangszustand gewonnen wurde. Die mittlere Konzentration des Ni beträgt  $11.4 \pm 7.4 \text{ at.}\%$ .



**Abbildung 3.8:** Konzentrationstiefenprofil des Nickels entlang eines Volumens von  $1.5 \times 1.5 \times 500 \text{ nm}^3$  im Ausgangszustand des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases. Die mittlere Konzentration des Ni beträgt  $\bar{c} = 11.4 \pm 7.4 \text{ at.}\%$ . Die doppelten Standardabweichungen  $\pm 2\sigma$  sind als gepunktete Linien dargestellt.

### Isokonzentrationsflächen

Für die Darstellung eines dreidimensionalen Konzentrationsverlaufes wird ein Würfel mit der Kantenlänge 1 nm und einer Schrittweite von 1 nm durch das komplette Analysenvolumen geschoben. Es wird jeweils die Konzentration der betrachteten Atomsorten für jeden einzelnen Schritt berechnet und als dreidimensionale Konzentrationsverteilung dargestellt. Flächen mit den gleichen Konzentrationswerten in dieser dreidimensionalen Darstellung werden als Isokonzentrationsflächen bezeichnet.

### Statistische Analyseverfahren

Geringe Konzentrationsabweichungen kleiner Bereiche lassen sich aus der visuellen Untersuchung des rekonstruierten Probenvolumens oder aus den Konzentrationstiefenprofilen in der Regel nicht eindeutig erkennen. Die Messdaten können aber mit Hilfe statistischer Auswertungsmethoden quantitativ analysiert werden. Dies hat den Vorteil, dass die hohe Volumenauflösung, die die Atomsondemessung ermöglicht, voll ausgenutzt wird. Zu den statistischen Methoden gehören Elementhäufigkeitshistogramme, Autokorrelationsanalyse [Miller et al. 1996] und wellenlängenabhängige Filterung [Rüsing 1998, Czubyko 2000]. Diese Methoden liefern grundsätzlich Informationen darüber, ob die gemessenen Konzentrationsfluktuationen tatsächlich signifikant sind.

**Konzentrationshäufigkeitshistogramm :** Der  $\chi^2$ -Test prüft die Hypothese, ob eine Zufallsgröße einem vorgegebenen Verteilungsgesetz genügt [Miller und Smith, Blavette 1988]. Entsprechend der aufgenommenen 3DAP-Daten, werden Stichproben mit konstanter Anzahl von Atomen entnommen. Solch ein Block umfasst häufig 100 Atome. Die Anzahl der Blöcke, in denen gleiche Konzentrationswerte einer bestimmten Atomsorte gefunden werden, werden summiert und als Histogramm gegen die zugehörige Konzentration aufgetragen. Bei einer homogenen Probe wird eine binomiale Verteilung der statistisch verteilten Atome erwartet. Um eine gemessene Verteilung mit der Statistischen zu vergleichen, wird der  $\chi^2$ -Test durchgeführt [Brandt 1975]:

$$\chi^2 = \sum \frac{(E_i - T_i)^2}{T_i} \quad (3.9)$$

Hierbei sind  $E_i$  die Komponenten der experimentellen Verteilung und  $T_i$  die Binomialverteilung. Anschließend wird dieser berechnete  $\chi_{exp}^2$  Wert mit dem theoretischen Wert  $\chi_{F,\alpha}^2$  verglichen, der über die Signifikanzgrenze  $\alpha$  und die Freiheitsgrade  $F = N - 2$  definiert ist. In dieser Arbeit erfolgten die  $\chi^2$ -Tests mit einer Sicherheit von 95 %. Es wurde der Wert für  $\alpha = 0.95$  gewählt.

Liegt der gemessene  $\chi_{exp}^2$ -Wert unterhalb des theoretischen  $\chi_{F,\alpha}^2$ -Wertes, sind die Legierungselemente mit 95 % Sicherheit homogen verteilt. Falls die Prüfgröße  $\chi_{exp}^2$  jedoch größer als  $\chi_{F,\alpha}^2$  ist, bedeutet es, dass die Verteilung der Legierungselemente im Analysevolumen signifikant inhomogen ist.

**Autokorrelationsanalyse :** Die Autokorrelationsanalyse ist ein wichtiges Auswertungsverfahren für die Atomsondemessung. Bei der Autokorrelation werden die Abweichungen zwischen der mitt-

leren Konzentration der Legierung  $\bar{c}$  und den gemessenen Konzentrationen  $c_i$  und  $c_{i+k}$  eines Blockes an der Stelle  $i$  und  $i+k$  miteinander verglichen. Dann ergibt sich der entsprechende Autokorrelationskoeffizient:

$$R_k = \left[ \frac{n_b}{n_b - k} \right] \frac{\sum_{i=1}^{n_b-k} (c_i - \bar{c}) \cdot (c_{i+k} - \bar{c})}{\sum_{i=1}^{n_b} (c_i - \bar{c})^2} \quad (3.10)$$

Dabei sind  $n_b$  die Gesamtanzahl aller Blöcke und  $k$  die Autokorrelationsvariable, die der Länge eines Blockes entspricht. Aus den Autokorrelationskoeffizienten in Abhängigkeit von der Blocklänge  $k$  lässt sich erkennen, ob die Konzentrationsfluktuationen signifikant oder lediglich statistisch sind [Miller et al. 1996].

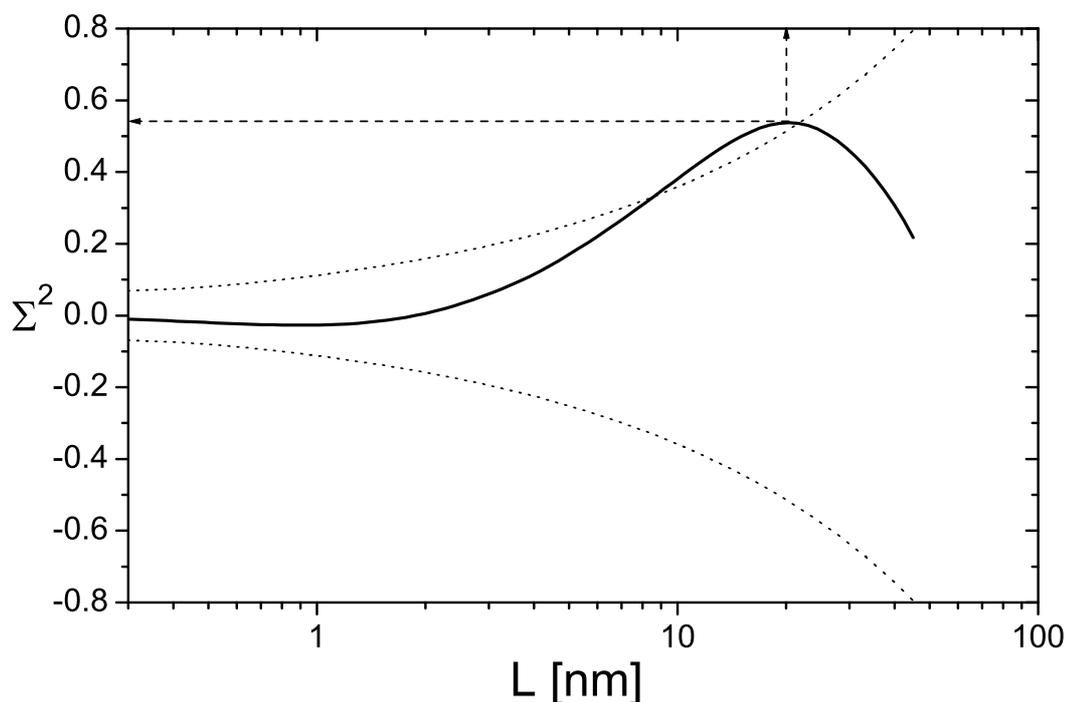
Die  $2\sigma$ -Sicherheitsgrenze wird durch die Standardabweichung der Autokorrelationskoeffizienten berechnet:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{n_b - k}} \quad (3.11)$$

Für die statistisch zufällig verteilten Konzentrationsdaten liegen die Werte für die Autokorrelationskoeffizienten innerhalb der  $2\sigma$ -Sicherheitsgrenze. Wie zu erwarten, oszillieren bei den periodisch entmischten Proben die Autokorrelationskoeffizienten ebenfalls periodisch, wobei die Amplituden die  $2\sigma$ -Grenze überschreiten. Falls sich kugelförmige Ausscheidungen in der Legierung bilden, sind weitere Aussagen mit dem Autokorrelationsverfahren möglich. Aus der Lage des ersten lokalen Minimums der Oszillation kann man die mittlere Ausdehnung dieser Partikel feststellen. Die Lage des ersten lokalen Maximums sowie der Abstand zwischen dem ersten und zweiten Maximum geben die mittlere Entfernung zwischen diesen Ausscheidungen an.

Eine detaillierte Diskussion der statistischen Unsicherheiten bei der Autokorrelationsanalyse ist von M.G. HETHERINGTON geführt worden [Hetherington 1986]. Er hat gezeigt, dass man auch Heterogenitäten innerhalb der  $2\sigma$ -Grenze qualitativ bestätigen kann. Allerdings ist dann eine Bestimmung der Größe der Konzentrationsfluktuationen nicht möglich.

**Wellenlängenabhängige Filterung (WDF) :** Zum Nachweis geringer chemischer Inhomogenitäten wurde kürzlich ein neues statistisches Auswertungsverfahren für 3DAP-Daten entwickelt, welches die relevanten Inhomogenitäten sehr effektiv aus den rein statistischen Schwankungen der Konzentrationsverteilung (statistisches Rauschen) herausfiltert. Diese Analyse ist eine Weiterentwicklung der „repeated smoothing procedure“ RSP [Rüsing 1998]. Die Methode beruht auf einer systema-



**Abbildung 3.9:** WDF-Analyse der Re-Verteilung in der  $\gamma$ -Phase der Ni-Al-Ta-Re-basierten Legierung RE31 in einem Volumen von  $1.5 \times 1.5 \times 90 \text{ nm}^3$  [Rüsing 2002]. Die Konzentrationsfluktuationen des Re haben eine mittlere Wellenlänge von 20 nm. Die punktierten Linien markieren die doppelte Standardabweichung  $\pm 2\sigma$ .

tischen Reduzierung der stochastischen Konzentrationsfluktuationen in den experimentellen Daten mittels wellenlängenabhängiger Filterung (*Wavelength Dependent Filtering WDF*) [Czubayko 2000]. Durch Vergleich der resultierenden Varianz der Konzentrationshäufigkeitsverteilung von  $\sigma_{exp}^2(L)$  mit einer passenden zufälligen statistischen Verteilung  $\sigma_{ran}^2(L)$  werden signifikante Abweichungen in der Konzentrationshäufigkeitsverteilung erkannt. Zur Konzentrationsberechnung wird ein spezieller gleitender Mittelwert über eine variable Länge  $L_{eff}$  benutzt und

$$\sum(L_{eff}) = \frac{\sigma_{exp}^2 - \sigma_{ran}^2}{\sigma_{ran}^2} \quad (3.12)$$

die relative Varianz als Funktion dieser Länge ermittelt.

Die maximale Abweichung  $\Sigma^2(L = \lambda)$  zeigt die nicht zufällige Fluktuation der Konzentration mit der Hauptwellenlänge  $\lambda$  und Konzentrationsamplitude  $\Delta c$ .

Damit können dann quantitative Aussagen über die Wellenlänge und die Amplitude einer vorhandenen Konzentration gemacht werden.

$$\Delta c^2 = \sqrt{(0.5e\pi)^3 \Sigma^2(\lambda) \cdot \sigma_{ran}^2(\lambda)} \quad (3.13)$$

Die Wellenlängenverteilung spiegelt sich in der Breite des Maximums wider, das die Konzentrationsfluktuationsverteilung im Realraum abbildet.

Als Beispiel ist eine WDF-Analyse der Re-Verteilung in der  $\gamma$ -Phase der Ni-Al-Ta-Re-basierten Legierung RE31 in einem Volumen von  $1.5 \times 1.5 \times 90 \text{ nm}^3$  dargestellt (Abbildung 3.9) [Rüsing 2002]. Hier ist die reduzierte Abweichung  $\Sigma^2(L_{eff})$  als Funktion der variablen Länge  $L_{eff}$  wiedergegeben. Das Maximum dieses Verlaufs weist auf eine Fluktuation in der Re-Konzentration mit einer Wellenlänge von 20 nm hin. Aus der Höhe des Maximums  $\Sigma^2(20 \text{ nm}) = 0.54$  lässt sich mittels der Formel 3.13 die Amplitude dieser Fluktuation  $\Delta C_{Re}$  zu etwa 3.6 at.% berechnen. Die gepunkteten Linien markieren die doppelte Standardabweichung  $\pm 2\sigma$ . Da das Maximum oberhalb der  $2\gamma$ -Grenze liegt, ist die ermittelte Konzentrationsfluktuation des Re im statistischen Sinne signifikant.

# Kapitel 4

## Experimentelle Ergebnisse

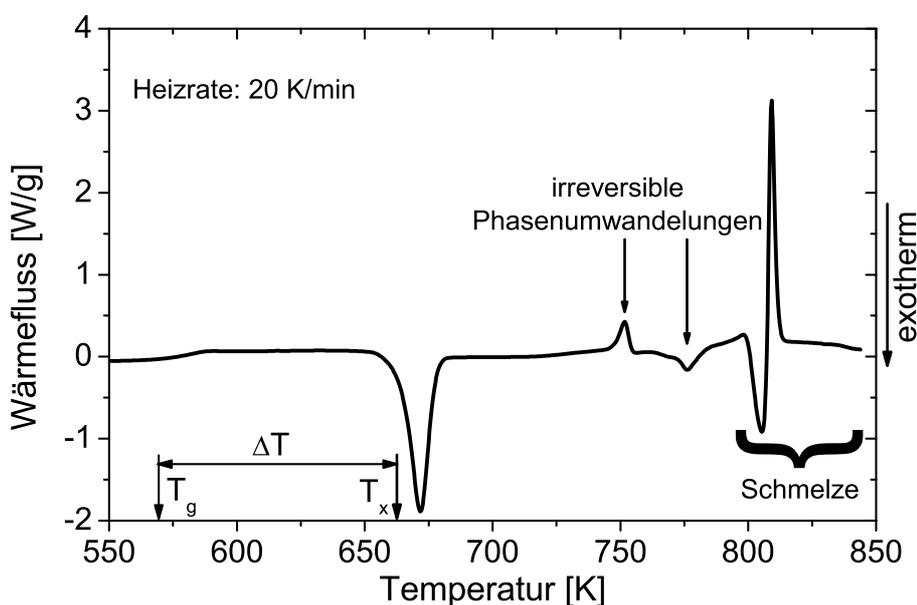
### 4.1 Ausgangszustand

#### Kalorimetrische Charakterisierung

Die Charakterisierung des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglases sowie die weiteren kalorimetrischen Untersuchungen der Umwandlungsprozesse wurden mit DSC durchgeführt (siehe Abschnitt 3.4.1). Die charakteristischen Temperaturen dieses Glases liegen innerhalb des Messbereiches des Diffraktometers (zwischen ca. 320 K und 1000 K).

In Abbildung 4.1 ist das typische DSC-Thermogramm des zu untersuchenden  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases dargestellt. Dieses wurde mit einer Heizrate von 20 K/min aufgenommen. Beim Aufheizen der Glasproben erkennt man den endothermen Glasübergang mit der Glasübergangstemperatur bei  $T_g = 569$  K sowie den exothermen Übergang (Kristallisationsereignis) mit der Kristallisationstemperatur bei  $T_x = 664$  K. Dies sind die Temperaturen, bei denen das jeweilige thermische Ergebnis gerade erkennbar ist („onset“-Temperatur). Sie wurden in dieser Arbeit mit Hilfe der Tangentenmethode bestimmt [Hemminger 1989].

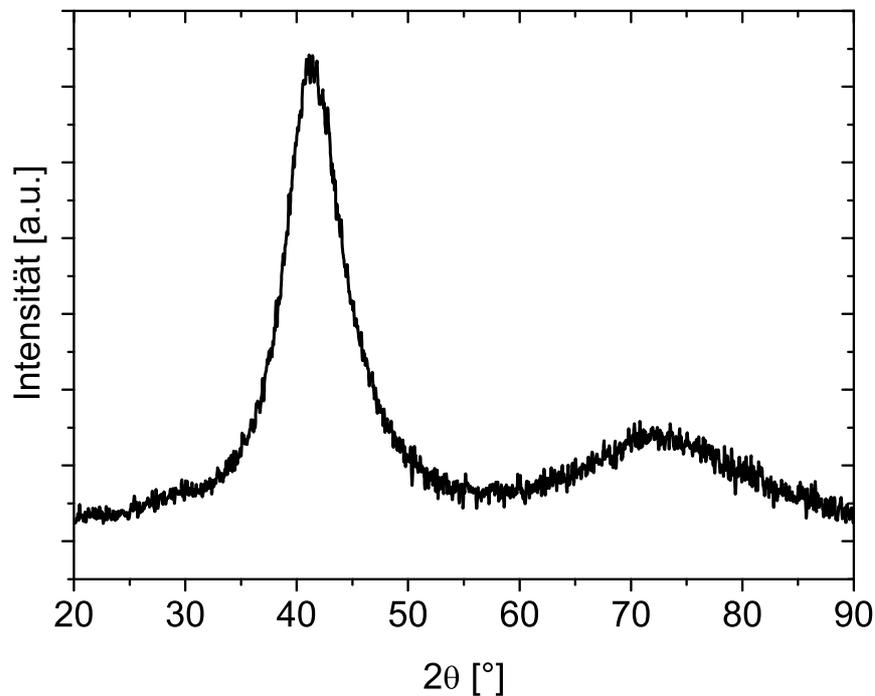
Der Wärmeinhalt des Kristallisationsereignisses beträgt ca.  $-55$  J/g. Im Temperaturbereich  $\Delta T$  zwischen Glasübergang und Kristallisation liegt der Bereich der unterkühlten Schmelze. Im vorliegenden



**Abbildung 4.1:** DSC-Thermogramm des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglases mit einer Heizrate von 20 K/min

Fall beträgt  $\Delta T$  95 K. Dieser große Temperaturbereich weist auf eine große Stabilität der unterkühlten Schmelze des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases gegenüber der Kristallisation hin.

Weitere endotherme und exotherme Wärmeereignisse sind bei ca. 750 K und bei ca. 770 K zu erkennen. Hierbei handelt es sich um irreversible kristalline Phasenumwandlungen. Die deutlichen nebeneinander liegenden Extrema oberhalb 800 K entstehen bei der Differenzbildung der beiden Aufheizkurven (siehe Abschnitt 3.4.1), weil die endothermen Wärmeereignisse bei den beiden Aufschmelzvorgängen auf der Temperaturachse leicht gegeneinander verschoben sind. Möglicherweise sind unterschiedliche Mikrostrukturen dafür verantwortlich, dass beim zweiten DSC-Aufheizexperiment das Schmelzereignis etwas früher eintritt.



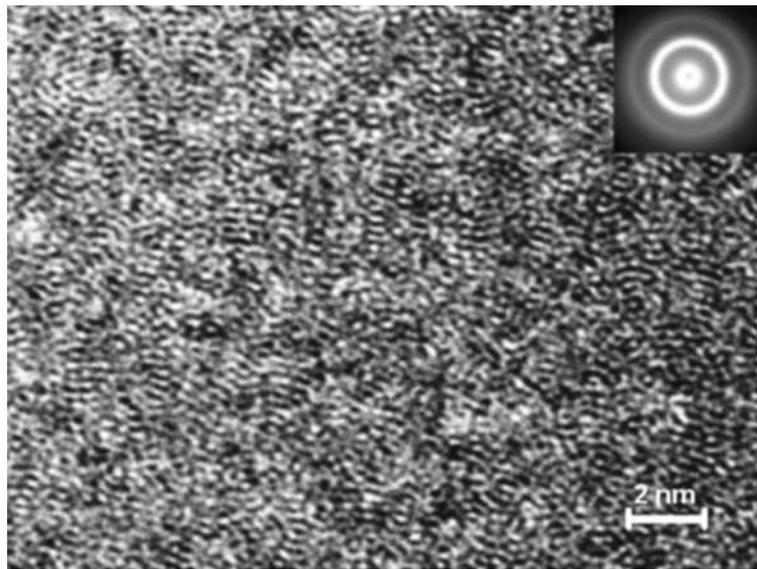
*Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramm des Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Glases*

### Strukturelle Charakterisierung des Probenmaterials

Für die Untersuchungen des Entmischungs- und Kristallisationsverhaltens im Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Glas soll das Probenmaterial vollständig amorph sein. Um dies zu prüfen, wurde das zu untersuchende Massivglas im Ausgangszustand auf Kristallite analysiert.

Die metallographisch vorbereiteten, nicht geätzten Proben im Ausgangszustand wurden zunächst lichtmikroskopisch charakterisiert (siehe Abschnitt 3.3). Beim Polieren der Proben werden kristalline und amorphe Phasen unterschiedlich stark abgetragen. Das führt zu Höhenunterschieden der Oberfläche, die bei ausreichender Größe mit Differential-Interferenz-Kontrast im Lichtmikroskop (LIM) gut erkennbar sind (siehe z.B. Abbildung 4.10 in Abschnitt 4.2.1). Im vorliegenden Fall konnten keine Anzeichen von Kristallen gefunden werden.

Das Material wurde im Ausgangszustand mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Das Röntgen-



**Abbildung 4.3:** HRTEM-Aufnahme und die zugehörige Beugungsaufnahme des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases im Ausgangszustand

beugungsdiagramm einer solchen Probe ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Das Ausgangsmaterial zeigt das typische Röntgenspektrum für die amorphe Legierung. Es sind zwei diffuse Streumaxima zu erkennen, d.h., es lagen im Ausgangszustand keine kristallinen Phasen vor, die mittels XRD nachgewiesen werden konnten. Kristalline Anteile sind hier ab einem Volumenanteil von etwa fünf Prozent nachweisbar [Bruker 1999]. Hieraus folgt, dass der Ausgangszustand röntgenamorph ist. Sehr kleine Kristalle (Nanokristallite) können mittels Röntgendiffraktometrie nur schwer nachgewiesen werden, da die stark verbreiterten Bragg-Reflexe im Rauschen verschwinden.

Um das Ausgangsmaterial auf Nanokristalle hin zu untersuchen, wurden TEM- bzw. HRTEM-Analysen durchgeführt. Die Abbildung 4.3 zeigt eine Hochauflösungsaufnahme des amorphen Ausgangsmaterials sowie die zugehörige Beugungsaufnahme. Diese Hellfeldaufnahme weist die für amorphes Material typischen Kontraste auf. Auf dem Beugungsbild sind die breiten diffusen Ringe zu erkennen, die den Streumaxima bei der XRD entsprechen.

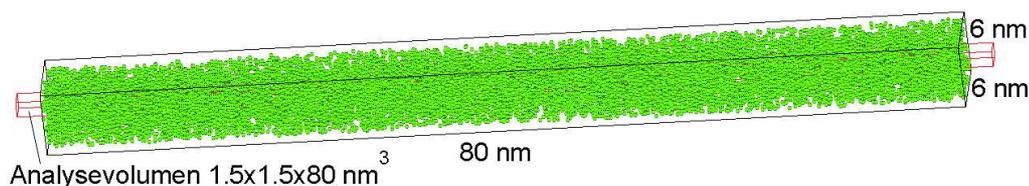
### **Charakterisierung mit der Atomsonde**

Um die  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Legierung mit der 3DAP zu charakterisieren, mussten die optimalen experimentellen Messbedingungen gefunden werden (siehe Abschnitt 3.4.5). Sämtliche 3DAP-Analysen

**Tabelle 4.1:** Messparameter der Tomographischen Atomsonde

Gleichspannung	$3.5 \text{ kV} < U_{DC} < 10 \text{ kV}$
Pulsverhältnis $U_{puls} / U_{DC}$	30 %
Pulsfrequenz	1000 Hz
Detektionsrate	0.02 Ionen / Puls
Detektionseffizienz	0.5
Temperatur des Kühlkopfes	40 K

wurden in dieser Arbeit mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten Parametern durchgeführt. Dadurch wurde die bevorzugte Feldverdampfung von Cu reduziert. Es konnte keinen Einfluss der Änderung der experimentellen Messbedingungen auf die präferentielle Feldverdampfung des Phosphors registriert werden (siehe Tabelle 4.2).

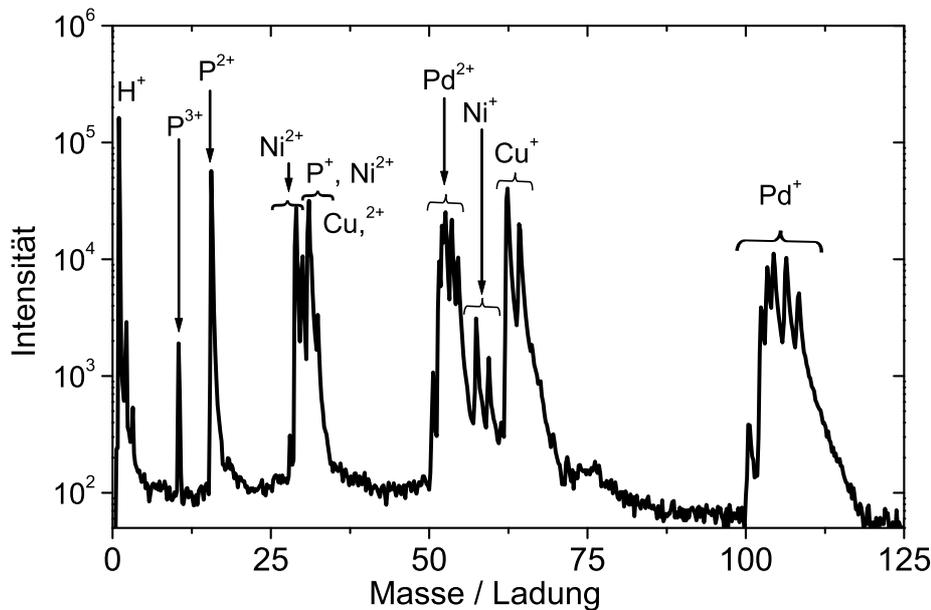


**Abbildung 4.4:** Perspektivische Darstellung der dreidimensionalen Rekonstruktion der Cu-Atome aus einem Volumenbereich  $6 \times 6 \times 80 \text{ nm}^3$  einer Probe des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases im Ausgangszustand

Während der Analyse im FIM-Modus konnten keine Kristallite nachgewiesen werden. Mit der Atomsonde wurden Homogenität und Zusammensetzung des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases untersucht. Die dreidimensionale Rekonstruktion der Cu-Atome in einem Teil eines typischen Messvolumens von  $6 \times 6 \times 80 \text{ nm}^3$  ist in der Abbildung 4.4 dargestellt. Die Cu-Atome sind grün markiert. Das quaderförmige Gebiet von  $1.5 \times 1.5 \times 80 \text{ nm}^3$  zeigt das Volumen, in dem die quantitative Analyse durchgeführt wurde.

Für die quantitative Analyse der Zusammensetzung der Probe werden aus den bei der Messung erhaltenen Flugzeitdaten die Verhältnisse von Masse zu Ladung für die einzelnen Ionen bestimmt. Diese wurden im Massenspektrum gemäß der natürlichen Isotopenverteilung den Elementen Palladium, Kupfer, Nickel und Phosphor zugeordnet. Eine solche Auswertung ist für die Identifizie-

nung der verschiedenen gemessenen Ionen notwendig. Abbildung 4.5 zeigt das Massenspektrum des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases. Bei den 3DAP-Messungen wurden folgende Ionen beobachtet:  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{P}^{3+}$ ,  $\text{P}^{2+}$ ,  $\text{P}^+$  und  $\text{H}^+$ .



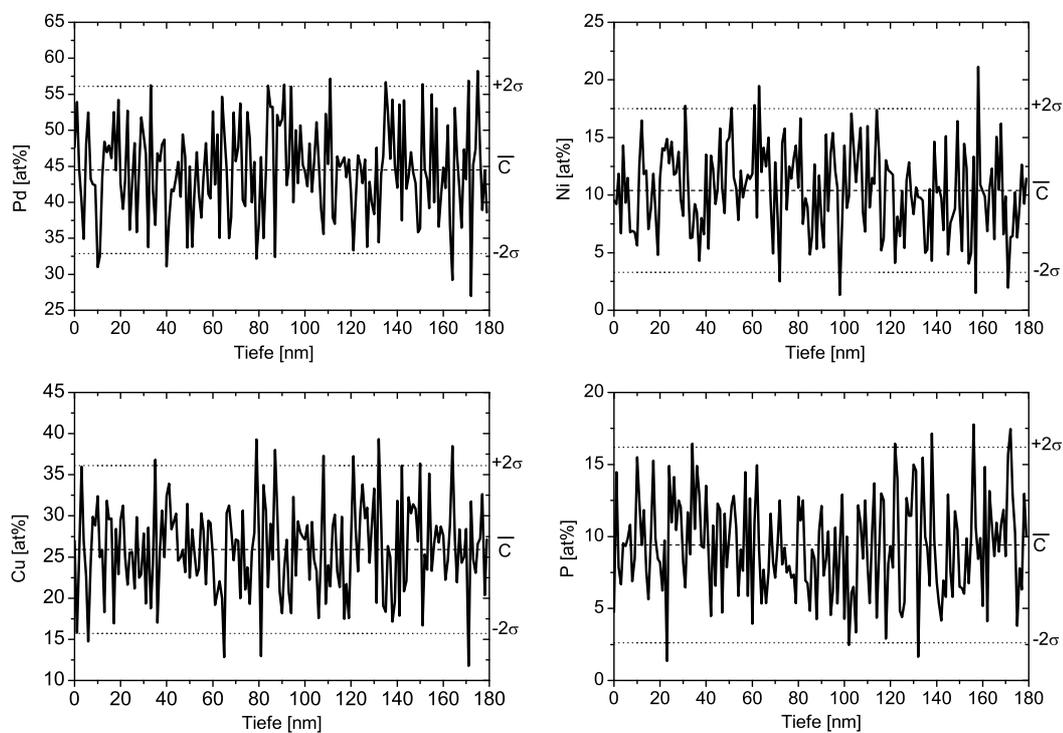
**Abbildung 4.5:** Massenspektrum des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases im Ausgangszustand

In den meisten Fällen können die unvermeidbaren Interferenzen der Isotopensignale unterschiedlicher Elemente mit dem gleichen Verhältnis von Masse zu Ladung durch Berücksichtigung der natürlichen Isotopenverteilung korrigiert werden [Miller und Smith]. Die interferierenden Signale von  $^{31}\text{P}^+$  mit  $^{62}\text{Ni}^{2+}$  und  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  dürfen nicht in die weitere statistische Auswertung einbezogen werden. Für eine genauere Bestimmung der Legierungszusammensetzung müssen die jeweiligen Anteile der Elemente aus der Intensität des Interferenzpeaks bestimmt werden (siehe Tabelle 4.2).

Mit Hilfe eines kleinen Quaders mit einem Querschnitt  $1.5 \times 1.5 \text{ nm}^2$  (in der Abbildung 4.4 als Analysevolumen markiert) wurden statistische Analysen entlang des gemessenen Probenvolumen durchgeführt.

Die Konzentrationstiefenprofile des Analysevolumens für die verschiedenen Legierungselemente kann man der Abbildung 4.6 entnehmen. Die gepunkteten Linien zeigen die mittleren Konzentra-

tionen  $\bar{c}$  der Legierungselemente. Für jede mittlere Konzentration wurde die doppelte Standardabweichung  $\pm 2\sigma$  (punktierte Linien) berechnet. Die nominelle und gemessene Zusammensetzung der Legierung mit den jeweiligen  $2\sigma$ -Werten ist in der folgenden Tabelle 4.2 zusammengefasst. Man erkennt, dass die gemessenen Konzentrationen nicht mit der Einwaage übereinstimmen. Aufgrund des präferentiellen Verdampfens von Kupfer und Phosphor wurde eine zu geringe Kupfer- sowie Phosphor-Konzentration gemessen (siehe Tabelle 4.2). Auch unter Anwendung optimaler Messparameter (Probentemperatur und Pulsverhältnis) konnte dieses Phänomen nicht vollständig unterdrückt werden (siehe Tabelle 4.1).



**Abbildung 4.6:** Konzentrationstiefenprofile aller Legierungselemente des  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glases im Ausgangszustand

Die Schwankungen der Konzentrationswerte über- bzw. unterschritten die  $2\sigma$ -Grenzen, wie in Abbildung 4.6 zu erkennen ist. Deswegen waren weitere Untersuchungen und Charakterisierungen der Ergebnisse mit Hilfe der statistischen Analysemethoden, die in Abschnitt 3.4.5 **Auswertung der Atomsondendaten** angegeben sind, notwendig.

**Tabelle 4.2:** Zusammensetzung des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases im Ausgangszustand sowie Differenz zwischen nomineller und mit der 3DAP gemessener Zusammensetzung (in at.%)

	Pd	Cu	Ni	P
Nominelle Zusammensetzung	40	30	10	20
Ausgangszustand	$44.1 \pm 0.1$	$27.7 \pm 0.1$	$11.3 \pm 0.07$	$16.8 \pm 0.08$
Differenz	+4.1	-2.3	+1.3	-3.2

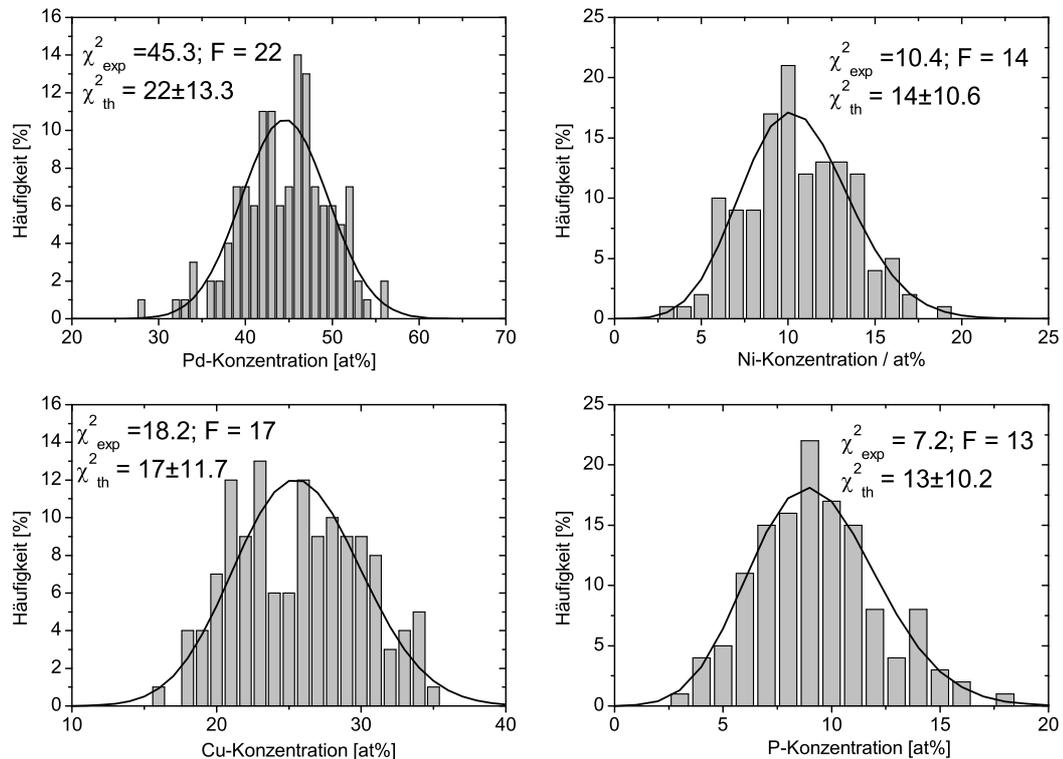
Zur Überprüfung der Homogenität der Zusammensetzung wurde zuerst ein  $\chi^2$ -Test durchgeführt (siehe Abschnitt 3.4.5). Das Ergebnis dieses Tests für ein Analysevolumen von  $1.5 \times 1.5 \times 180 \text{ nm}^3$  (siehe Abbildung 4.4) in der Mitte der  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasprobe im Ausgangszustand ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Bei einer Blockgröße von 100 Atomen ergibt sich bei dem Test mittels Binomialverteilung ein Wert für Pd von  $\chi_{exp}^2 = 45.3$  bei 22 Freiheitsgraden. Um die gemessene Verteilung mit 95-prozentiger Sicherheit als eine Binomialverteilung zu bezeichnen, hätte der  $\chi_{exp}^2$  den Wert von  $\chi_{22;0.95}^2 = 35.3$  nicht überschreiten dürfen.

Bei den restlichen Elementen liegen die berechneten  $\chi_{exp}^2$ -Werte innerhalb der entsprechenden theoretischen Intervalle  $\chi_{th}^2 \pm 2\sigma$ . Der  $\chi_{exp}^2$ -Wert liegt bei den Cu-Atomen bei 18.2 und passt sehr gut in das Intervall  $17 \pm 11.7$ , bei den Ni-Atomen liegt der berechnete Wert 10.4 bei 14 Freiheitsgraden unterhalb des Wertes  $\chi_{14;0.95}^2 = 24.6$ . Die Auswertung des  $\chi^2$ -Tests für die P-Atome lieferte einen  $\chi_{exp}^2$ -Wert von 7.2 bei 13 Freiheitsgraden (verglichen mit  $\chi_{13;0.95}^2 = 23.2$ ). Damit lassen sich die Verteilungen für Cu, Ni und P sehr gut durch eine Binomialverteilung beschreiben. Nur die Pd-Verteilung scheint von der Zufallsbinomialverteilung abzuweichen.

Zur weiteren Überprüfung des gemessenen Volumens auf Homogenität der Zusammensetzung wurde die Autokorrelationsanalyse verwendet. Die Autokorrelationsfunktionen sind für alle Komponenten des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases entlang des Analysevolumens in Abbildung 4.8 dargestellt. Die  $2\sigma$ -Grenze wurde mit einer gepunkteten Linie gekennzeichnet.

Aus der Autokorrelationsanalyse lässt sich entnehmen, dass die Autokorrelationskoeffizienten alle in-

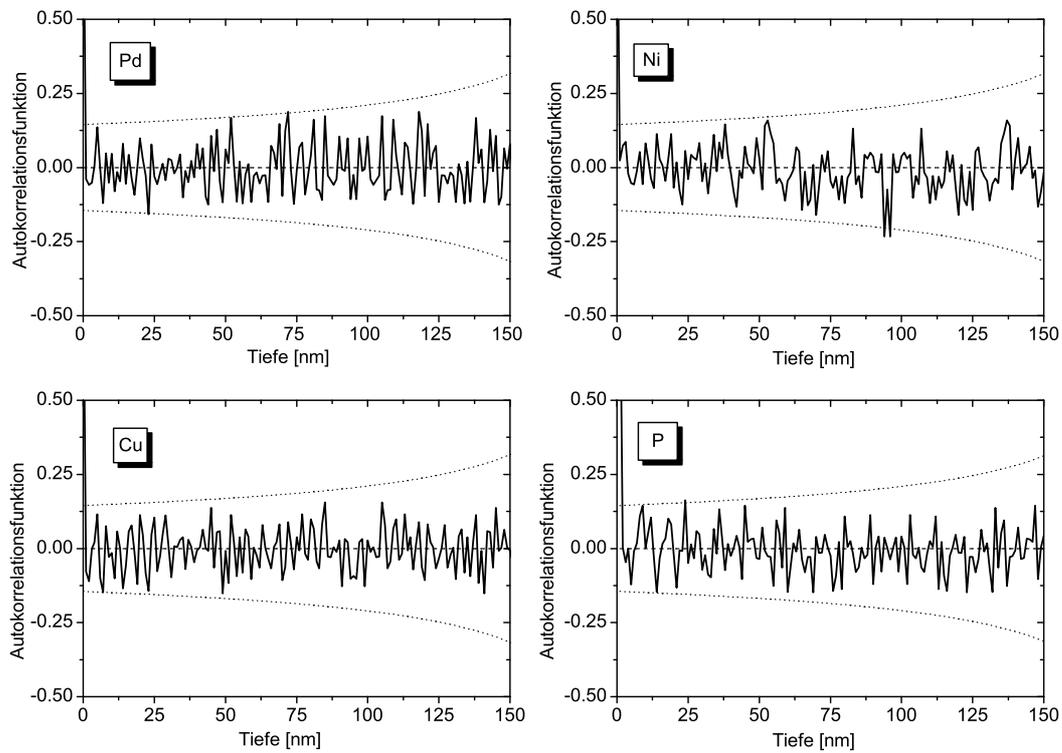


**Abbildung 4.7:** Häufigkeitsverteilung der Konzentrationen für alle Legierungselemente des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases im Ausgangszustand. Blockgröße 100 Atome.

nerhalb der doppelten statistischen Abweichung liegen. Es ist keine Abweichung von der homogenen Verteilung der Legierungselemente erkennbar.

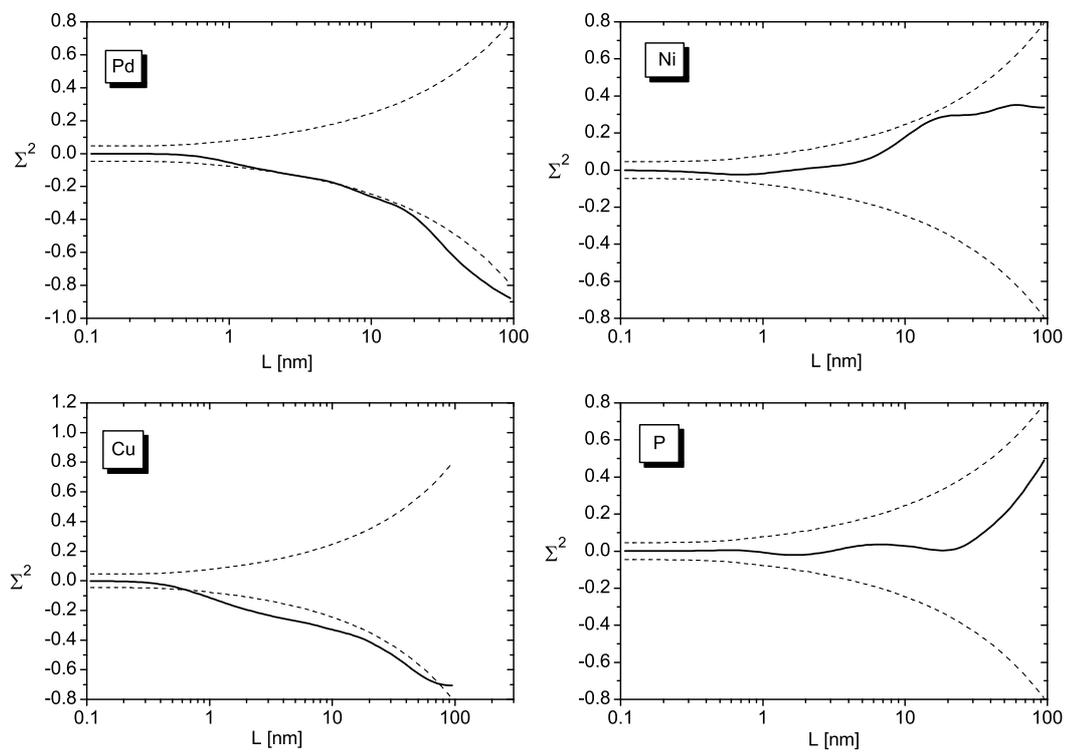
Schließlich wurde auch die WDF-Analyse der 3DAP-Daten (siehe Abschnitt 3.4.5) entlang eines quaderförmigen Ausschnitts von  $1.5 \times 1.5 \times 180 \text{ nm}^3$  durchgeführt. Das Ergebnis dieser Analyse ist für die Legierungselemente in Abbildung 4.9 zu erkennen. Zum Vergleich mit der statistischen Verteilung ist die  $2\sigma$ -Grenze als gestrichelte Linie markiert. Die Analyse ergibt deutlich, dass auch hier die relativen Varianzen der 3DAP-Daten für alle Legierungselemente unterhalb der statistischen Abweichung liegen.

Aus den angewendeten statistischen Analysen lässt sich folgern, dass die Verteilung der Legierungselemente in den gemessenen  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Proben im Ausgangszustand keine Inhomogenitäten



**Abbildung 4.8:** Resultat der Autokorrelationsanalyse für Pd-, Cu-, Ni- und P-Komponenten des  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glases im Ausgangszustand

außerhalb der statistischen Schwankungen aufweist. Die Abweichung für Pd lediglich beim  $\chi^2$ -Test hängt möglicherweise von der ungünstig gewählten Blockgröße ab.



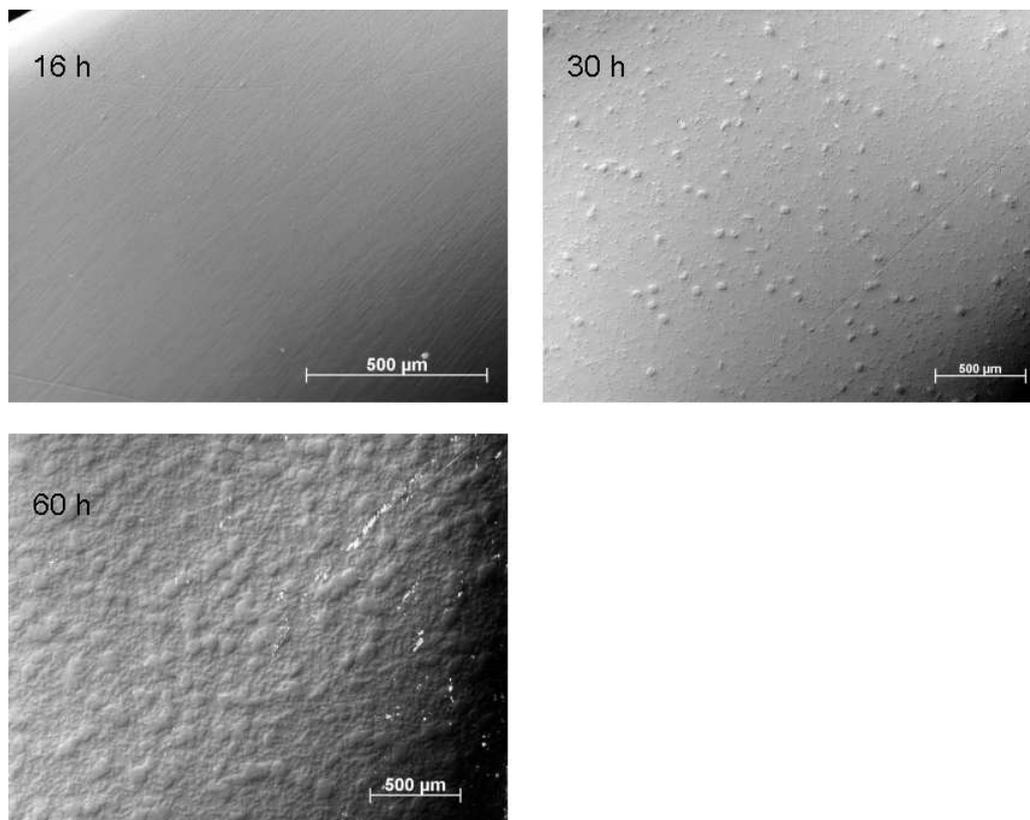
**Abbildung 4.9:** WDF-Analyse der Legierungselemente des  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glases im Ausgangszustand

## 4.2 Kristallisation oberhalb des Glasüberganges

Um das Kristallisationsverhalten und die Stabilität des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglases zu untersuchen, wurden thermische Behandlungen oberhalb des Glasüberganges durchgeführt. Insbesondere wurde eine Reihe von Aufheizexperimenten durchgeführt und die Entmischung im Bereich der unterkühlten Schmelze und deren Einfluss auf die Kristallisation studiert.

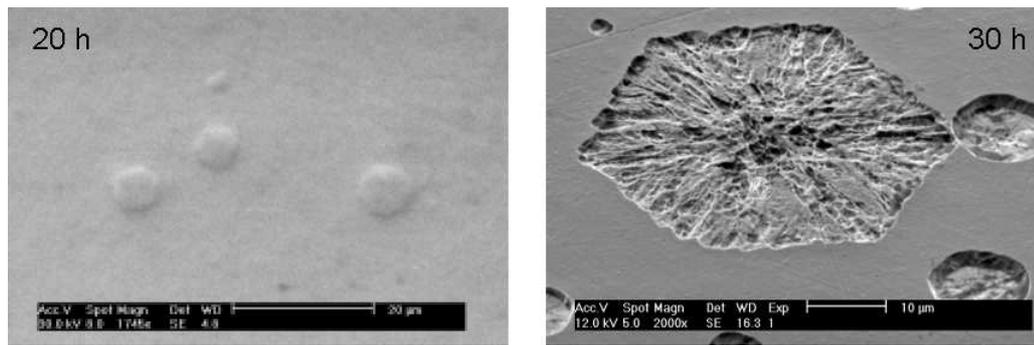
### 4.2.1 Isotherme Wärmebehandlung oberhalb $T_g$ ( $T = 590 \text{ K}$ )

#### Mikroskopische Untersuchungen



**Abbildung 4.10:** Lichtmikroskopische Aufnahmen des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases nach isothermer Wärmebehandlung bei 590 K für 12 h, 30 h und 60 h

Lichtmikroskopische Aufnahmen der polierten Oberfläche von  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Proben nach Wärmebehandlung für 16 h, 30 h und 60 h bei 590 K sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Nach 16 h

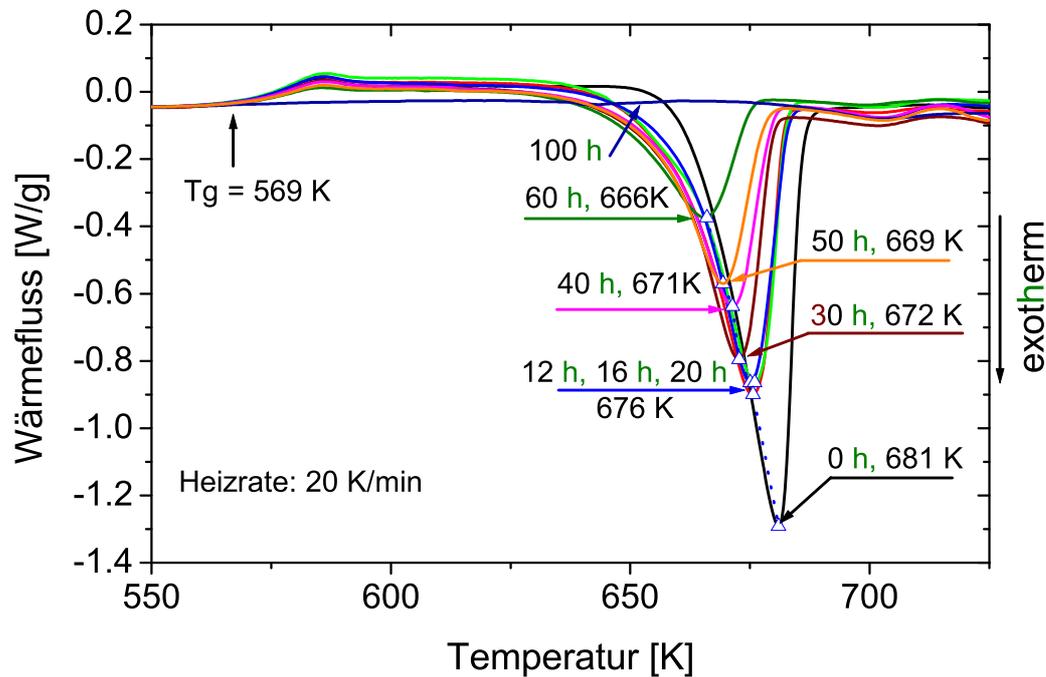


**Abbildung 4.11:** REM-Aufnahmen des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases nach isothermer Wärmebehandlung bei 590 K für 20 h (links) und für 30h (rechts)

Glühdauer sind mit dem LIM noch keine kristallinen Phasen erkennbar. Am Rand der Probe wurden nach der Wärmebehandlung bis zu 20 h mit REM vereinzelte Kristallite gefunden (siehe Abbildung 4.11). Nach 30 h isothermer Wärmebehandlung sind wenige relativ große kristalline Bereiche im LIM deutlich zu sehen. Anhand der REM-Aufnahme in Abbildung 4.11 (rechts) erkennt man eine hexagonale Morphologie der großen kristallinen Bereiche mit ausgeprägter Unterstruktur. Diese bestehen aus einzelnen Lamellen. Mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung nimmt die Kristallisation des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases schnell zu, was aus den LIM-Aufnahmen nach 30 h und 60 h Wärmebehandlungsdauer aus Abbildung 4.10 hervorgeht.

### Kalorimetrische Untersuchungen

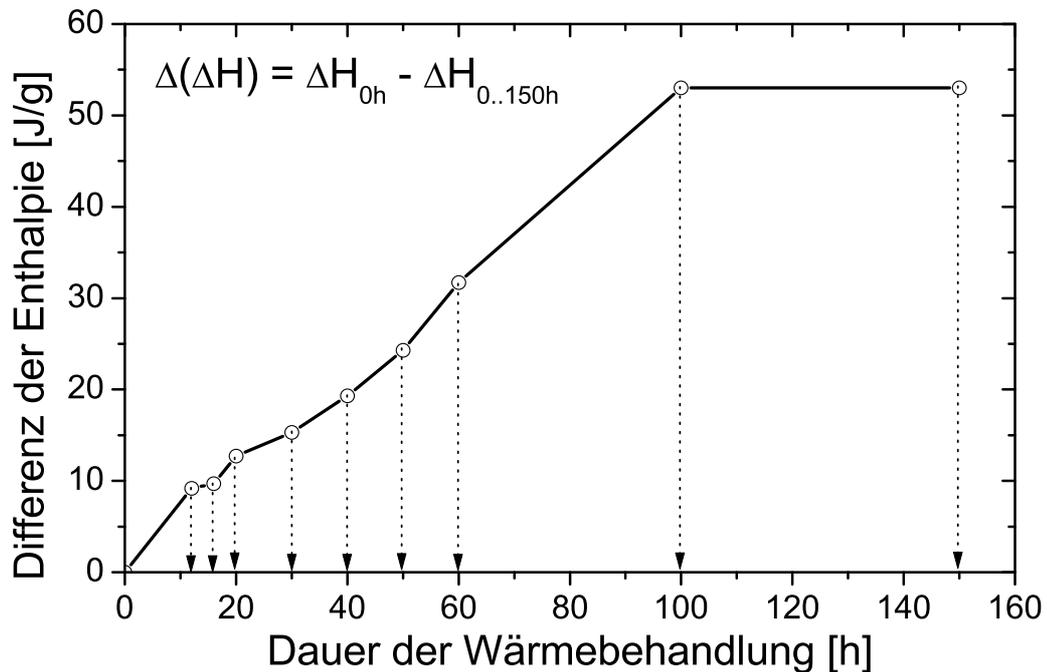
In Abbildung 4.12 sind die DSC-Wärmeflussdiagramme, die mit einer konstanten Heizrate von 20 K/min aufgenommen wurden, für den Ausgangs- sowie den Zustand nach den isothermen Wärmebehandlungen bei 590 K für 12 – 100 h wiedergegeben. Bereits nach 12 h Wärmebehandlung ergeben sich starke Veränderungen des Wärmeflussdiagramms. Aus dem Vergleich mit dem DSC-Verlauf des Ausgangszustandes kann entnommen werden, dass der Wärmeinhalt des ersten Kristallisationspeaks deutlich verringert ist (um ca. 10 J/g). Außerdem ist das Wärmeflussmaximum um 5 K zu kleineren Temperaturen verschoben. Dies deutet auf eine begonnene Kristallisation während der isothermen Wärmebehandlung hin. Zwischen Glühdauern von 12 h und 20 h ist eine Verschiebung des Wärmeflussmaximums nicht erkennbar. Mit weiterer Zunahme der Glühdauer nimmt dann der Wärmeinhalt des Kristallisationspeaks weiter ab, und das Kristallisationsmaximum geht nach der Glühbehandlung



**Abbildung 4.12:** DSC-Wärmeflussdiagramme einer  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Probe im Ausgangszustand sowie nach isothermer Wärmebehandlung bei 590 K für die jeweils angegebene Dauer der Wärmebehandlung. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Maxima der Kristallisationsereignisse.

von 60 h auf 666 K statt 681 K für den Ausgangszustand zurück. Das endotherme Wärmeereignis oberhalb des Glasübergangs nimmt mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung ab. Nach einer Wärmebehandlung von 100 h ist die Kristallisation des Massivglases abgeschlossen. Es sind weder ein Glasübergang noch ein exothermes Kristallisationsereignis zu erkennen.

Die Zeitabhängigkeit der strukturellen Veränderungen während der Wärmebehandlung ist als Differenz zwischen dem Wärmeinhalt des exothermen Kristallisationsereignisses für den Ausgangszustand und den Zuständen nach der Wärmebehandlung bei 590 K in Abbildung 4.13 dargestellt. Der Fehler bei der Bestimmung der Wärmeinhalte beträgt ungefähr 5–7 %. Im Rahmen dieser Fehlergrenze wird die Zeitabhängigkeit der strukturellen Veränderungen als linear angenommen (siehe Abbildung 4.13). Möglicherweise könnten die erkennbaren Abweichungen von der Linearität aber auch

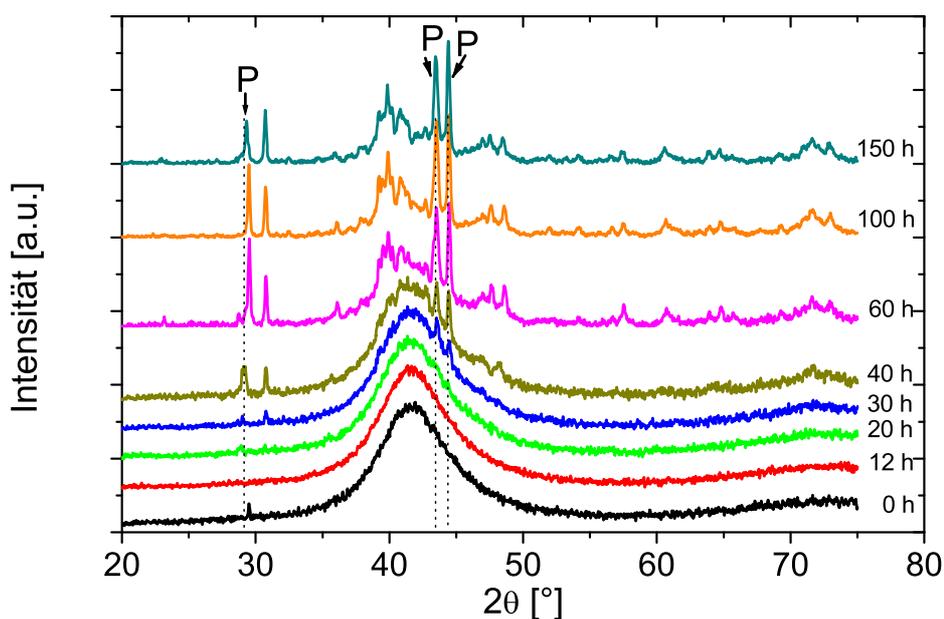


**Abbildung 4.13:** Differenz zwischen dem Wärmeinhalt des ersten Kristallisationsereignisses für den Ausgangszustand und nach isothermer Wärmebehandlung bei 590 K für verschiedene Heizdauern. Die Wärmeinhalte des ersten Kristallisationsereignisses wurden aus den entsprechenden DSC-Wärmeflussdiagrammen gewonnen.

auf unterschiedliche überlappende Prozesse zurückzuführen sein, diese liegen allerdings unterhalb der Fehlergrenze.

### Röntgenuntersuchungen

Abbildung 4.14 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer Probe im Ausgangszustand sowie nach Wärmebehandlung bei 590 K im Bereich oberhalb des Glasüberganges für unterschiedliche Glühzeiten. Bei dem Winkel  $2\theta = 29.4^\circ$  ist im Röntgenbeugungsdiagramm dieser Probe im Ausgangszustand ein kleiner Bragg-Reflex deutlich ausgeprägt. Hierbei handelt es sich um ein Artefakt, das in den Diffraktogrammen nach der weiteren Wärmebehandlung nicht mehr auftaucht.



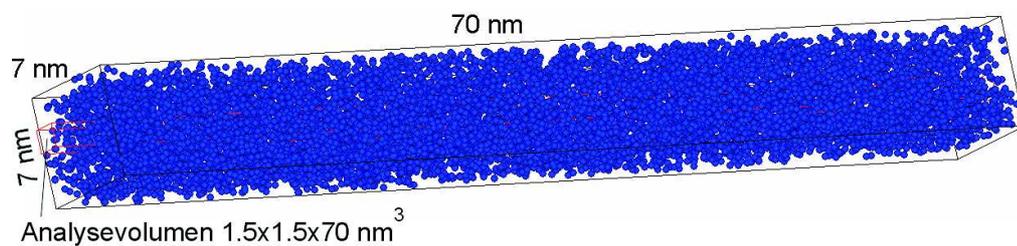
**Abbildung 4.14:** Röntgendiffraktogramme einer Probe nach einer Wärmebehandlung bei 590 K für die jeweils angegebene Dauer der Wärmebehandlung und im Ausgangszustand. Die entsprechenden Bragg-Reflexe der kristallinen Phase vom Typ  $Pd_{20}Te_7$  sind mit P markiert.

Bis zu einer Dauer der Wärmebehandlung von 12 h sind keine Veränderungen des Diffraktogramms gegenüber dem Ausgangszustand zu erkennen. Erst nach 20 h Glühdauer ergeben sich kleine Veränderungen des Röntgenbeugungsdiagramms. Bei den Winkeln  $2\theta = 29.3^\circ$ ,  $43.5^\circ$  und  $44.4^\circ$  erscheinen erste Anzeichen für Bragg-Reflexe, die der amorphen Streukurve überlagert sind. Nach einer Wärmebehandlungsdauer von 30 h sind diese Beugungsreflexe deutlicher ausgeprägt. Diese können einer Phase des Typs  $Pd_{20}Te_7$  (im Weiteren als Phase P bezeichnet) zugeordnet werden, wie im folgenden mittels HRTEM nachgewiesen und untersucht wurde (siehe Abschnitt „Elektronenmikroskopische Untersuchungen“). Im Diffraktogramm nach 40 h Wärmebehandlung sind die Bragg-Reflexe der Phase P deutlich größer als in dem nach 30 h Glühdauer. Dies entspricht einem starken Wachstum des Volumenanteils dieser Phase mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung. Nach einer Wärmebehandlungsdauer von 60 h sind im Röntgenbeugungsdiagramm viele neue Beugungsreflexe zu sehen. Bei weiterer Wärmebehandlung bis zu 100 h nehmen die Intensitäten der Beugungsreflexe stark zu. Nach 100 h Glühdauer ist das Material vollständig kristallin. Nach 150 h sind Ab- und Zunahmen

der Intensitäten von Bragg-Reflexen der Phase P und eine Verschiebung der Reflexlagen zu erkennen, die auf eine Veränderung der Phase P hindeuten, z.B. Änderungen der Gitterkonstanten durch leichte Veränderungen der Zusammensetzung.

### Atomsondenuntersuchungen

Das Material mit den Glühzeiten 12 h und 20 h bei 590 K wurde weiter mit Hilfe der 3DAP analysiert.

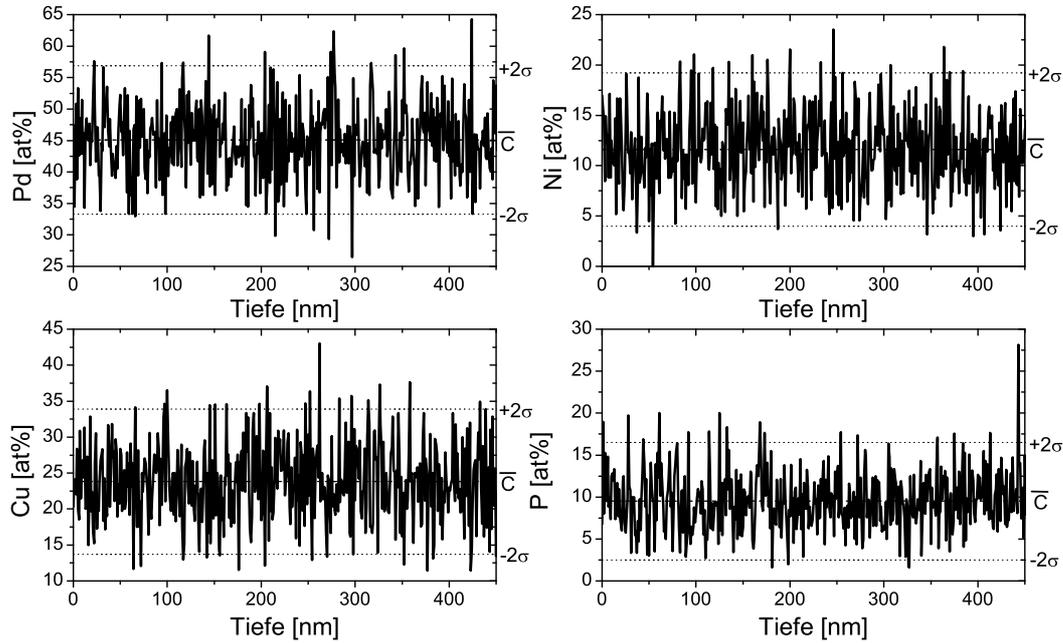


**Abbildung 4.15:** Dreidimensionale Rekonstruktion der Atomlagen von Ni in einem Volumen von  $8 \times 8 \times 20 \text{ nm}^3$  einer bei 590 K für 12 h wärmebehandelten  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasprobe. Analysevolumen  $1.5 \times 1.5 \times 500 \text{ nm}^3$

**12 h bei 590 K :** Ein Ausschnitt aus der Volumenrekonstruktion einer 3DAP-Messung an einer Probe ist in der Abbildung 4.15 dargestellt. Man erkennt keine Inhomogenität im rekonstruierten Volumen.

Die entsprechenden Konzentrationstiefenprofile, welche aus dem in Abbildung 4.15 eingezeichneten 500 nm langen Analysevolumen gewonnen wurden, sind in Abbildung 4.16 gezeigt. Die gepunkteten Linien markieren die doppelte Standardabweichung ( $\pm 2\sigma$ ). Diese Konzentrationsprofile weisen eine regellose Konzentrationsverteilung der Legierungselemente auf, obwohl einige Werte sowohl unterhalb als auch oberhalb der  $2\sigma$ -Grenze liegen. Gegenüber dem Konzentrationsverlauf im Ausgangszustand kann man erkennen, dass hier die Konzentrationswerte häufiger oberhalb der  $2\sigma$ -Grenze schwanken (siehe zum Vergleich Abbildung 4.6).

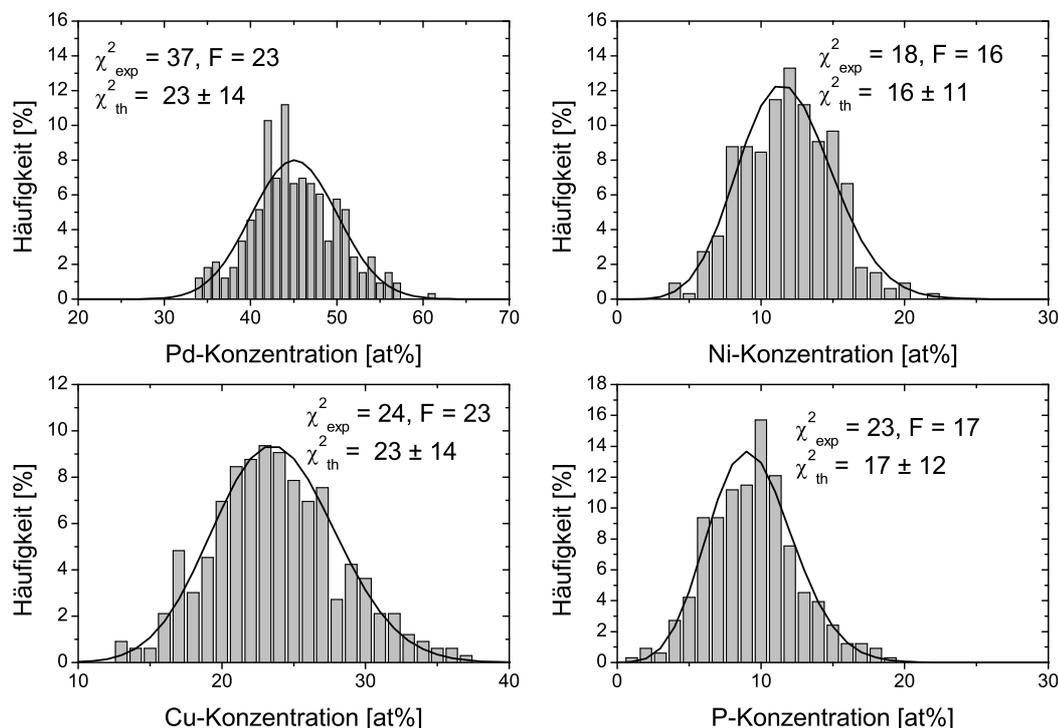
Um zu prüfen, ob dies bereits signifikante Anzeichen für Inhomogenitäten im Material sind, werden die Elementverteilungen im gemessenen Volumen mit Hilfe statistischer Analyseverfahren, wie das



**Abbildung 4.16:** Konzentrationstiefenprofile der Legierungselemente für ein Analysevolumen von  $1.5 \times 1.5 \times 500 \text{ nm}^3$  (siehe Abbildung 4.15) nach der Wärmebehandlung einer  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasprobe bei  $590 \text{ K}$  für  $12 \text{ h}$

Konzentrationshäufigkeitshistogramm, die Autokorrelationsanalyse und WDF-Analyse auf Homogenität untersucht (siehe Abschnitt 3.4.5).

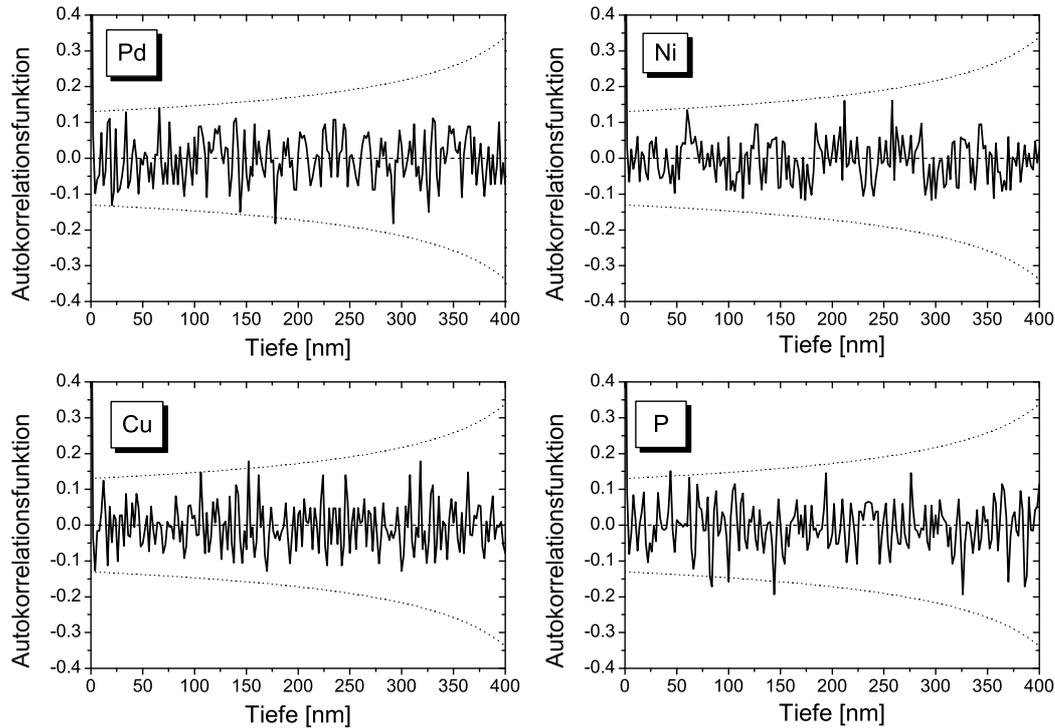
Abbildung 4.17 zeigt das Ergebnis des  $\chi^2$ -Tests für ein Analysevolumen  $1.5 \times 1.5 \times 500 \text{ nm}^3$  in der Mitte des Messvolumens. Bei allen Legierungselementen außer Pd liegen die berechneten  $\chi_{exp}^2$  Werte mit einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 95 % unterhalb des kritischen  $\chi_{th}^2$  Wertes. Der  $\chi^2$ -Test für die Pd-Verteilung ergab eine Prüfgröße von  $\chi_{exp}^2 = 37$  bei 23 Freiheitsgraden. Die  $2\sigma$ -Grenze liegt hier bei  $\chi_{th}^2 = 23 \pm 14$ . Für die Cu-Atome ist der gemessene  $\chi^2$ -Wert  $\chi_{exp}^2 = 24$  bei 23 Freiheitsgraden signifikant kleiner als der theoretische Wert  $\chi_{th}^2 = 23 \pm 14$  der passenden Binomialverteilung. Für Ni-Atome liefert der  $\chi^2$ -Test einen Wert von 18 für  $\chi_{exp}^2$  bei 16 Freiheitsgraden (verglichen mit  $\chi_{th}^2 = 16 \pm 11$ ). Für P-Atome ist der gemessene  $\chi^2$ -Wert  $\chi_{exp}^2 = 23$  bei 17 Freiheitsgraden signifikant kleiner als der theoretische Wert  $\chi_{th}^2 = 17 \pm 12$ . Aus dem  $\chi^2$ -Test lässt sich keine inhomogene Verteilung der Legierungselemente ableiten. Die Autokorrelationsfunktionen sind in Abbildung 4.18 dargestellt.



**Abbildung 4.17:** Häufigkeitsverteilung der Konzentrationen für ein Analysevolumen von  $1.5 \times 1.5 \times 500 \text{ nm}^3$  (siehe Abbildung 4.15) nach der Wärmebehandlung einer  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasprobe bei 590 K für 12 h

Die gepunkteten Linien markieren die  $2\sigma$ -Grenze. Die Autokorrelationskoeffizienten liegen innerhalb der doppelten Standardabweichung. Der Autokorrelationsanalyse kann entnommen werden, dass die Autokorrelationsfunktionen aller Legierungselemente bei unterschiedlich gewählten Analysevolumen keine Zeichen von ausgeprägten Minima innerhalb der doppelten Standardabweichung aufweisen.

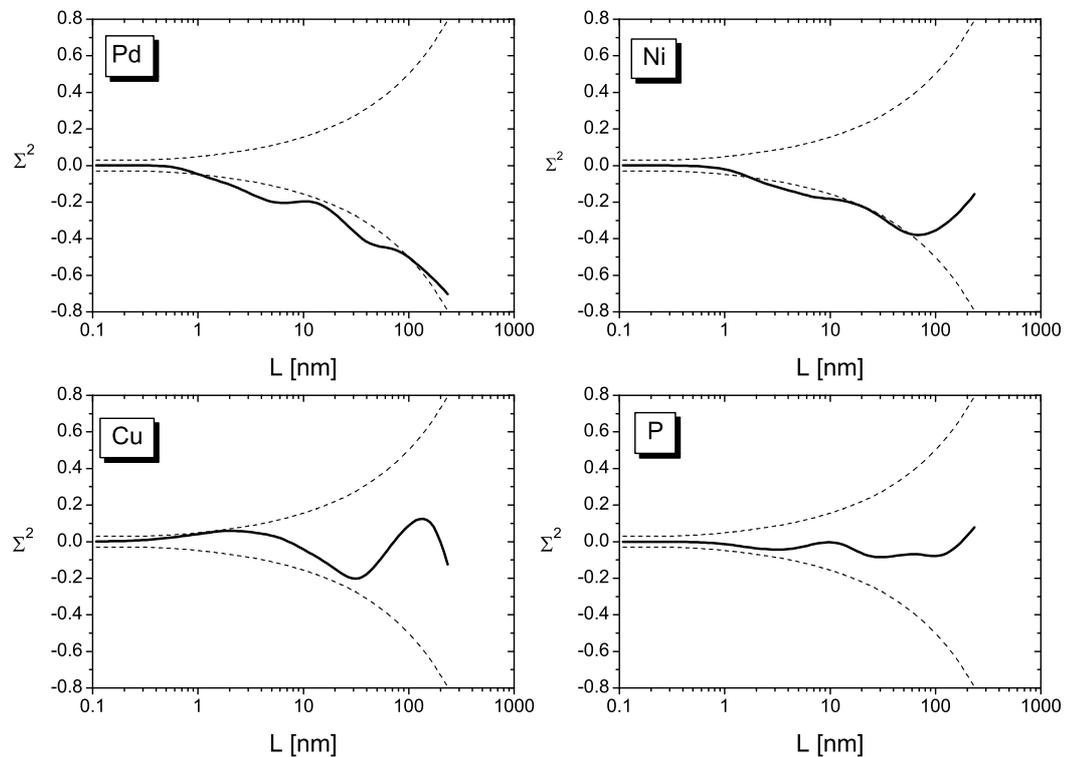
Die WDF-Analyse der 3DAP-Daten bietet die Möglichkeit eine verlässliche Aussage über die Fluktuationen der Legierungselemente zu machen (siehe Abschnitt 3.4.5). Abbildung 4.19 stellt das Resultat einer solchen Analyse innerhalb eines quaderförmigen Volumens von  $1.5 \times 1.5 \times 500 \text{ nm}^3$  dar. Die Verläufe der relativen Varianz  $\Sigma^2(L)$  entsprechen einer statistisch zufälligen Verteilung der Legierungselemente. Eine Abweichung von der statistischen Verteilung wurde in keinem Fall gefunden.



**Abbildung 4.18:** Autokorrelationsfunktionen der Legierungselemente für ein Analysevolumen von  $1.5 \times 1.5 \times 500 \text{ nm}^3$  (siehe Abbildung 4.15) nach der Wärmebehandlung einer  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasprobe bei 590 K für 12 h

**20h bei 590 K :** Bei weiterer Erhöhung der Wärmebehandlungsdauer auf 20 h wurden zum ersten Mal Pd-reiche sowie Ni-arme Gebiete von 30 nm Länge mit Hilfe der 3DAP beobachtet. Abbildung 4.20 zeigt dies deutlich in der dreidimensionalen Rekonstruktion der Ni-Atome in einem Messvolumen von  $9 \times 9 \times 65 \text{ nm}^3$ . In dieser Abbildung sind die Isokonzentrationsflächen für 10 at.% Ni zur besseren Unterscheidbarkeit der entmischten Gebiete eingezeichnet.

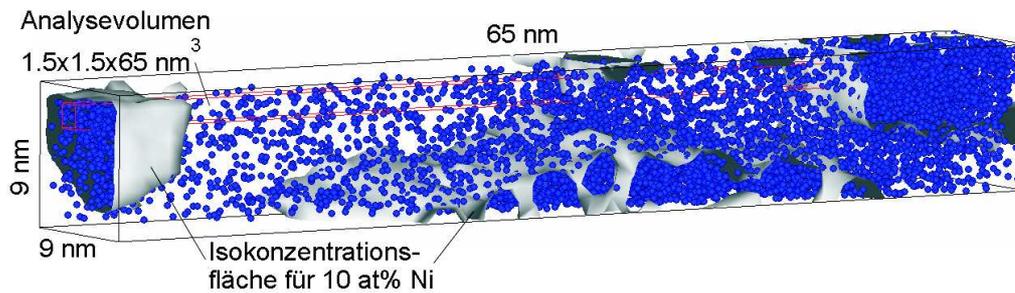
Lokale Konzentrationsschwankungen auch bei den restlichen Legierungselementen erkennt man deutlich in den entsprechenden Konzentrationstiefenprofilen (siehe Abbildung 4.21), die aus dem in Abbildung 4.20 markierten quaderförmigen Analysevolumen von  $1.5 \times 1.5 \times 65 \text{ nm}^3$  gewonnen wurden. In bestimmten Bereichen weichen die Mittelwerte deutlich von der nominellen Konzentration der jeweiligen Elemente ab (siehe Abbildung 4.21), wobei die Abweichungen deutlich größer als die  $2\sigma$ -Grenzen sind.



**Abbildung 4.19:** WDF-Analyse der Legierungselemente für ein Analysevolumen von  $1.5 \times 1.5 \times 500 \text{ nm}^3$  (siehe Abbildung 4.15) nach der Wärmebehandlung einer  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasprobe bei 590 K für 12 h

Aus den zugehörigen Konzentrationstiefenprofilen erkennt man, dass im Ni-reichen Gebiet ( $17.6 \pm 13.9 \text{ at.}\%$ ) der Pd-Gehalt von  $44.5 \pm 11.6 \text{ at.}\%$  im Ausgangszustand auf  $38.4 \pm 17.8 \text{ at.}\%$  und der Cu-Gehalt von vorher  $25.9 \pm 10.2 \text{ at.}\%$  auf  $19.1 \pm 14.4 \text{ at.}\%$  sinken. Die lokale P-Konzentration beträgt hier  $14.7 \pm 12.9 \text{ at.}\%$ . In dem Ni-armen Gebiet ( $1.6 \pm 2 \text{ at.}\%$ ) steigen der Pd-Gehalt bis auf  $52.4 \pm 17 \text{ at.}\%$  und der Cu-Gehalt bis auf  $28.7 \pm 16 \text{ at.}\%$ . Im Vergleich zu dem Ni-reichen Gebiet nimmt hier die lokale P-Konzentration um  $6.6 \text{ at.}\%$  ab. Die mittlere Zusammensetzung der Ni-reichen und Ni-armen Bereiche sowie die Zusammensetzung des Glases im Ausgangszustand sind in der Tabelle 4.3 aufgelistet.

Aus den Konzentrationstiefenprofilen der Legierungselemente kann entnommen werden, dass die Pd- und Cu-Konzentrationen mit den Konzentrationen von Ni und P antikorreliert sind. Die Untersuchun-

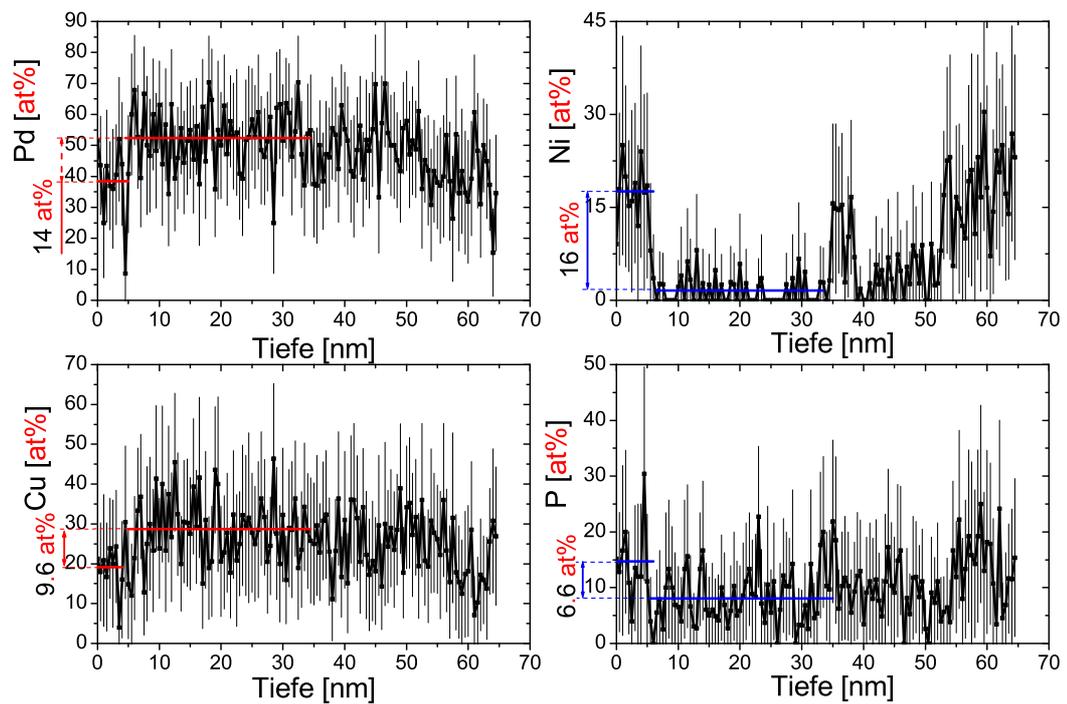


**Abbildung 4.20:** Dreidimensionale Rekonstruktion der Atomlagen von Ni in einem Volumen von  $9 \times 9 \times 65 \text{ nm}^3$  einer bei  $590 \text{ K}$  für  $20 \text{ h}$  wärmebehandelten  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasprobe. Zur besseren Unterscheidbarkeit der entmischten Gebiete sind die Isokonzentrationsflächen für  $10 \text{ at.}\%$  Ni eingezeichnet.

**Tabelle 4.3:** Zusammensetzung der entmischten Bereiche des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases (in at.%) nach der Wärmebehandlung bei  $590\text{K}$  für  $20\text{h}$

	Pd	Cu	Ni	P
mit 3DAP gemessene Zusammensetzung im Ausgangszustand	44.1	27.7	11.3	16.8
Ni-reiche Bereiche	41.9	23.9	15.9	18.4
Ni-arme Bereiche	51.0	30.0	1.9	17.1

gen zeigen, dass das Material nach  $20 \text{ h}$  Wärmebehandlung noch amorph, aber weitgehend stark entmischt ist.

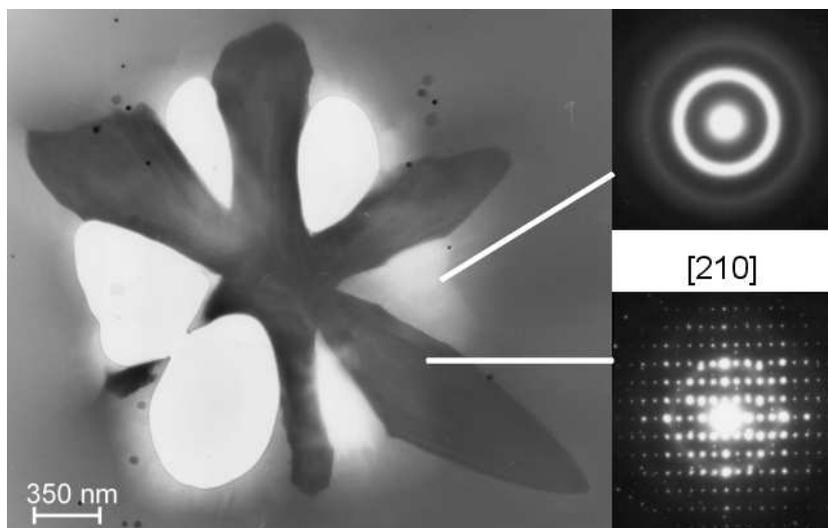


**Abbildung 4.21:** Konzentrationstiefenprofile der Legierungselemente für ein Analysevolumen von  $1.5 \times 1.5 \times 65 \text{ nm}^3$  (siehe Abbildung 4.20) nach der Wärmebehandlung einer  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasprobe bei 590 K für 20 h. Die Fehlerbalken (dünne schwarze Linien) wurden für jeden Konzentrationswert berechnen.

**Tabelle 4.4:** Zusammensetzung des Primärkristallits und der umgebenden amorphen Entmischungszone der beiden Phasen (in at.%) nach Wärmebehandlung einer  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glasprobe bei 590 K für 30 h

Phase	Pd	Cu	Ni	P
Seesternförmige kristalline Phase (P)	30.0	12.0	31.0	27.0
Amorpher Bereich zwischen den kristallinen Ästen	60.0	27.0	7.0	6.0

### Elektronenmikroskopische Untersuchungen



**Abbildung 4.22:** Hellfeldaufnahme eines Primärkristalls (P)  $Pd_{30}Cu_{12}Ni_{31}P_{27}$  in einer bei 590 K für 30 h wärmebehandelten  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glasprobe und die zugehörigen Beugungsaufnahmen des Kristalls ([210] Zonenachse) und der amorphen Matrix  $Pd_{60}Cu_{27}Ni_7P_6$

**30 h bei 590 K :** Die Bildung weiterer Phasen wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie der bei 590 K für 30 h wärmebehandelten Proben beobachtet. Die Kristallisation des  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glasses beginnt mit der Bildung einer seesternförmigen primären Phase. Derartige Kristallite waren allerdings schwer zu finden, d.h. ihr Volumenanteil ist sehr gering. Die Hellfeldaufnahme in Abbildung 4.22 zeigt einen solchen Kristall, eingebettet in die amorphe Matrix. Die Kristallitgröße beträgt etwa  $3.8 \mu m$ .

Die zugehörigen Beugungsmuster charakterisieren die kristalline Phase und die amorphe Matrix (siehe Abbildung 4.22). Das Beugungsmuster des Kristalls wurde mit der [210] Zonenachse aufgenom-

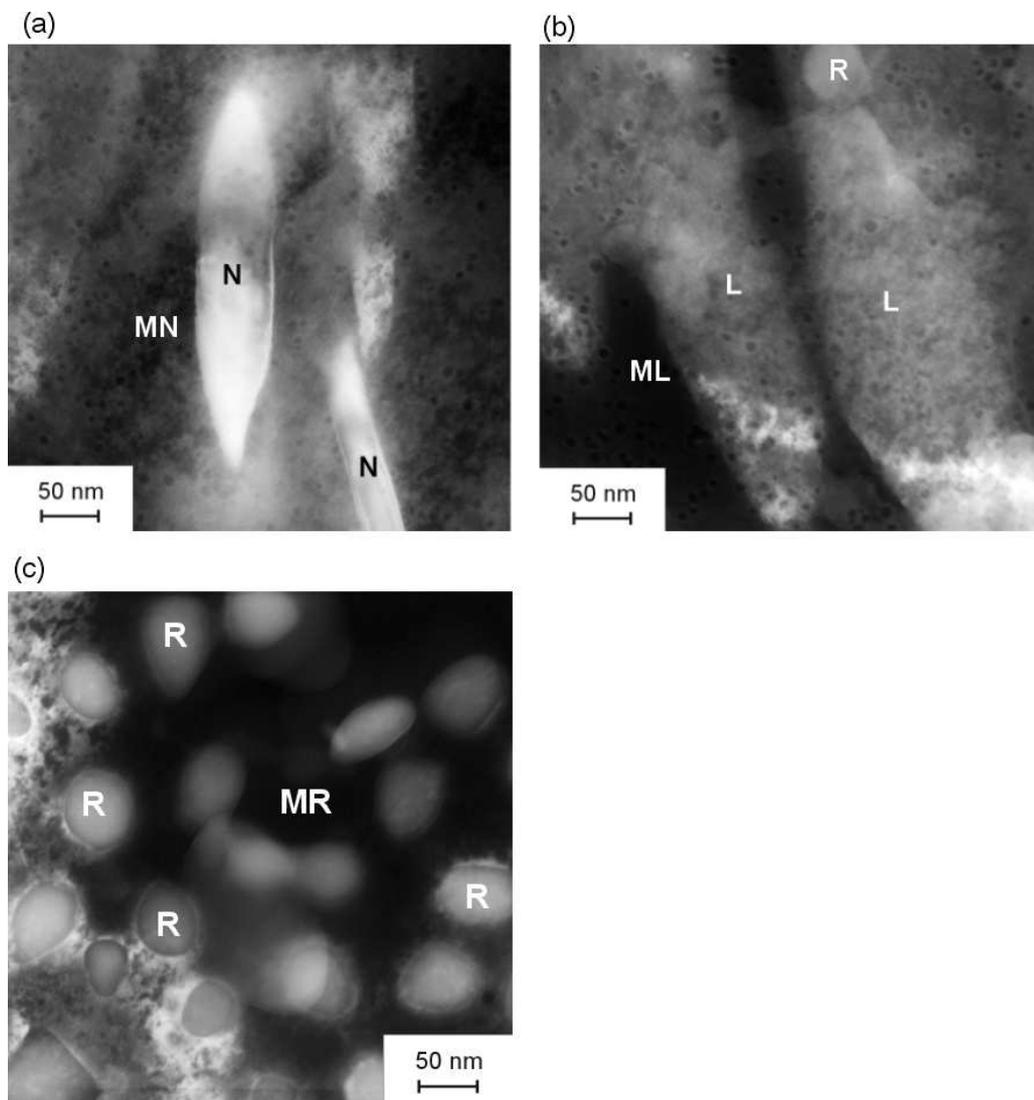
**Tabelle 4.5:** Zusammensetzung (in at.%) der verschiedenen Phasen des vollständig kristallisierten  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glases nach der Wärmebehandlung bei 590 K für 150 h

Nr	Phase	Pd	Cu	Ni	P
1	Nadelartige Kristalle (N)	66.0	17.0	5.0	12.0
2	Umgebung der nadelartigen Kristalle (MN)	50.0	25.0	9.0	16.0
3	Runde Ausscheidung (R)	45.0	17.0	20.0	18.0
4	Matrix ( $MR_1$ ) zwischen den runden Ausscheidungen R	63.0	23.0	7.0	7.0
5	Dunkle Kristalle ( $MR_2$ ) von den runden Ausscheidungen R weiter entfernt	56.0	25.0	8.0	11.0
6	Lamellenartige Kristallite (L)	42.0	27.0	11.0	20.0
7	Pd-reiche Phase (ohne Abbildung)	65.0	8.0	2.0	25.0

men. Aus den SAED-Untersuchung ergeben sich die gleichen Gitterabstände, die den mit P bezeichneten Bragg-Reflexen im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 4.14 entsprechen. Aus der Symmetrie der Beugungsmuster unter verschiedenen Kippwinkeln stellt man fest, dass der Kristallit zum rhomboedrischen, raumzentrierten Gittersystem gehört. Die Gitterkonstanten sind  $a = b = 1.91$  nm,  $c = 1.87$  nm. Der Strukturtyp dieser kristallinen Phase ist  $Pd_{20}Te_7$ . Das Beugungsbild zwischen den Kristallarmen weist die breiten, diffusen Ringe auf, die für den amorphen Zustand charakteristisch sind.

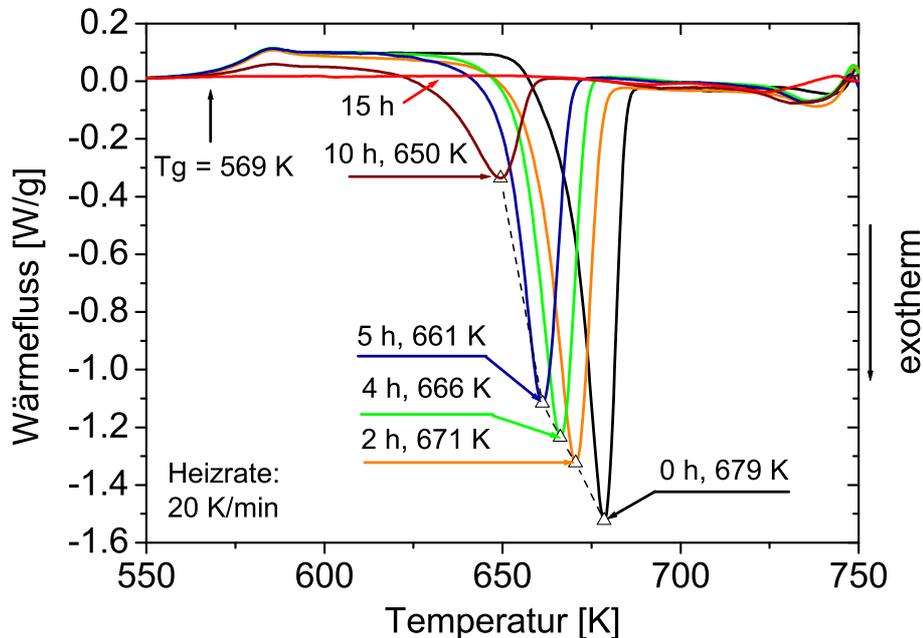
Die Zusammensetzung der beiden Phasen wurde mit der EDX-Analyse am TEM gemessen (siehe Tabelle 4.4). Die Zusammensetzung des Primärkristalls entspricht  $Pd_{30}Cu_{12}Ni_{31}P_{27}$ . Hieraus ergibt sich, dass die Kristallite an Ni und P angereichert und an Pd und Cu verarmt sind. Man erkennt auch den deutlichen Unterschied der Zusammensetzung des amorphen Bereichs zwischen den Kristallarmen im Vergleich zur Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Die mittlere Zusammensetzung des amorphen Bereichs entspricht  $Pd_{60}Cu_{27}Ni_7P_6$ . Das deutet darauf hin, dass die Kristallisation mit einer weiteren Entmischung verbunden ist, die weitgehend in der gleichen Richtung wie die in Abschnitt „Atomsondeuntersuchungen“ beschriebene Entmischung des amorphen Materials verläuft.

**150 h bei 590 K :** Um die Struktur und die Zusammensetzung der Phasen im vollständig kristallisierten Zustand mit dem TEM zu analysieren, wurden die Proben bei 590 K für 150 h wärmebehandelt. In Abbildung 4.23 sind typische Gefügebilder einer  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasprobe für diese Wärmebehandlung dargestellt. Diese weisen eine sehr komplizierte Mikrostruktur auf, die aus mehreren Phasen besteht. In den TEM-Hellfeldaufnahmen unterscheidet man helle nadelförmige Pd-reiche Kristalle (N), die zum Teil eine Länge bis zu  $40\ \mu\text{m}$  aufweisen, in einer dunkleren Pd-reichen Umgebung (MN) und graue lamellenartige kristalline Strukturen (L) mit einer Zusammensetzung, die  $\text{Pd}_{42}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{11}\text{P}_{20}$  entspricht. Zwischen den lamellenartigen Strukturen liegen dunklere Gebiete (ML). Deutlich erkennt man runde Pd- und Ni-reiche Ausscheidungen (R) von bis zu 60 nm Größe, die in eine dunkle Matrix (MR) eingebettet sind. Aus der EDX-Analyse wurden deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Matrix MR bezüglich der Entfernung von den runden Ausscheidungen R festgestellt (siehe Tabelle 4.5). Am Rand der Probe (heller Bereich in Abbildung 4.23c) wurden Pd-reiche Ausscheidungen (hier keine Abbildung) mit einer Zusammensetzung,  $\text{Pd}_{65}\text{Cu}_8\text{Ni}_2\text{P}_{25}$  entsprechend, gefunden ( $\cong \text{Pd}_3\text{P}$ ). Schwarze Punkte auf der Oberfläche könnten durch das Elektrolyt beim Elektropolieren entstanden sein (siehe TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.23(a, b)). Die Zusammensetzungen der verschiedenen kristallinen Phasen wurden mit EDX-Analysen ermittelt und sind in der Tabelle 4.5 aufgelistet. Die Zusammensetzung der kristallinen Phase  $\text{MR}_1 \text{Pd}_{63}\text{Cu}_{23}\text{Ni}_7\text{P}_7$  entspricht, bis auf eine kleine Abweichung in Pd und Cu, der amorphen Phase  $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_7\text{P}_7$  zwischen den Kristallästen einer Probe nach 30 h bei 590 K Wärmebehandlung.



**Abbildung 4.23:** TEM-Hellfeldaufnahmen einer vollständig kristallisierten  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glasprobe nach der Wärmebehandlung bei 590 K für 150 h. Die Zusammensetzungen der in Hellfeldaufnahmen markierten Phasen sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

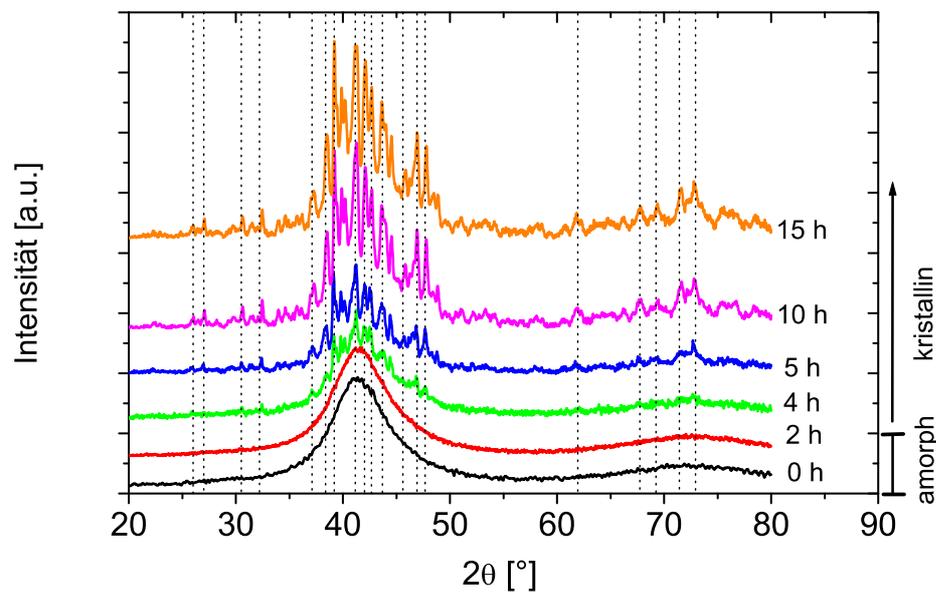
#### 4.2.2 Isotherme Wärmebehandlung oberhalb $T_g$ ( $T = 600$ K)



**Abbildung 4.24:** DSC-Wärmeflussdiagramme einer  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glasprobe im Ausgangszustand sowie nach isothermer Wärmebehandlung bei  $600$  K für die jeweils angegebene Dauer. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Maxima der Kristallisationsereignisse.

Die DSC-Wärmeflussdiagramme einer Probe im Ausgangszustand sowie nach isothermen Wärmebehandlungen bei  $600$  K für 2 - 15 h sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Alle DSC-Thermogramme wurden mit einer konstanten Heizrate von  $20$  K/min aufgenommen.

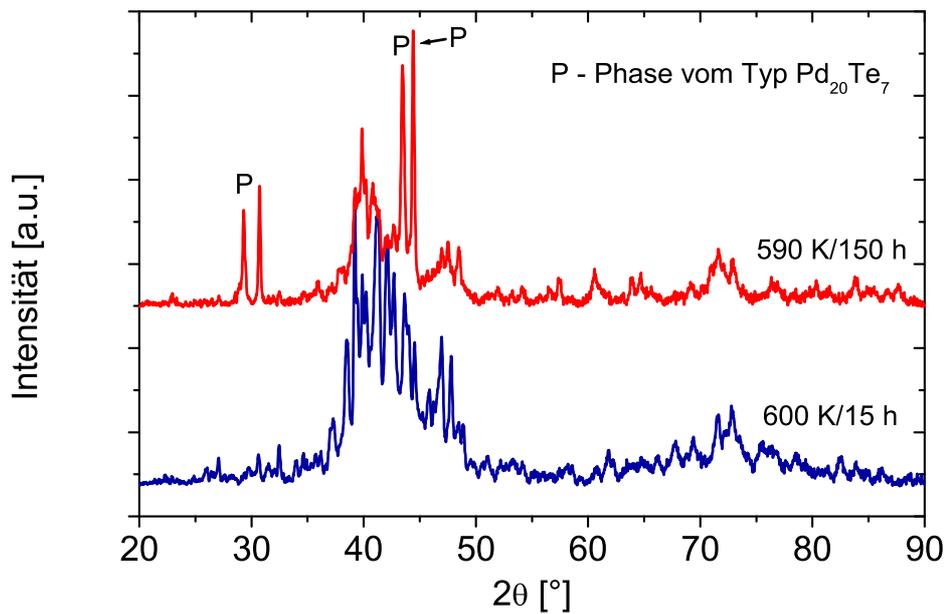
Bereits nach einer kürzeren Wärmebehandlung von 2 h ergeben sich erste Veränderungen im DSC-Thermogramm. Aus dem Vergleich mit dem DSC-Wärmeflussdiagramm des Ausgangszustandes kann entnommen werden, dass der Wärmeinhalt des Kristallisationsereignisses bereits deutlich um  $2.5$  J/g verkleinert ist. Außerdem ist das Wärmeflussmaximum um  $8$  K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung nimmt der Wärmeinhalt des Kristallisationereignisses ständig weiter ab. Nach 10 h Wärmebehandlung liegt das Kristallisationsmaximum schon bei  $649$  K statt  $679$  K im unbehandelten Zustand. Unabhängig von der Wärmebehandlung bleibt die Glasübergangstemperatur konstant. Nach weiterer Wärmebehandlung der  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -



**Abbildung 4.25:** Röntgendiffraktogramme des  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glasses im Ausgangszustand sowie nach Wärmebehandlung bei 600 K für verschiedene Glühzeiten

Proben bis zu 15 h sind sowohl der Glasübergang als auch das erste exotherme Wärmeereignis vollkommen verschwunden. Die Kristallisation dieses Massivglases kann als abgeschlossen betrachtet werden.

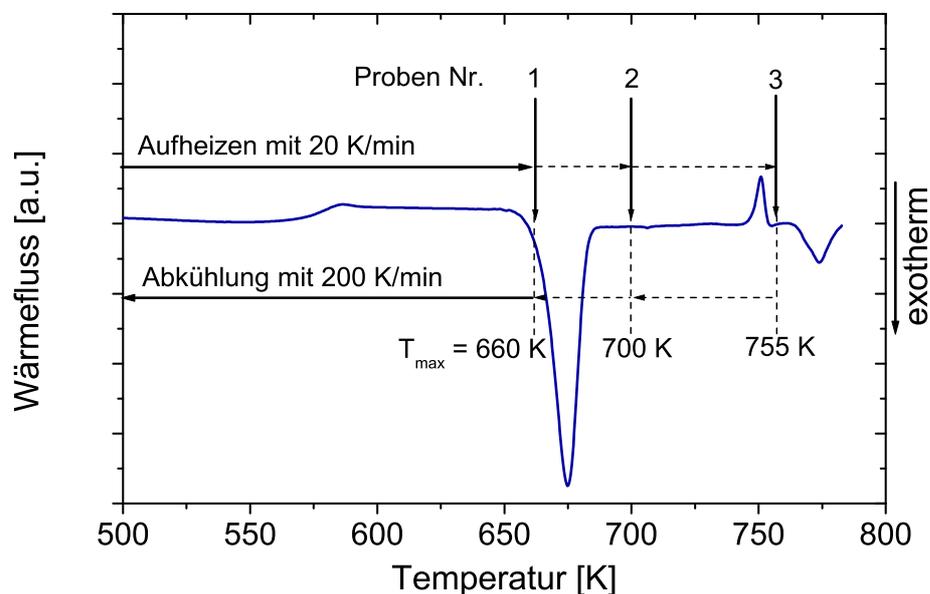
Abbildung 4.25 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer Probe, die bei 600 K unterschiedlich lange wärmebehandelt wurde. Nach 2 h Wärmebehandlungsdauer ist noch keine Veränderungen des amorphen Röntgendiffraktogramms zu erkennen. Bereits nach einer Wärmebehandlung von 4 h zeigen sich erste Beugungsreflexe im Bereich der ersten und zweiten Streumaxima, die auf kristalline Phasen hinweisen. Die Intensität dieser Beugungsreflexe hat nach einer Wärmebehandlung von 5 h stark zugenommen. Im Vergleich zum Röntgenbeugungsdiagramm (5 h) zeigt das Röntgendiffraktogramm nach einer Wärmebehandlung von 10 h ein deutliches Wachstum der Intensität der bereits vorher vorhandenen Bragg-Reflexe sowie Reflexe neuer Phasen. Nach der weiteren Wärmebehandlung dieser Probe (15 h) ergaben sich keine Veränderungen des Röntgenbeugungsdiagramms mehr. Das bedeutet, dass sich keine neuen kristallinen Phasen gebildet haben, und die Kristallisation nach 15 h abgeschlossen ist.



**Abbildung 4.26:** Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme von  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glas nach isothermen Wärmebehandlungen bei 590 K für 150 h und bei 600 K für 15 h. Die Bragg-Reflexe der kristallinen Primärphase vom Typ  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  sind mit P gekennzeichnet.

Das Röntgendiffraktogramm nach der Wärmebehandlung bei 600 K zeigt teilweise ein anderes Röntgenmuster als nach der Wärmebehandlung bei 590 K (siehe Abbildung 4.14). Dieser Unterschied ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Offensichtlich haben sich bei der nur um 10 K höheren Temperatur weitgehend andere kristalline Phasen gebildet. Das zeigt, dass die Kristallisation des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases sehr stark von der Temperatur der Wärmebehandlung abhängig ist.

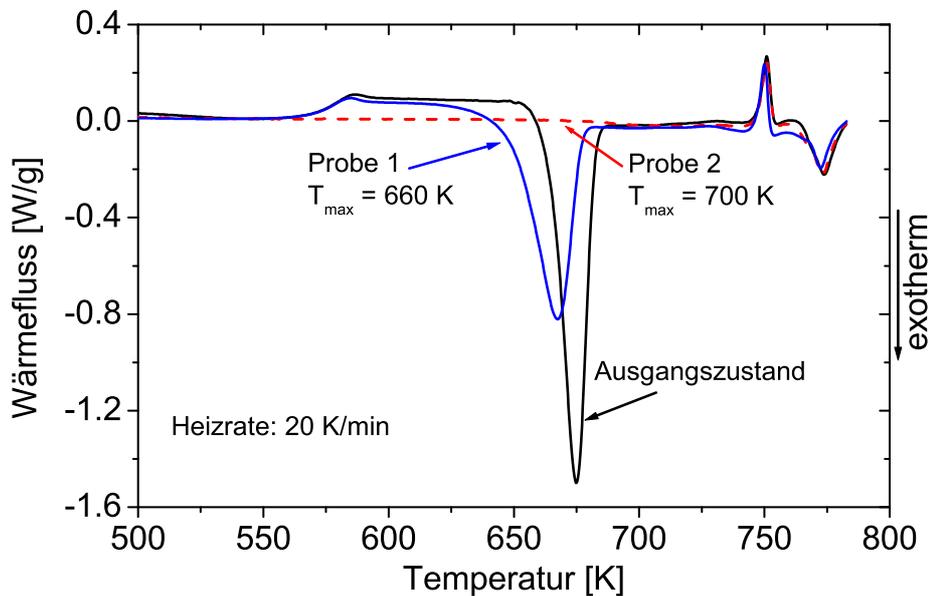
### 4.2.3 Kristallisation während des Aufheizens im Kalorimeter



**Abbildung 4.27:** Aufheizexperimente mit dem  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glas im Wärmeflusskalorimeter (DSC)

**Kalorimetrische Untersuchungen :** Um die verschiedenen Wärmeereignisse der Bildung kristalliner Phasen zuordnen zu können, wurden die Glasproben direkt im Differentialwärmeflusskalorimeter (DSC), wie es im Abschnitt 3.2 beschrieben wurde, wärmebehandelt. Abbildung 4.27 veranschaulicht die Durchführung dieser Experimente: die senkrechten Linien markieren die Maximaltemperatur bis zu der jeweils aufgeheizt wurde. Die durch schnelles Abkühlen eingefrorenen Zustände wurden mittels XRD- sowie TEM-Analyse untersucht. Außerdem wurden derartige Proben auch nochmals mit DSC analysiert. Auch diese DSC-Messungen wurden mit einer konstanten Heizrate von 20 K/min durchgeführt. Abbildung 4.28 zeigt die entsprechenden Wärmeflussdiagramme der vorher bis zu 660 K und bis zu 700 K aufgeheizten Proben im Vergleich zum Ausgangszustand.

Bereits nach Aufheizen einer amorphen Probe bis zu 660 K (Beginn der Kristallisation) ergeben sich starke Veränderungen im DSC-Wärmeflussdiagramm. Aus dem Vergleich mit demjenigen des Ausgangszustandes kann man erkennen, dass nach Wärmebehandlung der Wärmeinhalt des Kristallisationsereignisses sehr deutlich (um ca. 6.5 W/g) verkleinert ist, und das Wärmeflussmaximum



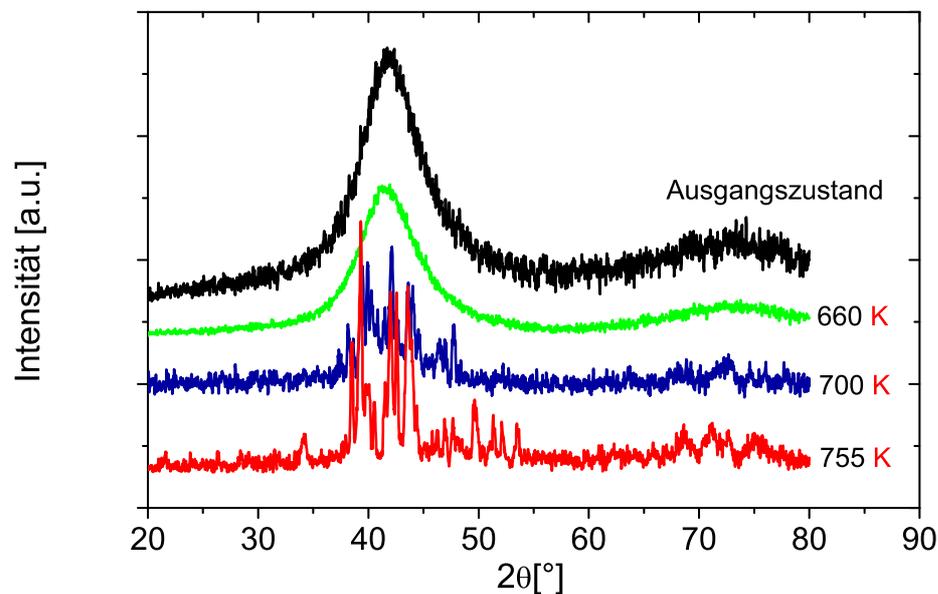
**Abbildung 4.28:** Wärmeflussdiagramme des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasses nach vorangehendem Aufheizen im Wärmeflusskalorimeter bis zu den angegebenen Temperaturen

des Kristallisationspeaks zu kleineren Temperaturen um 8 K verschoben ist. Nach Aufheizen bis zu 700 K verschwinden das exotherme Kristallisationsereignis sowie der Glasübergang, d.h. das Glas ist vollständig kristallisiert.

Nach diesem Aufheizen bleiben die beiden Wärmeereignisse (bei ca. 750 K und ca. 770 K) unverändert. Nach dem Aufheizen bis zur  $T_{max} = 755$  K (Probe 3) ist bei der anschließenden DSC-Analyse (hier nicht abgebildet) das endotherme Wärmeereignis bei ca. 750 K verschwunden. Das exotherme Wärmeereignis bei ca. 770 K wird weiterhin beobachtet.

**Röntgenuntersuchungen :** Abbildung 4.29 gibt die Röntgenbeugungsdiagramme der im Kalorimeter aufgeheizten Proben 1–3 wieder. Jedes Diffraktogramm entspricht einem bestimmten eingefrorenen Zustand der Kristallisation nach dem Aufheizen der Glasprobe bis zu jeweiligen  $T_{max}$ . Zum Vergleich wird in Abbildung 4.29 auch das Röntgendiagramm einer Probe im Ausgangszustand gezeigt.

Im Röntgenbeugungsdiagramm von Probe 1 ( $T_{max} = 660$  K) ist noch keine Veränderungen gegenüber



**Abbildung 4.29:** Röntgendiffraktogramme des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases im Ausgangszustand und nach Aufheizen im Wärmeflusskalorimeter bis zu den jeweils angegebenen Temperaturen sowie nach anschließender rascher Abkühlung

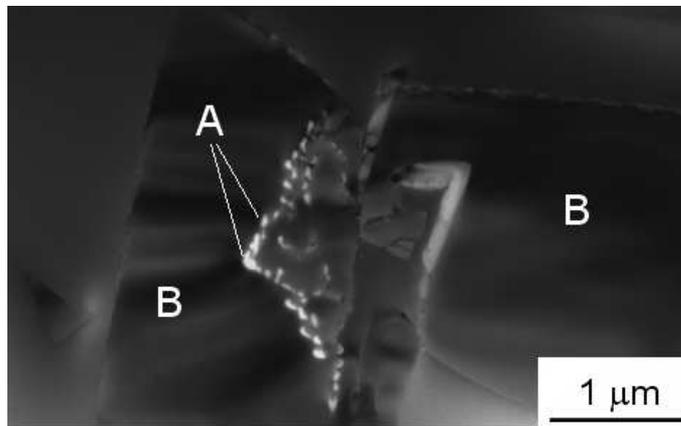
dem Ausgangszustand zu bemerken, obwohl das DSC-Wärmeflussdiagramm bereits auf Umwandlungsprozesse hinweist (siehe Abbildung 4.28). Das Material ist weiterhin röntgenamorph.

Ein Aufheizen einer amorphen Probe bis zu  $T_{max} = 700$  K (Probe 2) führt zur Kristallisation von mehreren Phasen. Bei den Winkeln  $2\theta = 41.3^\circ$  und  $2\theta = 42.5^\circ$  findet man deutlich ausgeprägte Beugungsreflexe. Die zugehörige Phase wird im Weiteren als Phase C bezeichnet. Allerdings können die Beugungsreflexe bisher noch keiner bekannten Phase zugeordnet werden.

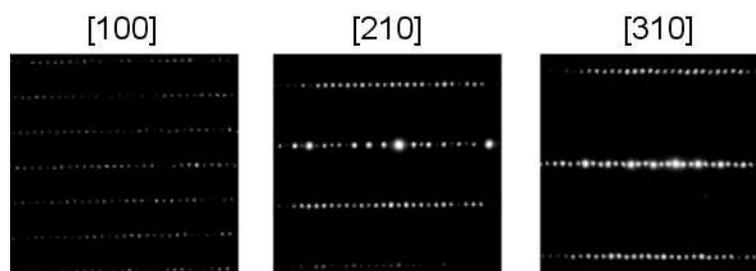
Man erkennt im Röntgendiffraktogramm der Probe 3 ( $T_{max} = 755$  K) ein deutliches Wachstum einzelner Bragg-Reflexe, die bereits nach dem Aufheizen bis zu  $T_{max} = 700$  K vorhanden waren, sowie neu hinzugekommene Beugungsreflexe. Diese neue Reflexe können ebenfalls keiner bisher bekannten Phase zugeordnet werden. Aus der starken Zunahme der Fläche unter den Beugungsreflexen der Phase C kann man entnehmen, dass deren Volumenanteil deutlich zugenommen hat.

Um die während des Aufheizens entstandenen Phasen doch noch zu identifizieren, wurden entspre-

chende Proben mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (HRTEM) sowie der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX) analysiert.



**Abbildung 4.30:** TEM-Hellfeldaufnahme eines kristallinen Bereiches in einer  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glasprobe nach dem Aufheizen im Wärmeflusskalorimeter bis zu 660 K. Die Zusammensetzung der Phasen: A  $Pd_{61}Cu_{19}Ni_4P_{16}$  und B  $Pd_{39}Cu_{30}Ni_{10}P_{21}$ .



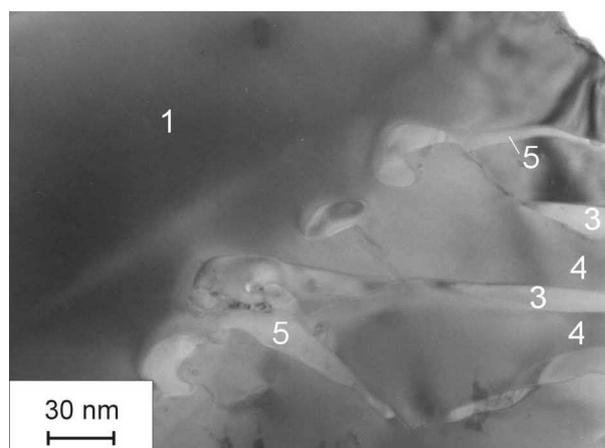
**Abbildung 4.31:** TEM-Beugungsaufnahmen der Zonenachsen  $[100]$ ,  $[210]$  und  $[310]$  des Kristalls B, der Zusammensetzung,  $Pd_{39}Cu_{30}Ni_{10}P_{21}$  entsprechend

**Elektronenmikroskopische Untersuchungen :** Abbildung 4.30 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme einer Probe, die bis auf 660 K mit einer konstanten Heizrate von 20 K/min aufgeheizt wurde. Diese Temperatur entspricht dem Beginn des Kristallisationsereignisses.

Das Gefüge besteht aus amorphen und kristallinen Anteilen. In Abbildung 4.30 erkennt man sehr kleine Ausscheidungen, die hellen mit A markierten Punkte, innerhalb eines Bereiches größerer, unterschiedlich orientierter Kristallite (B). Die mittlere Zusammensetzung der Ausscheidungen A ent-

**Tabelle 4.6:** Zusammensetzung der verschiedenen Gefügebestandteile (in at.%) nach dem Aufheizen des  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glases im Wärmeflusskalorimeter bis zu 660 K

	Pd	Cu	Ni	P
Amorph neben Kristall	41.0	29.0	10.0	20.0
Kristall A	61.0	19.0	4.0	16.0
Kristall B	39.0	30.0	10.0	21.0



**Abbildung 4.32:** TEM-Hellfeldaufnahme eines kristallinen Bereiches in einer  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glasprobe nach dem Aufheizen im Wärmeflusskalorimeter bis zu 700 K. Die Kristalle unterschiedlicher Morphologie und der Zusammensetzung (siehe Tabelle 4.7) sind von 1 bis 5 markiert.

spricht ca.  $Pd_{61}Cu_{19}Ni_4P_{16}$ . Die Teilchengröße ist allerdings wesentlich kleiner als der Elektronenstrahl bei der EDX-Analyse, weshalb bei der Konzentrationsmessung der Teilchen auch noch Anteile der Matrix erfasst werden. Die Kristallite, die als B markiert wurden, haben fast die nominelle Zusammensetzung des Glases. Die Zusammensetzung der nach dem Aufheizen bis zu 660 K entstandenen Phasen ist in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Die zugehörigen Beugungsaufnahmen der [100], [210] und [310] Zonenachsen des Kristalls B sind in Abbildung 4.31 zu sehen. Die Gitterstruktur des Kristalls wurde aus der Symmetrie der verschiedenen Beugungsmuster ermittelt. Die Elementarzelle dieser Phase wurde einer trigonalen raumzentrierten Struktur zugeordnet. Die Gitterparameter sind  $a = 0.678 \text{ nm}$ ,  $c = 8.11 \text{ nm}$ .

Die bis zu 700 K aufgeheizten Proben (oberhalb des Kristallisationsereignisses) zeigen Gefügebestandteile unterschiedlicher Morphologie. Die TEM-Übersichtsaufnahme der Mikrostruktur ist in

**Tabelle 4.7:** Zusammensetzung des  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Glases (in at.%) nach dem Aufheizen im Wärmeflusskalorimeter bis zu 700 K

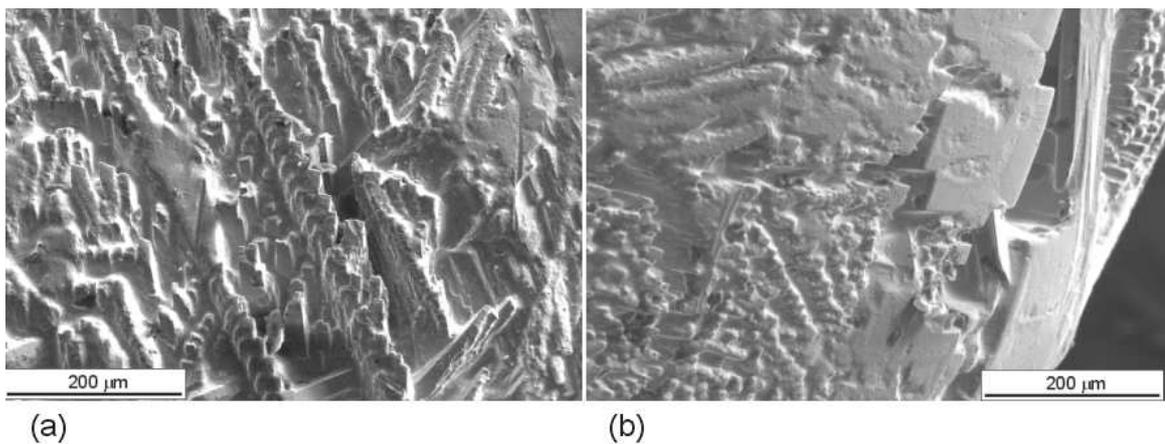
Nr	Phase	Pd	Cu	Ni	P
1	Matrix	54.0	24.0	8.0	14.0
2	Kleine Ausscheidung	46.0	29.0	5.0	20
3	Lamellenartige Kristallite	42.0	22.0	15.0	21.0
4	Matrix zwischen Lamellen	43.0	27.0	10.0	20.0
5	Bandförmige Kristallite	57.0	18.0	6.0	19.0
6	Phase 1	47.0	27.0	10	16.0

Abbildung 4.32 dargestellt. Hier erkennt man eine große Pd-reiche kristalline Matrix (1), helle Ni-reiche lamellenartige Kristallite (3) sowie helle Pd-reiche bandförmige Strukturen (5). Aus der EDX-Analyse dieses Gefüges erkennt man, dass die Zusammensetzung des kristallinen Bereiches (4) zwischen den lamellenartigen Kristallen (3) sich von der Zusammensetzung der Matrix unterscheidet (siehe Tabelle 4.7). Außerdem findet man kleine Ni-arme Ausscheidungen (2) (hier keine Abbildung). Die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen wurde mittels EDX-Analyse im TEM gemessen und ist in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Die Morphologie und die Mikrostruktur der Probe nach dieser Wärmebehandlung ist jener nach isothermer Wärmebehandlung bei 590 K für 150 h sehr ähnlich. Die Matrix 1 nach dieser Wärmebehandlung (siehe Tabelle 4.7) hat eine ähnliche Zusammensetzung wie die Matrix  $MR_2$  der Probe nach isothermer Wärmebehandlung bei 590 K für 150 h (siehe Tabelle 4.5).

### 4.3 Gleichgewichtsphasen der Legierung $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$

Um die Gleichgewichtsphasen der  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Legierung zu ermitteln, wurde diese aufgeschmolzen ( $T_{liq} = 886$  K) und dann sehr langsam bis auf Raumtemperatur abgekühlt (Ofenabkühlung). Es wird angenommen, dass dabei die Gleichgewichtsphasen kristallisieren.

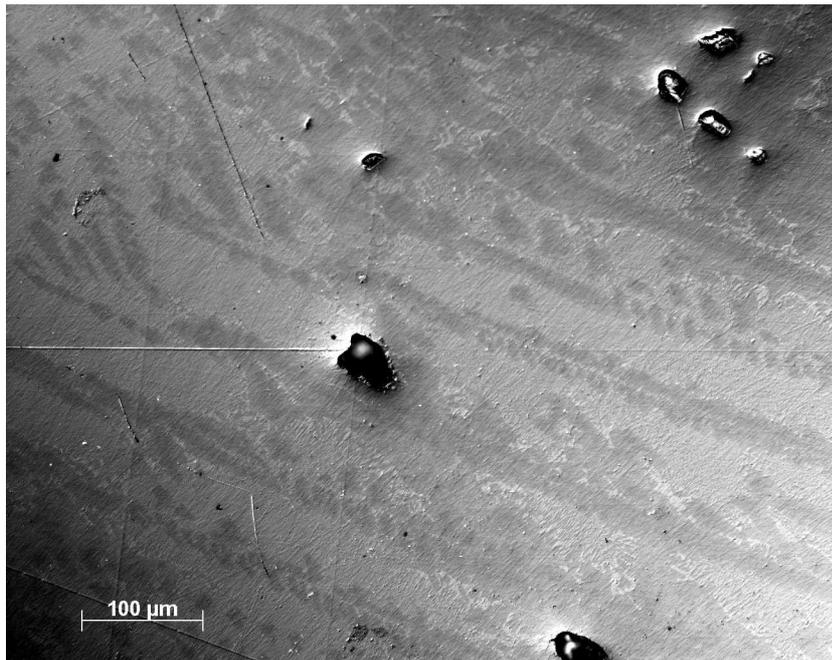


**Abbildung 4.33:** REM-Sekundärelektronenbilder der Oberfläche einer aus der flüssigen  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Schmelze langsam kristallisierten Probe. Aufgrund der Volumenkontraktion bei der Erstarrung ist an der freien Oberfläche nur ein Gerüst aus den zuerst erstarrten Kristallen stehen geblieben.

**Morphologie der Primärkristallite :** In Abbildung 4.33 sind REM-Übersichtsaufnahmen der Oberfläche einer kristallisierten  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Probe nach langsamer Abkühlung der Schmelze dargestellt. In diesen Aufnahmen sind verschiedene Gefügebestandteile zu sehen. Die Bilder wurden von der nicht polierten Oberfläche der Probe aufgenommen. Sie geben die Topographie der Oberfläche wieder, die durch die Kristalle der zuerst erstarrenden Phasen bestimmt wird. Man erkennt Dendriten, die als erstes auskristallisiert sind, und Lunker dazwischen. Weiterhin sind an der Oberfläche große flächige Kristalle sichtbar (siehe Abbildung 4.33b).

Abbildung 4.34 zeigt eine lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme des Gefüges einer  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Probe nach langsamer Erstarrung der Schmelze. Deutlich erkennbar sind die dendritischen Primärkristallite. Die Dendriten sind homogen im gesamten Probenvolumen verteilt. In manchen Bereichen der Probe, meist zwischen den Dendriten, wurden kleine Hohlräume, vermutlich Lunker, beobachtet. Die geraden Linien im Bild sind die Polierkratzer. Die großen flächigen Kristalle (siehe Abbildung 4.33b) sind in der lichtmikroskopischen Aufnahme nicht erkennbar. Das Gefüge zwischen den Dendriten lässt sich hier nicht auflösen.

Um die Morphologie des Gefüges genau zu untersuchen, wurden Bilder der ungeätzten polierten Proben mit REM aufgenommen. In Abbildung 4.35 unterscheidet man im Elementkontrast graue flächige

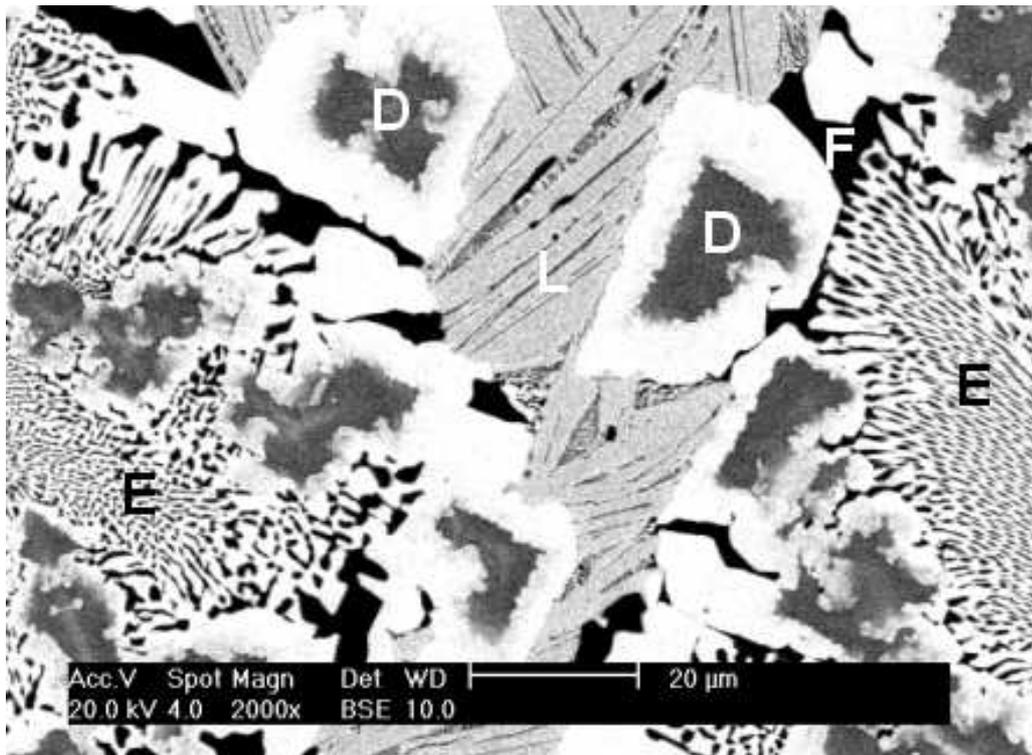


**Abbildung 4.34:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer aus der flüssigen  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Schmelze langsam kristallisierten Probe

Kristalle von bis zu  $40\ \mu\text{m}$  Größe mit einem hellen Rand (D). Dies sind die Äste der Primärdendriten. Dazwischen liegen graue, lamellenartig angeordnete Kristallite (L). An beiden Seiten dieser REM-Aufnahme erkennt man große helle Gebiete mit vielen kleinen schwarzen Flecken (E) in schwarzer Umgebung (F). Aus dem Übergang der Gebiete E zu den Gebieten F kann man schließen, dass die schwarzen Flecken in E identisch mit F sind. Zwischen und neben den Lamellen sind auch weitere Gebiete mit der gefleckten Struktur (E) erkennbar.

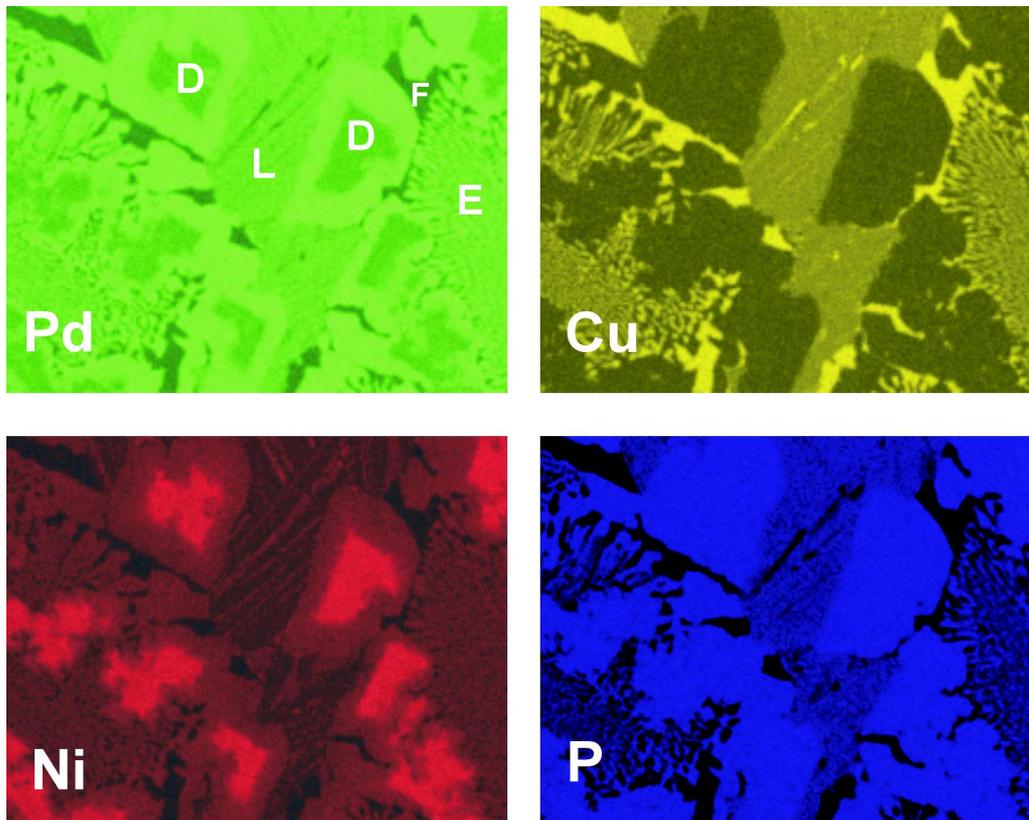
Die Zusammensetzung der verschiedenen Kristallite wurde mit Hilfe der EDX-Analyse ermittelt. Abbildung 4.36 stellt die Verteilung der Legierungselemente Pd, Cu, Ni und P auf die verschiedenen kristallinen Phasen dar. Diese Analyse wurde an der gleichen Stelle der Probe wie in Abbildung 4.35 durchgeführt. Die Kontraste spiegeln Konzentrationsunterschiede der Legierungselemente zwischen und unterhalb der Gefügebestandteile wider. Helle Bereiche entsprechen hohen Konzentrationen, dunkle Bereiche hingegen geringen Konzentrationen des jeweiligen Elementes.

Aus der Kombination von Elementverteilungsbildern und EDX-Punktanalysen kann die Zusammensetzung der einzelnen Gefügebestandteile ermittelt werden. Die Dendriten sind Pd- und Cu-arm mit



**Abbildung 4.35:** REM-Rückstreuelektronenbild des Gefüges einer aus der Schmelze langsam kristallisierten Probe. Verschiedene Gefügebestandteile sind je nach deren Morphologie und Zusammensetzung durch Buchstaben markiert. Zusammensetzungen siehe Tabelle 4.8.

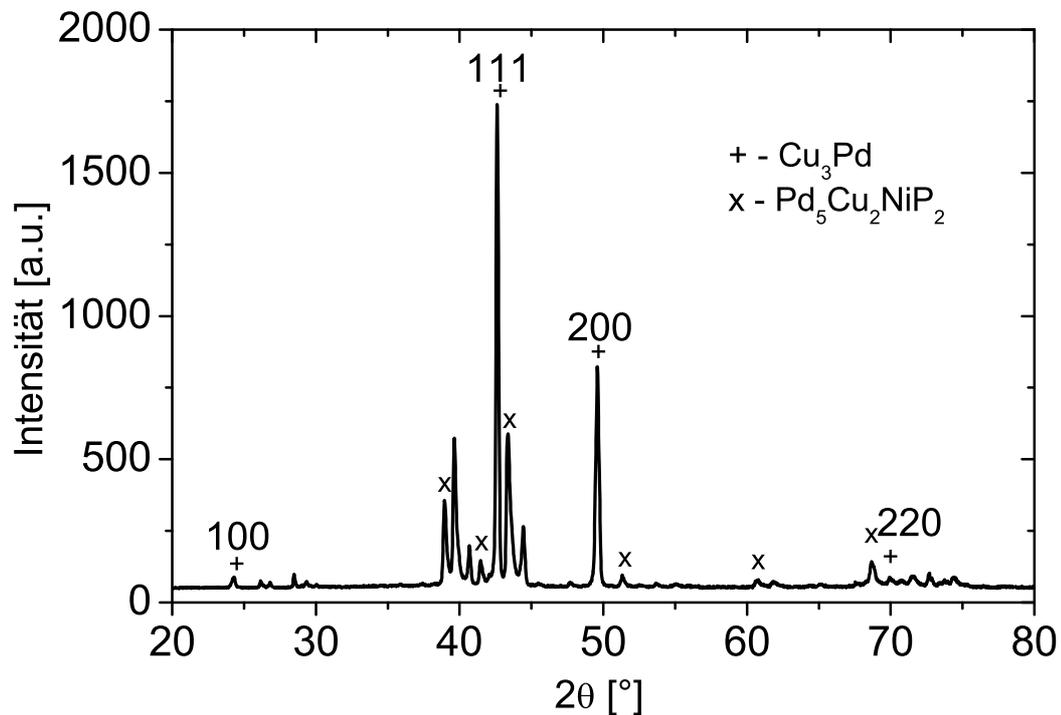
der Zusammensetzung,  $Pd_{32}Cu_{17}Ni_{26}P_{25}$  entsprechend, während ihre helle Umgebung Pd- und P-reich ist und die Zusammensetzung  $Pd_{49}Cu_{18}Ni_{8}P_{25}$  entspricht. Der plattenförmige Kristallit ist Ni-arm. Ein starker Unterschied im Cu-Gehalt wird in der schwarzen Umgebung der Gebiete F beobachtet. Diese Gebiete sind Cu-reich. Hier wurden mittels EDX-Punktanalyse ein sehr geringer Ni-Anteil (ca. 1 at%) und P-Anteil (ca. 1 at%) gemessen. Die Zusammensetzung dieser Phase entspricht  $Pd_{20}Cu_{78}Ni_{1}P_{1}$ . Die Zusammensetzung der hellen Phase im Gebiet E entspricht  $Pd_{44}Cu_{31}Ni_{6,0}P_{19}$ . Die entsprechenden Konzentrationen der Legierungselemente sind für die verschiedenen Phasen in Tabelle 4.8 aufgelistet.



**Abbildung 4.36:** Elementverteilung in und zwischen den verschiedenen Phasen des in Abbildung 4.35 dargestellten Gefüges.

**Tabelle 4.8:** Zusammensetzung der verschiedenen Phasen (in at%) in Abbildung 4.35 mit Hilfe von REM-EDX-Analyse

Kristallite	Pd	Cu	Ni	P
Dendriten (D)	32.0	17.0	26.0	25.0
Heller Saum der Dendriten (S)	49.0	18.0	8.0	25.0
Schwarze Bereiche (F)	20.0	78.0	1.0	1.0
Helle Phase im Gebiet (E)	44.0	31.0	6.0	19.0
Lamellenartige Phase (L)	39.0	38.0	3.0	20.0



**Abbildung 4.37:** Röntgendiffraktogramm der langsam abgekühlten  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Schmelze. Die Bragg-Reflexe bereits identifizierter Phasen sind markiert.

**Röntgenuntersuchungen :** Die XRD-Analyse gibt das Vorhandensein zahlreicher Phasen im Material nach langsamer Abkühlung der Legierungsschmelze wieder (siehe Abbildung 4.37). In Tabelle 4.9 sind die Netzebenenabstände  $d$  und die Winkellagen  $2\theta$  der Bragg-Reflexe der Phasen im  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Gefüge nach der langsamen Abkühlung der Schmelze zusammengefasst. Durch weitere Untersuchungen dieses Materials mittels TEM konnten die meisten Beugungsreflexe in diesem Röntgenspektrum zwei Phasen zugeordnet werden (siehe anschließenden Abschnitt **Elektronenmikroskopische Untersuchungen**).

Ein großer Teil der Beugungsreflexe gehört zur tetragonal raumzentrierten Phase  $Pd_5Cu_2NiP_2$ . Die Winkellagen weiterer Beugungsreflexe entsprechen annähernd denen von  $Cu_3Pd$  [JCPDS  $CuPd$ , Massalski 1990]. Wie die Existenz weiterer Bragg-Reflexe, die nicht diesen beiden Phasen zugeordnet werden können, zeigt, existieren darüber hinaus noch weitere Phasen, die nicht identifiziert

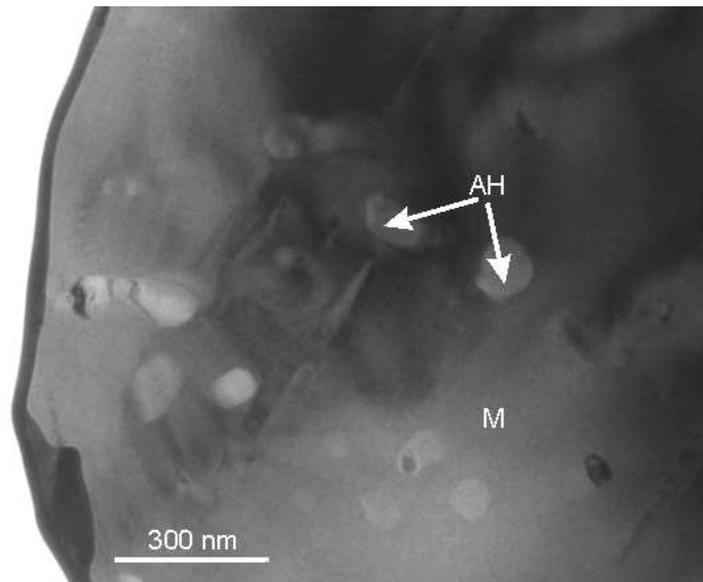
**Tabelle 4.9:** Winkellagen  $2\theta$  der Bragg-Reflexe und Netzebenenabstände  $d$  der Gleichgewichtsphasen der  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Legierung nach langsamer Abkühlung der Schmelze. In Spalte „Phase“ sind die  $d$ -Werte den bereits identifizierten Phasen zugeordnet.

Nr	$2\theta$ [Grad]	$d$ [nm]	Phase	Nr	$2\theta$ [Grad]	$d$ [nm]	Phase
1	24.2	0.366	Cu <sub>3</sub> Pd	11	43.4	0.208	Pd <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> NiP <sub>2</sub>
2	26.2	0.340	-	12	44.4	0.204	
3	26.8	0.330	-	13	49.6	0.184	Cu <sub>3</sub> Pd
4	28.5	0.310	-	14	49.6	0.184	Pd <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> NiP <sub>2</sub>
5	29.3	0.304	-	15	51.3	0.178	Pd <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> NiP <sub>2</sub>
6	39.0	0.230	Pd <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> NiP <sub>2</sub>	16	56.0	0.164	Cu <sub>3</sub> Pd
7	39.6	0.227	-	17	56.0	0.164	Cu <sub>3</sub> Pd
8	40.7	0.220	-	18	61.9	0.149	Cu <sub>3</sub> Pd
9	41.5	0.218	-	19	68.7	0.136	Pd <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> NiP <sub>2</sub>
10	42.6	0.210	Cu <sub>3</sub> Pd	20	72.8	0.129	Cu <sub>3</sub> Pd

werden konnten. Möglicherweise enthält das Gefüge sogar noch weitere Phasen mit sehr kleinem Volumenanteil, deren Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm nicht aufgelöst werden können.

**Elektronenmikroskopische Untersuchungen :** Ein Ausschnitt aus der Mikrostruktur des aus der flüssigen Schmelze langsam erstarrten Materials, aufgenommen mittels TEM, ist in Abbildung 4.38 dargestellt. In dieser Aufnahme ist ein zweiphasiges Gebiet erkennbar, in dem kleinere Ausscheidungen (AH) in einer Matrix (M) eingebettet sind. Die Zusammensetzung der Matrix entspricht  $Pd_{50}Cu_{35}Ni_2P_{13}$ .

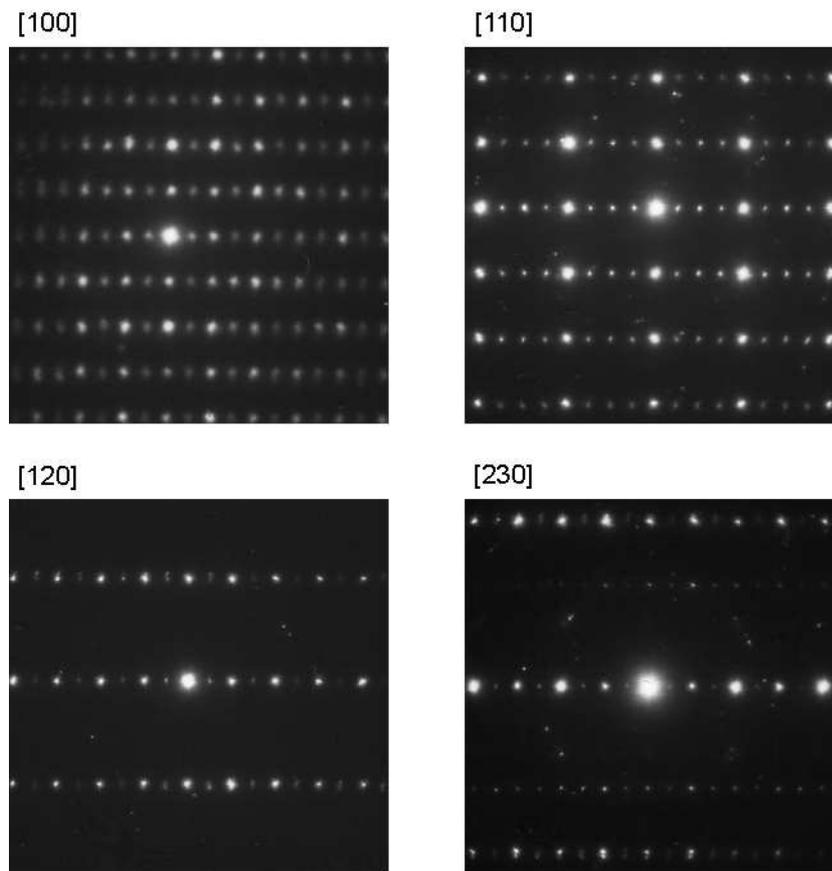
Anhand der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Beugungsverfahren wurden die Strukturen dieser Phasen ermittelt. Abbildung 4.39 zeigt die zugehörigen TEM-Beugungsaufnahmen der [100], [110], [120] und [230] Zonenachsen des Matrix-Kristalls (M). Aus den Beugungsaufnahmen erkennt man, dass die Reflexe ein einfaches rechteckiges Muster bilden. Aus der Symmetrie der verschiedenen Beugungsmuster wurde bestimmt, dass dieser Kristall zum tetragonalen System mit einer primitiven Elementarzelle gehört. Die Gitterkonstanten sind  $a=0.486$  nm und  $c=1.067$  nm. Die regelmäßige Intensitätstufenfolge der Beugungsreflexe resultiert aus der geordneten Struktur dieser Phase. Die



**Abbildung 4.38:** TEM-Hellfeldaufnahme des Gefüges nach langsamer Abkühlung der Schmelze. Kleinere Ausscheidungen  $Pd_{28}Cu_{67}Ni_2P_3$  sind als AH und die Matrix  $Pd_{50}Cu_{35}Ni_2P_{13}$  als M markiert.

schwachen Reflex-Reihen in der [230] Zone gehören zur 1. bzw. zur -1. Lauezone und liegen genau an den für die geordnete Struktur erwarteten Positionen. Aus dieser Information folgt, dass das Gitter dieser Phase eine Substruktur mit der Gitterkonstante  $\tilde{c} = c/2 = 0.534$  nm enthält. Diese Phase kann eindeutig einer tetragonal primitiven Gitterstruktur mit der Raumgruppe  $P4/*c$  zugeordnet werden. Der Strukturtyp dieser Phase ist möglicherweise  $Pd_4S$  mit leicht abweichenden Gitterkonstanten.

Die TEM-Beugungsaufnahmen der kleineren Ausscheidungen (AH) in Abbildung 4.38 entlang der [100], [110] und [112] Zonenachse sind in Abbildung 4.40 wiedergegeben. Besonders gut ist in den Beugungsaufnahmen entlang der Zonenachsen [100] und [112] ein quadratisches Muster zu erkennen. Die Struktur der kleinen Ausscheidungen (AH) lässt sich dem kubisch primitiven Kristallsystem zuordnen. Aus der Serie der Beugungsdiagramme erkennt man eine periodische Intensitätsverteilung der Reflexe. Das Beugungsdiagramm entlang der Zonenachse [110] charakterisiert ein flächenzentriertes Bravais-Gitter. Diese Information erlaubt, die Struktur der Ausscheidungen eindeutig zu bestimmen. Es ist die geordnete, zur Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  gehörige  $L1_2$ -Struktur. Der Strukturtyp dieser Phase ist  $Cu_3Au$ . Die Gitterkonstante beträgt  $a = 0.368$  nm. In unserem System entspricht dies der  $Cu_3Pd$ -Phase, obwohl die Zusammensetzung deutlich von der stöchiometrischen  $Cu_3Pd$ -Zusammensetzung abweicht. Die mittlere Zusammensetzung dieser Phase entspricht  $Pd_{28}Cu_{67}Ni_2P_3$ .



**Abbildung 4.39:** TEM-Beugungsaufnahmen entlang der Zonenachsen [100], [110], [120] und [230] des  $Pd_{50}Cu_{35}Ni_2P_{13}$  Kristalls (M) in Abbildung 4.38

Das Gefüge der langsam erstarrten Schmelze enthält neben den kleineren  $Cu_3Pd$ -Kristallen auch größere  $Cu_3Pd$ -Körner mit geringem Gehalt von Nickel und Phosphor ( $Pd_{21}Cu_{75}Ni_{1.5}P_{2.5}$ ). Diese Körner lassen sich ebenfalls als geordnete  $L1_2$  Strukturen mit der Gitterkonstante  $a = 0.368$  nm identifizieren.

In Tabelle 4.10 sind die Netzebenenabstände  $d$  sowie die Winkellagen  $2\theta$  der  $Cu_3Pd$  Phase zusammengefasst. Die entsprechenden Bragg-Reflexe zeigen sich auch im Röntgenbeugungsdiagramm der langsam abgekühlten Schmelze (siehe Abbildung 4.37).

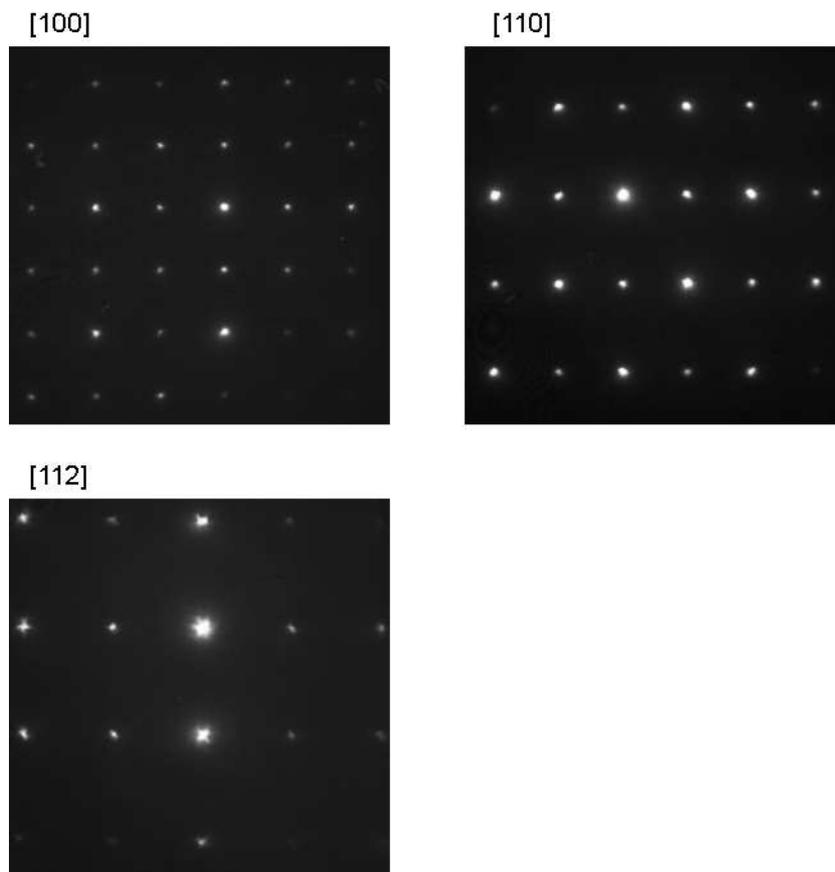
Mittels TEM wurden viele große Körner einer weiteren Phase gefunden (hier keine Abbildung). Mit der EDX-Analyse wurde die Zusammensetzung dieser Phase entsprechend  $Pd_{50}Cu_{20}Ni_{10}P_{20}$  ( $\cong Pd_5Cu_2NiP_2$ ) bestimmt. Diese Phase kann einer tetragonal raumzentrierten Gitterstruktur zugeordnet werden. Die Gitterkonstanten sind  $a = 0.97$  nm und  $c = 0.46$  nm. Der Strukturtyp der Phase ist

**Tabelle 4.10:** Netzebenenabstände  $d$  sowie die Winkellagen  $2\theta$  der  $Cu_3Pd$  Phase

h k l	d [nm]	$2\theta$ [Grad]
1 0 0	0.369	24.1
1 1 0	0.261	34.4
1 1 1	0.213	42.4
2 0 0	0.184	49.4
2 1 0	0.165	55.7
2 1 1	0.151	61.6

**Tabelle 4.11:** Netzebenenabstände  $d$  sowie die Winkellagen  $2\theta$  der  $Pd_5Cu_2NiP_2$  Phase

h k l	d [nm]	$2\theta$ [Grad]	h k l	d [nm]	$2\theta$ [Grad]
3 0 1	0.265	33.9	3 3 2	0.162	56.7
4 0 0	0.242	37.1	6 0 0	0.161	57.0
3 2 1	0.232	38.8	4 2 2	0.158	58.4
1 1 2	0.219	41.3	6 2 0	0.153	60.4
4 2 0	0.217	41.7	1 0 3	0.152	60.1
4 1 1	0.209	43.2	6 1 1	0.151	61.6
2 0 2	0.208	43.4	5 1 2	0.147	63.4
2 2 2	0.191	47.5	2 1 3	0.145	64.3
5 1 0	0.190	47.9	5 4 1	0.144	64.8
3 1 2	0.184	49.5	3 0 3	0.139	67.4
5 0 1	0.179	51.1	6 3 1	0.138	68.0
4 3 1	0.179	51.1	4 4 2	0.138	68.2
4 4 0	0.171	53.5	5 5 0	0.137	68.5
5 2 1	0.168	54.8	7 1 0	0.137	68.5
4 0 2	0.167	55.0	5 3 2	0.135	69.7
5 3 0	0.166	55.3			



**Abbildung 4.40:** TEM-Beugungsaufnahmen entlang der Zonenachsen [100], [110] und [112] der kleinen Ausscheidungen  $Pd_{28}Cu_{67}Ni_2P_3$  (AH) in Abbildung 4.38

möglicherweise  $X_3P$  mit  $X = Mo$  oder  $X = Cr$ . Die mögliche Raumgruppe ist I-42m [Sellberg 1965] oder I-4 [Owusu et al. 1972]. Eine genauere Bestimmung der Raumgruppe ist aufgrund der Ähnlichkeit der Gitterparameter von  $Mo_3P$  und  $Cr_3P$  nicht möglich. In Tabelle 4.11 sind die Netzebenenabstände  $d$  sowie die Winkellagen  $2\theta$  der  $Pd_5Cu_2NiP_2$  Phase zusammengefasst. Diese Phase hat auch am Gleichgewichtsgefüge einen wesentlichen Volumenanteil (siehe Röntgendiffraktogramm in Abbildung 4.37).

Bei der Gefügeuntersuchung mit Hilfe der EDX-Analyse wurden noch zwei weitere Phasen gefunden. Eine von diesen ist Ni-reich mit der Zusammensetzung entsprechend  $Pd_{21}Cu_{20}Ni_{35}P_{24}$ . Diese Kristallite sind in die  $Pd_5Cu_2NiP_2$  Matrix eingebettet. Ihre Zusammensetzung entspricht  $Pd_{40}Cu_{39}Ni_{2P_{19}}$  ( $\cong Pd_2Cu_2P$ ).

**Tabelle 4.12:** Zusammensetzung der verschiedenen Phasen (in at%) mit Hilfe von TEM-EDX-Analyse

Kristallite	Pd	Cu	Ni	P
Dendriten (D)	21.0	20.0	35.0	24.0
Heller Saum der Dendriten (S)	50.0	20.0	10.0	20.0
Schwarze Bereiche (F)	28.0	67.0	2.0	3.0
Helle Phase im Gebiet (E)	50.0	35.0	2.0	13.0
Lamellenartige Phase (L)	40.0	39.0	2.0	19.0

Zusammenfassend sind die Konzentrationen der Legierungselemente der gemessenen Phasen, wie sie mit TEM-EDX gemessen wurden, in Tabelle 4.12 aufgelistet. Die Bezeichnung der Phasen entspricht denen in Tabelle 4.8.

# Kapitel 5

## Diskussion

In der hier vorgelegten Arbeit wurde das Kristallisationsverhalten des massiven Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Glases untersucht. Im Bereich der unterkühlten Schmelze, zwischen Glasübergang und Kristallisation, wurden die Entmischung und die frühen Stadien der Kristallisation verfolgt. Die dabei gebildeten Phasen wurden mit den Phasen der langsam abgekühlten Schmelze verglichen. Das verwendete Material wurde im Ausgangszustand und nach verschiedenen Wärmebehandlungen durch zahlreiche Untersuchungsmethoden wie LIM, DSC, XRD, TEM und 3DAP charakterisiert. Unter anderem konnte hier die Existenz einer Entmischung der unterkühlten Schmelze eindeutig nachgewiesen werden.

### 5.1 Kristallisation der langsam abgekühlten Schmelze

Bei langsamer Abkühlung der flüssigen Schmelze wurde angenommen, dass sich Gleichgewichtsphasen bilden. Das Gefüge der langsam abgekühlten Schmelze besteht aus zahlreichen Phasen, deren Analyse zuerst mittels REM durchgeführt wurde. Dabei wurden fünf Phasen nach ihrer Morphologie und Zusammensetzung unterschieden (siehe Tabelle 4.8). Die Zusammensetzungen der Phasen wurden außer mit REM/EDX auch mittels TEM-EDX gemessen. Der Messfehler mittels TEM/EDX liegt im Bereich  $\pm 2$  at.%, dagegen kann der Fehler bei der Messung mit REM/EDX viel höher liegen (5 bis 20 % des gemessenen Wertes). Dafür gibt es mindestens zwei Gründe: a) die Information kommt hier aus einem Bereich, der noch größer als der Strahldurchmesser von  $3\ \mu\text{m}$  ist und damit

häufig größer als untersuchten Teilchen; b) die verschiedenen Kristalle können übereinander liegen, was man nicht ohne weiteres erkennen kann.

Die TEM-Untersuchungen an kristallisierten Proben zeigen eine viel kompliziertere Morphologie des Gefüges als die, die im REM beobachtete. Trotzdem konnten alle Phasen, die mit REM identifiziert worden waren, im TEM im Rahmen des Messfehlers wiedergefunden werden. An denselben Proben wurden auch XRD-Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse der TEM-EDX und REM-EDX Untersuchungen sind zusammen mit aus der Literatur bekannten Ergebnissen in der Tabelle 5.1 aufgelistet. In den meisten Fällen liegen in der Literatur keine Angaben über die Struktur vor. Deshalb wurde hier der Vergleich anhand der Zusammensetzung der Phasen vorgenommen.

**Tabelle 5.1:** Zusammensetzung der kristallinen Phasen nach langsamer Abkühlung der  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Schmelze und daraus abgeleitete stöchiometrische Bezeichnung. Die Bezeichnungen der verschiedenen Phasen aus dieser Arbeit sind in Abschnitt 4.3 und Abbildung 4.35 definiert. In der Spalte „Bemerkung“ sind die Phasen mit ähnlicher Zusammensetzung durch Symbole markiert.

Pd	Cu	Ni	P	Phase	Bemerkung
REM-WDS, XRD, in-situ 765 K [Kim 2001]					
38.9	1.8	31.2	28.1	PdNiP	◇
20.7	77.6	0.2	1.5	Cu <sub>3</sub> Pd	✓
41.3	34.4	5.0	19.3	Pd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> P	‡
40.0	2.2	29.7	28.1	PdNiP	◇
20.0	78.4	0.3	1.3	Cu <sub>3</sub> Pd	✓
40.0	34.7	8.5	17.8		‡
46.3	18.7	10.2	24.8		
REM-WDX, XRD, in-situ 708 K [Kim 2001]					
41.1	3.9	27.5	27.4	Pd <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> P	◇
27.5	56.7	7.4	8.3		
41.4	28.6	9.5	20.5		
38.5	32.5	10.0	19.0		
TEM-EDX, REM, XRD: Pd <sub>43</sub> Cu <sub>27</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub> T= 625 K, 675 K und 720 K für t = 47 h, 52 h und 72 h [Pekarskaya 2001]					

Tabelle 5.1: fortgesetzt

Pd	Cu	Ni	P	Phase	Bemerkung
39.0	7.0	24.0	30.0	Ni-reiche Phase	△
48.0	29.0	4.0	19.0	Cu-reiche Phase	‡
				Cu <sub>3</sub> Pd	✓
TEM-EDX, REM, XRD: Pd <sub>43</sub> Cu <sub>27</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub> 720 K/800 s [Pekarskaya 2001]					
49.0	19.0	10.0	22.0	Pd <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> NiP <sub>2</sub>	‡
REM-WDX: Abkühlen der Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub> - und Pd <sub>43</sub> Cu <sub>27</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub> -Schmelzen [Lu 2002]					
23.0	74.0	1.0	2.0	Cu <sub>3</sub> Pd	✓
42.0	3.0	28.0	27.0	≈ Pd <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	◇
40.0	15.0	20.0	25.0		
35.0	30.0	17.0	18.0		
35.0	35.0	14.0	16.0		
44.0	32.0	4.0	20.0		
45.0	34.0	3.0	18.0		
41.5	8.5	23.0	27.0		
44.0	13.0	20.0	23.0		
43.0	26.0	11.0	20.0		
REM-EDX: langsam abgekühlte Schmelze [diese Arbeit]					
32.0	17.0	26.0	25.0	Dendriten (D)	△
49.0	18.0	8.0	25.0	Pd <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> NiP <sub>2</sub> Saum der Dendriten (S)	‡
20.0	78.0	1.0	1.0	Cu <sub>3</sub> Pd (Schwarze Bereiche F)	✓
44.0	31.0	6.0	19.0	Helle Phase im Gebiet E	‡
39.0	38.0	3.0	20.0	Pd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> P (Lamellenartige Phase L)	‡
TEM-EDX, XRD: langsam abgekühlte Schmelze [diese Arbeit]					
21.0	20.0	35.0	24.0	Dendriten (D)	△
50.0	20.0	10.0	20.0	Pd <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> NiP <sub>2</sub> (Saum der Dendriten)	‡
28.0	67.0	2.0	3.0	Cu <sub>3</sub> Pd (Schwarze Bereiche F)	✓

**Tabelle 5.1:** fortgesetzt

Pd	Cu	Ni	P	Phase	Bemerkung
50.0	35.0	2.0	13.0	Helle Phase im Gebiet E	
40.0	39.0	2.0	19.0	Pd <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> P (Lamellenartige Phase L)	‡

Die aus der Schmelze kristallisierten Phasen wurden zunächst nach ihrer Morphologie benannt. In den Abbildungen 4.34 und 4.35 erkennt man Dendriten (D), die Ni- und P- reich sind, und die als erste Phase auskristallisiert sind. Die Dendriten sind von einem Saum umgeben, der an Pd und P angereichert und als zweite Phase kristallisiert ist.

Die Zweistoffdiagramme von Cu-P, Pd-P und Ni-P weisen ein tiefes Eutektikum bei der P-Konzentration zwischen 17–19 at.% auf [Massalski 1990]. Bei einer vielkomponentigen Legierung wie Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> könnte man ein tiefes Eutektikum bei entsprechenden Phosphorgehalten erwarten. Die erste auskristallisierte Phase (Dendriten) ist reich an Ni und hat auch einen höheren P-Gehalt. Die Zusammensetzung dieser Dendriten (D) ist Pd<sub>21</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>35</sub>P<sub>24</sub>. Vereinfachend entspricht diese Zusammensetzung dem Typ (PdCuNi)<sub>76</sub>P<sub>24</sub> einer Phase mit einem P-Gehalt, die nahe dem Eutektikum des binären Systems liegt [Massalski 1990]. Eine Ni- und P-reiche Phase wurde auch von E. PEKARSKAYA ET AL. als primäre Phase mit der Zusammensetzung entsprechend Pd<sub>32</sub>Cu<sub>16</sub>Ni<sub>27</sub>P<sub>25</sub> nach isothermer Wärmebehandlung des Pd<sub>43</sub>Cu<sub>27</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Glases bei 675 K für 200 s mittels TEM beobachtet [Pekarskaya 2001]. Diese Phase hatte eine geordnete Gitterstruktur mit einer hexagonalen Elementarzelle [Pekarskaya 2001]. Nach detaillierter Untersuchung der Dendriten aus der vorliegenden Arbeit konnte deren Struktur keinem hexagonalen Gittertyp (wegen fehlenden gleichmäßigen Sechseck-Beugungsmusters) zugeordnet werden. Die Zusammensetzung der ersten kristallinen Phase in dieser Arbeit weicht allerdings auch in ihren Pd- und Ni-Gehalten deutlich von der von E. PEKARSKAYA ET AL. beobachteten ab [Pekarskaya 2001].

Die zweite Gleichgewichtsphase (Saum) mit einer Zusammensetzung entsprechend Pd<sub>50</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> hat eine tetragonale raumzentrierte Gitterstruktur mit den Gitterkonstanten a = 0.97 nm und c = 0.46 nm. Diese Phase liegt mit einem P-Gehalt von 20 at.% ebenfalls nahe dem in diesem Bereich vermuteten Eutektikum.

Eine Phase mit ähnlicher Zusammensetzung wurde von J.H. KIM ET AL. nach einer in-situ Wärmebe-

handlung des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases bei 756 K mittels REM beobachtet [Kim 2001]. Nach isothermer Wärmebehandlung des  $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases bei 720 K für 800 s wurde von E. PEKARSKAYA ET AL. die Bildung der  $\text{Pd}_{49}\text{Cu}_{19}\text{Ni}_{10}\text{P}_{22}$  Phase beobachtet [Pekarskaya 2001]. Im Gegensatz zu dieser Arbeit bestimmten die Autoren für diese Phase allerdings eine nicht primitive orthorombische Struktur.

Die weiteren bei der Erstarrung der Schmelze kristallisierenden zwei Phasen sind Ni-arm. Die Struktur einer davon (E) mit der Zusammensetzung entsprechend  $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{35}\text{Ni}_2\text{P}_{13}$  gehört zum tetragonalen System mit einer primitiven Elementarzelle und enthält eine Substruktur mit den Gitterkonstanten  $a = 0.486 \text{ nm}$  und  $\bar{c} = c/2 = 0.534 \text{ nm}$ . Von E. PEKARSKAYA ET AL. wurde eine Pd-reiche Phase mit ähnlicher Zusammensetzung entsprechend  $\text{Pd}_{48}\text{Cu}_{29}\text{Ni}_4\text{P}_{19}$  als zweite kristalline Phase beobachtet [Pekarskaya 2001]. Hier haben die Pd-reichen Kristallite eine geordnete, raumzentrierte, tetragonale Gitterstruktur. Die Gitterparameter wurden als  $a = 0.51 \text{ nm}$  und  $c = 0.53 \text{ nm}$  bestimmt. Vergleicht man die Gitterparametern beider Untersuchungen, sieht man, dass sie bis auf den Strukturtyp sehr ähnlich sind. Die Unterschiede resultieren möglicherweise aus den geringfügigen Abweichungen in der Zusammensetzung.

Die zweite Ni-arme Phase aus der vorliegenden Untersuchung hat eine Zusammensetzung entsprechend  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{39}\text{Ni}_2\text{P}_{19}$  und wird im folgenden vereinfachend als  $\text{Pd}_2\text{Cu}_2\text{P}$  bezeichnet. Eine entsprechend benannte Phase wurde auch von J.H. KIM ET AL. und I.-R. LU ET AL. beobachtet, wobei bei diesen Autoren die Zusammensetzung bezüglich Pd und Cu allerdings von derjenigen in der vorliegenden Arbeit abweicht.

Schließlich enthält das Gefüge der langsam erstarrten Schmelze noch  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Kristalle (F). Dies ist eine Gleichgewichtsphase des binären Systems Pd-Cu [Massalski 1990]. Eine Phase mit der Zusammensetzung entsprechend  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  wurde in allen aus der Literatur bekannten Untersuchungen, die in der Tabelle 5.1 aufgelistet sind, gefunden. Aus den TEM-Beugungsaufnahmen wurde die Struktur der eutektischen Cu-reichen Phase (F) eindeutig als  $L1_2$ -Struktur mit der Gitterkonstante  $a = 0.368 \text{ nm}$  bestimmt. Es handelt sich um eine kubische geordnete Phase vom Typ  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Der Ordnungsgrad dieser Phase ist jedoch niedrig, wie man aus der Intensität des 100-Reflexes (siehe Röntgendiffraktogramm in Abbildung 4.37) erkennen kann. Die Höhe des 100-Reflexes ist im Vergleich zu 200-Reflex geringer. Die Zusammensetzung dieser Phase ist nicht stöchiometrisch, kleine Mengen von Ni und P wurden bei allen Messungen gefunden. Diese Beimengen beeinflussen höchst

wahrscheinlich auch den Ordnungsgrad. E. PEKARSKAYA ET AL. finden auch bei der Kristallisation des  $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglases nach einer Reihe von Wärmebehandlungen um den Temperaturbereich des Kristallisationsereignisses (im DSC-Experiment) bei 625 K für 72 h, 675 K für 52 h und 720 K für 47 h unter anderen die geordnete  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Phase ( $L1_2$ -Struktur mit der Gitterkonstante  $a = 0.37$  nm) [Pekarskaya 2001]. Diese  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Phase wurde auch von J.H. KIM ET AL. während in-situ Wärmebehandlungen des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases bei 756 K und 765 K beobachtet [Kim 2001].

Dagegen finden I.-R. LU ET AL. bei ihren Untersuchungen der langsam abgekühlten Schmelze eine geordnete tetragonale  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Phase, die sich entsprechend dem binären Zustandssystem [Massalski 1990] aus der ungeordneten kubisch flächenzentrierten Phase umwandelte [Lu 1999, Lu 2002].

Die Zusammensetzungen aller Gleichgewichtsphasen bis auf  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  sind sehr komplex. Deswegen haben sie meist keine einfache Gitterstruktur, was die Strukturbestimmung erschwert. Das könnte auch der Grund dafür sein, dass sich die meisten Autoren nur auf die Messung der Zusammensetzung der Phasen beschränkt haben.

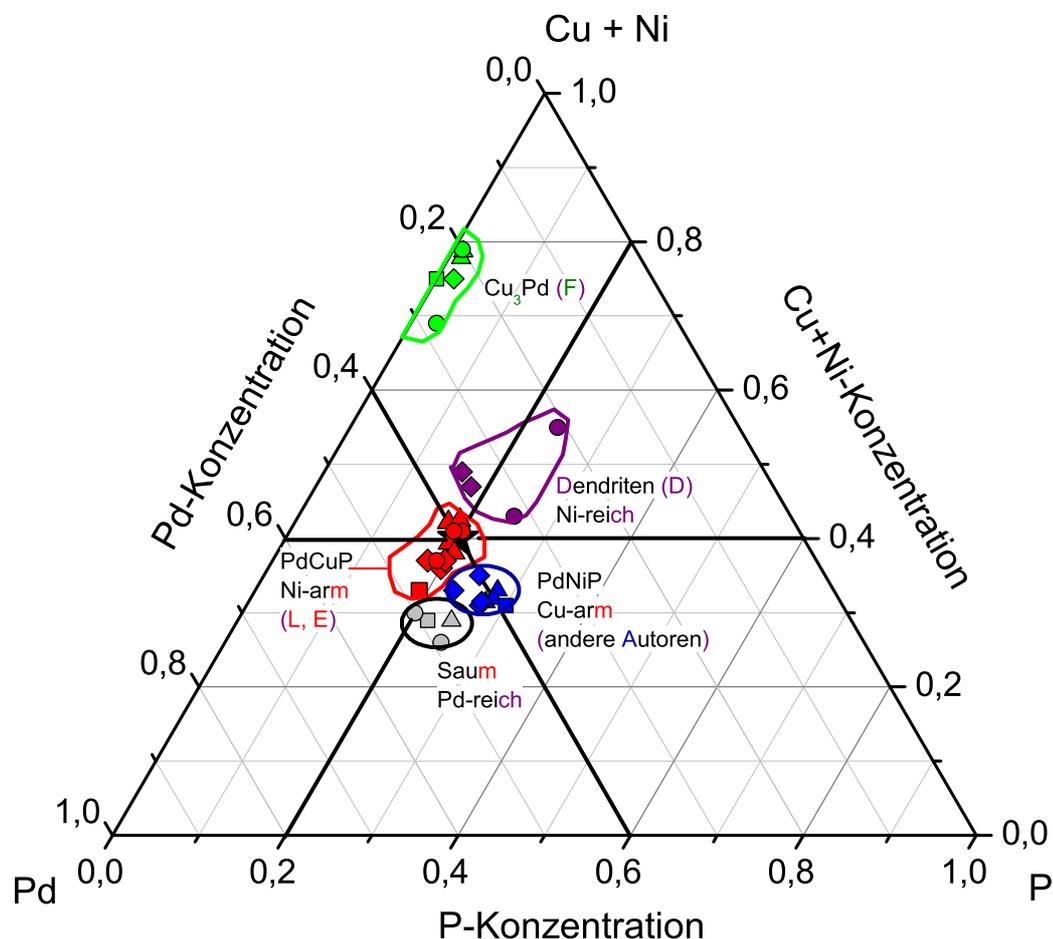
Von fünf Phasen sind es nur zwei, mit der Zusammensetzung entsprechend  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  und  $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ , deren Struktur mittels TEM-SAED bestimmt und mit Röntgenbeugung bestätigt wurde. Die beiden Phasen besitzen einen hohen Volumenanteil, den man auch bei der Röntgenbeugung beobachten kann. Die beiden anderen Phasen (Pd-reich sowie Ni-arm) lieferten vermutlich auf Grund ihres kleinen Volumenanteils keinen nennenswerten Beitrag zur Röntgenbeugung. Ihre Struktur wurde aber mittels Elektronenbeugung im TEM identifiziert. Obwohl die Erstarrung der Schmelze in der vorliegenden Untersuchung langsam erfolgte, ist nicht ganz sicher, ob die hier so bezeichneten Gleichgewichtsphasen wirklich vollständig wirklichen Gleichgewichtsphasen entsprechen. So deutet die Ausbildung des Saumes um die Primärdendriten bereits auf eine unzureichende Gleichgewichtseinstellung der Restschmelze hin. Da die Pd-Cu-Ni-P-Schmelze eine vielfach höhere Viskosität als für Legierungsschmelzen üblich aufweist [Griesche 2004], ist nicht auszuschließen, dass sowohl die kurzreichweitige als auch die langreichweitige Homogenisierung der Restschmelze zwischen den Primärdendriten hindurch ungenügend war. Alle Vergleiche zwischen den Gleichgewichtsphasen und den aus dem Glas (bzw. der festen unterkühlten Schmelze) kristallisierten Phasen dürften deshalb nur unter Vorbehalt betrachtet werden. Bei der Kristallisation aus dem Glas sollten noch weitergehende Abweichungen vom Gleichgewicht beobachtet werden, weil sich in der Glasmatrix eine homoge-

ne Zusammensetzung noch langsamer als in der flüssigen Schmelze einstellt. Diese Abweichungen sollten um so ausgeprägter sein, je schneller (bei höheren Temperaturen) die Kristallisation erfolgt.

Die Reihenfolge der Kristallisation wurde bisher im wesentlichen aus dem Gefügebild abgeleitet. Im folgenden soll versucht werden, sie auch über den Erstarrungsverlauf zu beschreiben. Dafür sind Zusammensetzungen der aus der Schmelze entstehenden kristallinen Phasen, die in dieser Arbeit sowie von anderen Autoren gefunden wurden, zusammenfassend im quasiternären Phasendiagramm Pd-(Cu+Ni)-P in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Elemente Cu und Ni sind hier zusammengefasst, da sie ähnliche chemische Eigenschaften haben und lückenlos mischbar sind. Die nominelle Zusammensetzung des Massivglases  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  ist durch den Schnittpunkt der entsprechenden Isokonzentrationsgeraden gekennzeichnet. Kristalline Phasen ähnlicher Zusammensetzung sind durch Farben markiert. Die Cu- (rot), Ni- (blau) sowie Pd-angereicherten (grau) Phasen gehören zu den Gruppen, die im quasiternären System unweit der Zusammensetzung des Glases liegen. Die Zusammensetzungen dieser Phasen weichen nur um weniger als 10 % von der Ausgangszusammensetzung ab.

Während der Kristallisation der an Ni und P angereicherten und an Pd und Cu verarmten Primärdendriten (D) verändert sich die Zusammensetzung der Schmelze antikorreliert. Allerdings kommt es zu keinem vollständigen Konzentrationsausgleich. Der Saum der Dendriten enthält mehr Pd als die weiter entfernten Bereiche. So kristallisiert als Sekundärphase der Saum um die Dendriten aus, der wahrscheinlich keine Gleichgewichtsphase darstellt.

Die Restschmelze sollte noch reicher an Cu und ärmer an Ni als die Ausgangslegierung sein. Bei weiterer Abkühlung kristallisieren einerseits die an Cu angereicherten, Ni-armen lamellenartigen Kristallite (L) mit Pd- und P-Gehalten ähnlich denen der Ausgangslegierung. Andererseits entsteht vermutlich zum Abschluss der Erstarrung ein Cu-reiches eutektisches Gefüge aus  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (F) (nahezu P- und Ni-frei) und der ebenfalls Ni-armen Phase E, bei der der P- und Cu-Gehalt nahe bei der Ausgangszusammensetzung der Legierung liegt. Diese Phase weist aber antikorreliert zu der Pd-armen  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Phase einen erhöhten Pd- und leicht erhöhten P-Gehalt auf. In den an den Dendritensaum und die Lamellen angrenzenden Bereichen ist das Eutektikum entartet, so dass dort nur  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  vorliegt (siehe Abbildung 4.35). Die Ni-reichen Phasen (im quasiternären System blau markiert), über die andere Autoren berichteten [Kim 2001, Lu 2002, Pekarskaya 2001], traten bei der langsamen Erstarrung der Schmelze in der vorliegenden Untersuchung nicht auf.



**Abbildung 5.1:** Quasiternäres Phasendiagramm Pd-(Cu+Ni)-P: Vergleich der Gleichgewichtsphasen.

Nominelle Zusammensetzung des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglases: ★. Die von verschiedenen Autoren charakterisierten kristallinen Phasen sind mit folgenden Symbolen bezeichnet: ■ - [Pekarskaya 2001], ◆ - [Lu 2002], ▲ - [Kim 2001], ● - diese Arbeit (REM/EDX und TEM/EDX). Kristalline Phasen mit ähnlicher Zusammensetzung sind in Gruppen zusammengefasst, die durch die Farbe der Symbole gekennzeichnet sind. An Pd-angereicherte Phasen:  $\text{Pd}_5\text{Cu}_2\text{NiP}_2$  (▲, ■, ● (Saum der Dendriten)); an Cu-angereicherte Phasen:  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (■, ◆, ▲, ●) und  $\text{PdCuP}$  (■, ◆, ▲, ●); an Ni-angereicherte Phasen:  $\text{PdNiP}$  (■, ◆, ▲), Primärdendriten (◆, ●).

## 5.2 Entmischung und frühe Stadien der Kristallisation der unterkühlten Schmelze

Die Zusammensetzungen der Gleichgewichtsphasen weichen von der nominellen Zusammensetzung des Glases ab. Auch bei der Kristallisation aus der unterkühlten Schmelze bilden sich Phasen unter weitreichender Entmischung der Legierungskomponenten. Man kann sich vorstellen, dass unter diesen Umständen der Bildung der kristallinen Phasen bereits eine Entmischung im amorphen Zustand vorausgeht. Eine solche Entmischung des Glases wurde beispielsweise auch in metallischen Zr-basierten Gläsern unterhalb und oberhalb des Glasübergangs gefunden [Löffler 2000a, Macht 2002, Waniuk 2003, Kündig 2004]. Obwohl von verschiedenen Gruppen bereits das Kristallisationsverhalten von Pd-Cu-Ni-P-Massivgläsern im Bereich der unterkühlten Schmelze untersucht wurde, konnte bisher noch keine der Kristallisation vorausgehende Entmischung nachgewiesen werden [Löffler 2000a, Read 1997, Nishiyama 2001].

Für die vorliegende Untersuchung wurden  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasproben bei 590 K knapp oberhalb des Glasübergangs für 12 h bis zu 150 h gegläht. Nach der Wärmebehandlung für 12 h und für 20 h wurde kein kristallines Gefüge mit dem Licht- sowie Rasterelektronenmikroskop beobachtet. Die Röntgendiffraktogramme von diesen Zuständen zeigen ebenfalls keine erkennbare Änderung, was mit den TEM-Ergebnissen übereinstimmt. Die 3DAP-Analyse nach der Wärmebehandlung für 12 h zeigt keine Abweichungen von statistisch zufälligen Verteilungen der Legierungselemente innerhalb des analysierten Bereiches von 500 nm Länge. D.h., es wurden keine chemischen Inhomogenitäten in dem gemessenen Probenvolumen detektiert. Sämtliche strukturellen Untersuchungen mit allen Methoden zeigen, dass dieses Glas offenbar eine sehr lange Inkubationszeit benötigt um die kristallinen Phasen zu bilden.

Allerdings zeigen die DSC-Messungen bereits nach 12 h Wärmebehandlungsdauer eine deutliche Veränderung des Wärmeflussdiagramms gegenüber dem Ausgangszustand. Der Wärmeinhalt des Kristallisationspeaks nahm um etwa 10 J/g ab, bei gleichzeitiger Verschiebung des Wärmeflussmaximums um ca. 5 K zu kleineren Temperaturen. Das deutet darauf hin, dass bereits während der ersten 12 h der isothermen Wärmebehandlung Umorientierungen der Atome im Glas, möglicherweise auch Bildung kleiner Keime, die weder mit XRD bzw. TEM-SAED noch mit 3DAP nachgewiesen werden

konnten, stattgefunden haben. Die weitere Erhöhung der Wärmebehandlungsdauer auf 20 h bedingt dann nur noch geringe Änderungen des Wärmeflussdiagramms.

Nach 20 h Wärmebehandlung wurden zum ersten Mal mittels 3DAP-Analyse Bereiche mit einer von dem Ausgangszustand unterschiedlichen Zusammensetzung gemessen. Die vom Messquader (3DAP-Experiment) erfassten Abschnitte der Entmischungsbereiche sind etwa 30 nm groß (siehe Abbildung 4.20), d.h. die entmischten Bereiche sind also auf jeden Fall deutlich größer. Diese Bereiche sind Ni-arm ( $< 2$  at.%) und an Pd angereichert (51 at.%). Die Zusammensetzungen der entmischten Bereiche sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Aus dieser Tabelle kann entnommen werden, dass die Ni- und P-Konzentrationen mit den Pd- und Cu-Konzentrationen antikorrelieren. Die Zusammensetzung des Ni-armen Entmischungsbereiches ist ähnlich der Zusammensetzung der Ni-armen Gleichgewichtsphase (E), die  $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{35}\text{Ni}_2\text{P}_{13}$  entspricht (siehe Tabelle 5.1).

Um eine Einschätzung für die Größe der Inhomogenitäten zu entwickeln, wurde eine Maximalabschätzung mit Hilfe der Diffusionsweite  $\bar{x} = \sqrt{D \cdot t}$  für Cu und Ni vorgenommen. Für die Abschätzung der Weglänge wurden Diffusionsdaten vom Co im  $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglas von V. ZÖLLMER verwendet [Zöllmer 2002a]. Wegen der benachbarten Stellung im periodischen System wird angenommen, dass die Co-Diffusion der Diffusion von Ni und Cu in der Pd-Cu-Ni-P-Glas entspricht. Diese Abschätzung liefert  $\bar{x} = 268$  nm für eine Diffusionszeit von 20 h bei 590 K. Daraus kann man schließen, dass die entmischten Bereiche relativ groß sein können.

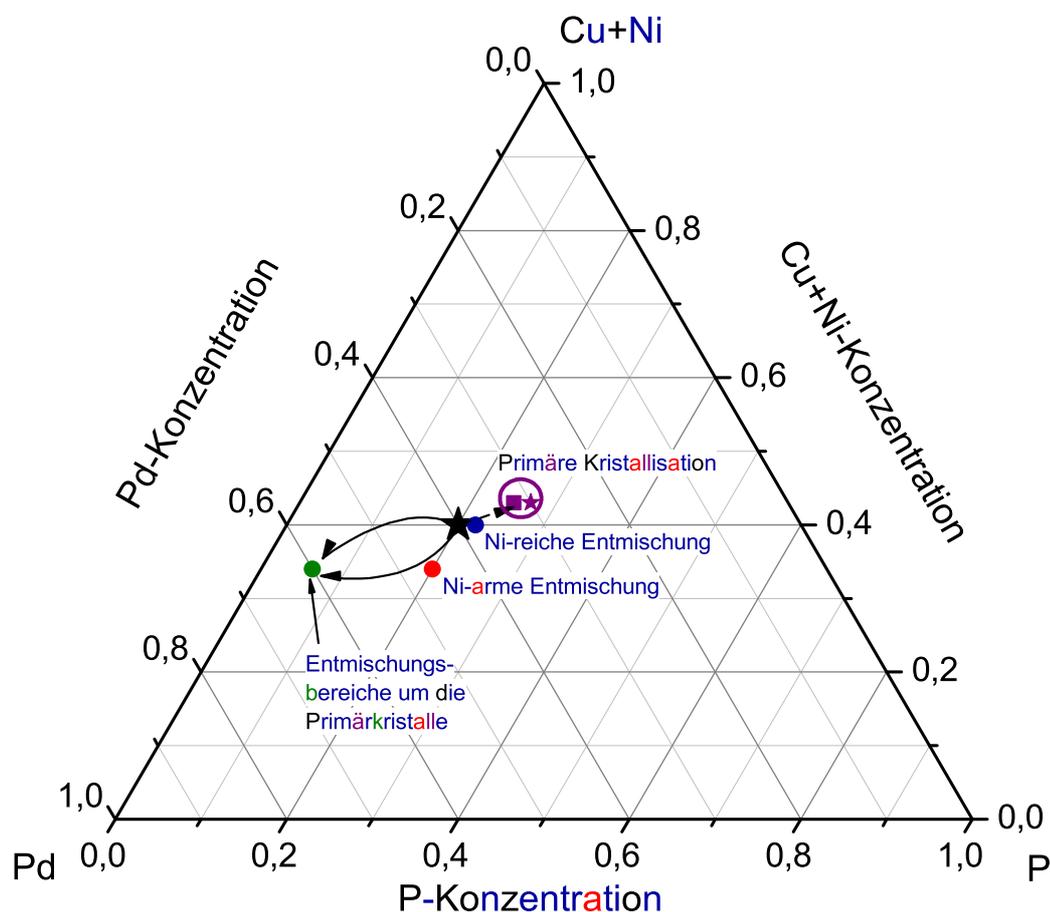
Eine Entmischung im amorphen Zustand wurde auch vom J.F. LÖFFLER ET AL. vermutet. Bei SANS-Untersuchungen mit zunehmender Glühdauer bei der isothermen Wärmebehandlung des Glases bei 586 K in einem in-situ Experiment wurde eine drastische Intensitätserhöhung bei kleineren Streuvektoren ohne das für eine Entmischung typische Interferenzmaximum beobachtet [Löffler 2000a]. Der Autor vermutet, dass das Interferenzmaximum bei kleineren Streuvektoren liegt, als mit der von ihm verwendeten SANS-Anlage messbar war, woraus folgt, dass die Entmischung auf einer Längenskala  $> 60$  nm stattgefunden haben müsste.

Nach 30 h Wärmebehandlung bei 590 K zeigen die TEM-Untersuchungen erstmals vereinzelte seesternförmige Primärkristallite in der amorphen Matrix (siehe Abbildung 4.22). Die Häufigkeit dieser primären Kristallite ist gering. Dagegen wurden von J.F. LOEFFLER ET AL. nach zweistufiger Wärmebehandlung des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases (zuerst ca. 10 h bei 571 K, darauffolgend 9 h bei

586 K) im Röntgenbeugungsdiagramm deutliche schmale Bragg-Reflexe mit großer Intensität nachgewiesen [Löffler 2000a]. D.h., bei diesem Experiment kristallisierte das Glas bereits nach kürzerer Zeit bei tieferen Temperaturen als in der vorliegenden Untersuchung. Eine mögliche Ursache dafür könnte die unterschiedliche thermische Vorgeschichte sein [Inoue 1997a]. Auf jeden Fall hängt aber die Keimbildung in dem untersuchten Glas sehr stark von der Reinheit ab, die durch „fluxen“ in  $B_2O_3$  erhöht wird [Schroers et al. 2000]. J.F. LOEFFLER ET AL. haben ein Glas von geringer Reinheit verwendet, da dieses Glas vermutlich einen erheblich kleineren Existenzbereich für die tiefunterkühlte Schmelze  $\Delta T = T_x - T_g = 64$  K statt 95 K in der vorliegenden Arbeit hatte [Löffler 2000a].

Die Bildung der seesternförmigen Primärkristalle wurde auch schon von anderen Autoren bei Kristallisationsuntersuchungen beobachtet [Löffler 2000, Kim 2001, Pekarskaya 2001]. Die Kristalläste sind Pd- und Cu-arm und entsprechend Ni- und P-reich. Durch TEM-EDX-Analyse wurde eine Zusammensetzung des Primärkristalls entsprechend  $Pd_{30}Cu_{12}Ni_{31}P_{27}$  ermittelt (siehe Tabelle 5.2). Die Struktur der kristallinen Phase wurde als rhomboedrisch raumzentriertes Gittersystem mit den Gitterparametern  $a = b = 1.91$  nm und  $c = 1.87$  nm bestimmt. Der Strukturtyp dieser kristallinen Phase ist  $Pd_{20}Te_7$ . Die Orientierung der einzelnen Kristallarme ist so ausgerichtet, dass sie alle eine gemeinsame [210] Richtung in der Flächenebene haben. Zu einander sind sie aber etwas verkippt (siehe Abbildung 4.22). Die Zusammensetzung der kristallinen Phase lässt sich auch vereinfacht als  $(PdCuNi)_{70}P_{30}$  zusammenfassen, entsprechend der Phase  $Pd_{20}Te_7$  vom gleichen Strukturtyp. Vergleicht man die Ergebnisse der 3DAP-Messung nach 20 h mit den TEM-EDX-Messungen nach 30 h, erkennt man, dass sich die Entmischung der Legierungselemente während der fortschreitenden Wärmebehandlung weiter entwickelt. Die Primärkristallisation erfolgt in Richtung der Ni- sowie P-Anreicherung bei der amorphen Entmischung (siehe Abbildung 5.2). Allerdings ist die Entmischung noch nicht abgeschlossen und geht während der Kristallisation der primären Phase weiter (siehe Tabelle 5.2).

Die Entmischungstendenz im amorphen Zustand ist in Abbildung 5.2 im quasiternären Schaubild Pd-(Cu+Ni)-P wiedergegeben und mit den Zusammensetzungen, die sich bei der Primärkristallisation einstellen, verglichen. Auch wenn die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Zusammensetzung nur Aussagen in einem relativ weiten Konzentrationsbereich (ca.  $\pm 4$  at.% gegenüber Änderungen der Zusammensetzung im Bereich von 10–20 at.%) erlaubt, so wird die antikorrelierte Richtung der Entmischung aus dieser Darstellung deutlich. Im Vergleich zu Abbildung 5.1 erkennt man zusätzlich,



**Abbildung 5.2:** Quasiternäres Phasendiagramm Pd-(Cu+Ni)-P: Entmischung des Glases und primäre Kristallisation aus der Glasphase.

Die gestrichelten Pfeile zeigen die Entmischungsrichtungen im amorphen und bei der Primärkristallisation (Seestern (P)). Nominelle Zusammensetzung des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglases ★. An Ni-angereicherte entmischte amorphe Bereiche: ●; an Ni-verarmte entmischte amorphe Bereiche: ●. Primäre kristalline Phase: ★ (P) und ■ [Pekarskaya 2001]. Entmischungsbereiche um die Primärkristalle: ●.

dass die Entmischung, die in Richtung der Zusammensetzung der Primärkristalle führt, ebenso in Richtung des Existenzbereiches der primären kristallinen Gleichgewichtsphase geht.

Im Gegensatz zu der oben genannten Struktur der sternförmigen Kristalle (P) identifizierten J.F. LÖFFLER ET AL., die von ihnen gefundenen sternförmigen Kristalle, als tetragonale primäre Phase mit einer Zusammensetzung entsprechend  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ . Die Bildung dieser kristallinen Phase als Gleichgewichtsphase wurde bereits in dieser Arbeit sowie ebenfalls von I.-R. LU ET AL. [Lu 1999, Lu 2002] nach langsamer Abkühlung der Schmelze beobachtet. Die Temperatur bei der Wärmebehandlung des Glases liegt bei J.F. LÖFFLER ET AL. (700 K) [Löffler 2000] weit oberhalb des Kristallisationsereignisses, so dass in diesem Fall die Bildung von  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  als Primärphase aus dem Glas erwartet werden kann.

Primärkristallite mit der nahezu gleichen Zusammensetzung wie in der vorliegenden Arbeit, nämlich entsprechend  $\text{Pd}_{32}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_{27}\text{P}_{25}$ , wurden auch von E. PEKARSKAYA ET AL. nach isothermer Wärmebehandlung des  $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglases bei 675 K für 200 s gefunden [Pekarskaya 2001]. Jedoch hat diese primäre Phase eine andere Gitterstruktur. Die Elementarzelle gehört in diesem Fall zum hexagonalen System.

In der vorliegenden Arbeit wurden große Gitterkonstanten bei der primären kristallinen Phase ermittelt. Bei den in-situ-Untersuchungen der frühen Kristallisationsstadien des  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglases mit HRTEM wurde von N.NISHIYAMA and A. INOUE eine primäre kristalline Phase vom Typ  $\text{Pd}_{15}\text{P}_2$  mit komplexer Zusammensetzung und großen Gitterparametern gefunden [Nishiyama 2002]. Metastabile kristalline Phasen mit großen Gitterparametern wurden auch bei der Kristallisation anderer metallischer Gläser gefunden [Köster 1994, Imafuku 2000]. Die Bildung kristalliner Phasen mit großen Gitterkonstanten aufgrund kleinerer Grenzflächenenergien ist nach A. INOUE und N. NISHIYAMA thermodynamisch begünstigt. Die Bildung metastabiler Phasen mit großen Gitterparametern benötigt wesentliche Änderungen der lokalen Mikrostruktur. Dieser zeitaufwendige Prozess könnte die große thermische Stabilität des Glases gegen Kristallisation bedingen [Inoue 1997a, Nishiyama 2002].

Zwischen den Kristallästen der Pd- und Cu-armen Primärkristalle in Abbildung 4.22 misst man eine deutliche Zunahme der Pd- und Cu-Konzentration sowie eine Abnahme der Ni- und P-Konzentration. Durch Beugungsanalyse wurde die Phase zwischen den Kristallästen als amorph identifiziert. Die

Zusammensetzung dieser Bereiche entspricht  $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_7\text{P}_6$ . Trotz einer langreichweitigen Entmischung der amorphen Phase reicht diese in diesem Stadium offenbar nicht für die Bildung einer sekundären kristallinen Phase aus. Dafür ist eine weitere Entmischung notwendig. Tatsächlich ist nach weiterer Wärmebehandlung für 100 h bei 590 K eine kristalline Phase mit der Zusammensetzung entsprechend  $\text{Pd}_{63}\text{Cu}_{23}\text{Ni}_7\text{P}_7$  vorhanden. Diese unterscheidet sich von der amorphen Phase durch einen höheren Pd-Gehalt (+3 at.%) und einen niedrigeren Gehalt an Cu (-4 at.%). Der Ni- und der P-Gehalt bleiben unverändert (zum Vergleich siehe Abbildung 5.2).

Die Bildung einer sekundären kristallinen Phase mit ähnlicher Zusammensetzung wie die der amorphen Entmischungsphase in der Umgebung der Primärkristalle wurde auch nach isothermer Wärmebehandlung des  $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glases bei 675 K für 200 s beobachtet [Pekarskaya 2001]. D.h., trotz unterschiedlicher Wärmebehandlung, verglichen mit dieser Arbeit, und leicht abweichender Zusammensetzung der Gläser, entstehen ähnliche Phasen (siehe quasiternäres Phasendiagramm in Abbildung 5.3). Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Entmischung bei der Kristallisation im Pd-Cu-Ni-P-System wahrscheinlich ähnlich abläuft. Die Ausbildung jeweils unterschiedlicher kristalliner Primärphasen unter jeweils verschiedenen Bedingungen der Wärmebehandlung deutet darauf hin, dass andere Parameter der Wärmebehandlung, wie Temperatur und Dauer, sowie die unterschiedliche Zusammensetzung der untersuchten Gläser vermutlich die Bildung verschiedener kristalliner Phasen bei der Kristallisation verursachen [Schneider 1996, Wiedenmann 1996].

Die Kristallisation bei weiterer Wärmebehandlung bei 590 K bis zu 150 h erfolgt unter Bildung Pd-reicher Phasen, zum Teil auch mit geringeren P-Anteil, antikorreliert zu dem niedrigeren Pd-Gehalt und dem höheren P-Gehalt der seesternförmigen primären Phase, die offensichtlich einen großen Volumenanteil im Gefüge hat (siehe Phasendiagramm in Abbildung 5.3 und auch Röntgendiffraktogramm in Abbildung 4.14).

**Tabelle 5.2:** Zusammensetzung der kristallinen Phasen nach Wärmebehandlung im Bereich der unterkühlten Schmelze der  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ -Legierung. Die Bezeichnungen der verschiedenen Phasen aus dieser Arbeit sind in Abschnitten 4.2 und 4.2.3 definiert. In der Spalte „Bemerkung“ sind die Phasen mit ähnlicher Zusammensetzung durch Symbole markiert.

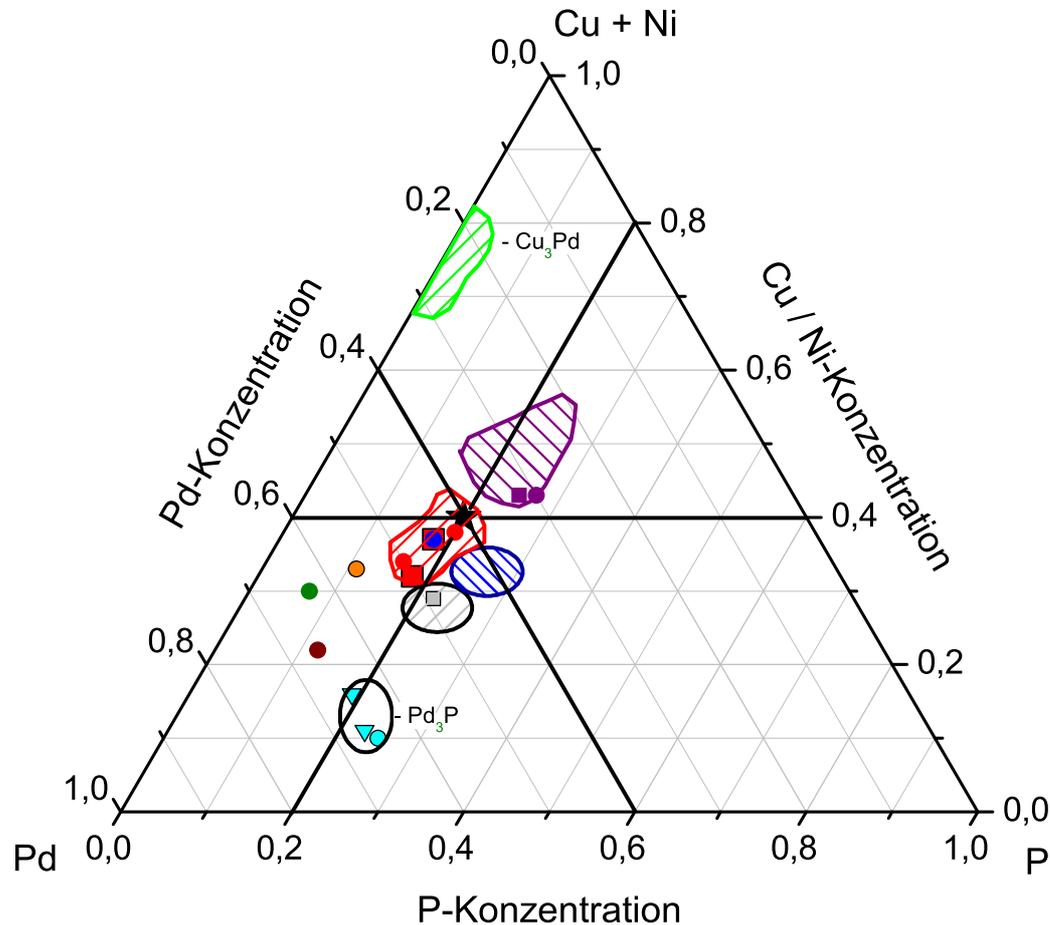
Pd	Cu	Ni	P	Phase	Bemerkung
TEM-EDX, XRD: 683 K für 500 s [Nishiyama 2001]					
38.4	54.2	1.8	5.6	PdCu	▽
43.0	50.9	1.7	4.4	PdCu	▽
38.5	10.4	30	21.1	$Pd_2Ni_2P$	◇
37.8	4.0	40.3	17.9	$Pd_2Ni_2P$	◇
65.9	8.6	2.6	22.9	$Pd_3P$	♣
65.1	13.9	1.6	19.4	$Pd_3P$	♣
XRD: 683 K für 3768 s [Nishiyama 2002]					
				$Pd_{15}P_2$	‡
XRD: in-situ mit 6.33 K/s bei 623 - 723 K [Nishiyama 1997]					
				$Ni_3P$ , $Pd_{15}P_2$ , $Pd_2Ni_2P$	‡, ◇
TEM-EDX: $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ 675 K für 200 s [Pekarskaya 2001]					
32.0	16.0	27.0	25.0	Primäre Phase	△
50.0	25.0	7.0	18.0	Sekundäre Phase (M)	
45.0	29.0	8.0	18.0	Sekundäre Phase (S)	
TEM-EDX: $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ 720 K für 800 s [Pekarskaya 2001]					
49.0	19.0	10.0	22.0		≈ Sekundäre Phase (M)
3DAP: 590 K für 20 h [diese Arbeit]					
51.0	30.0	2.0	17.0	Amorphe Entmischung	
42.0	24.0	16.0	18.0	Amorphe Entmischung	
TEM-EDX: 590 K für 30 h [diese Arbeit]					
30.0	12.0	31.0	27.0	$Pd_2CuNi_2P_2$	≈ Ni-reiche Bereich
60.0	27.0	7.0	6.0		≈ Ni-arme Bereich
TEM-EDX: Aufheizen bis zu 660 K im Kalorimeter [diese Arbeit]					

Tabelle 5.2: fortgesetzt

Pd	Cu	Ni	P	Phase	Bemerkung
61.0	19.0	4.0	16.0	(PdCu) <sub>5</sub> P	
39.0	30.0	10.0	21.0		
TEM-EDX: Aufheizen im Kalorimeter bis zu 700 K [diese Arbeit]					
54.0	24.0	8.0	14.0	Matrix (1)	
46.0	29.0	5.0	20.0	Kleine Ausscheidung (2)	
42.0	22.0	15.0	21.0	Lamellenartige Kristallite (3)	
43.0	27.0	10.0	20.0	Matrix zwischen Lamellen (4)	
57.0	18.0	6.0	19.0	Bandförmige Kristallite (5)	
47.0	27.0	10.0	16.0	Phase 1	
TEM-EDX: 590 K für 150 h [diese Arbeit]					
66.0	17.0	5.0	12.0	Nadelartige Kristalle (N)	
50.0	25.0	9.0	16.0	Umgebung der nadelartigen Kristalle (MN)	
45.0	17.0	20.0	18.0	Runde Ausscheidungen (R)	
63.0	23.0	7.0	7.0	Matrix (MR <sub>1</sub> )	
56.0	25.0	8.0	11.0	Dunkle Kristalle (MR <sub>2</sub> )	
42.0	27.0	11.0	20.0	Lamellenartige Kristallite (L)	
65.0	8.0	2.0	25.0	Pd <sub>3</sub> P	

Alle in der Literatur gefundenen kristallinen Phasen, die sich im Bereich der unterkühlten Schmelze bilden, sind zusammen mit den Ergebnissen dieser Arbeit in der Tabelle 5.2 aufgelistet. In Abbildung 5.3 sind die Zusammensetzungen der aus dem Glas kristallisierten Phasen im quaternären Schaubild Pd-(Cu+Ni)-P mit den Zusammensetzungen der Gleichgewichtsphasen verglichen. Tatsächlich ergeben sich eine Reihe von Übereinstimmungen. So liegt die Zusammensetzung der Primärphase (seesternförmige Kristalle (P) [diese Arbeit] und primäre Phase [Pekarskaya 2001]) im Existenzbereich der Primärdendriten (D), die aus der Schmelze kristallisieren.

Es gibt auch Anzeichen für strukturelle Ähnlichkeiten zwischen den beiden Primärphasen. Zwar gelang keine genaue Strukturbestimmung der Primärdendriten, jedoch stimmen drei Bragg-Reflexe aus



**Abbildung 5.3:** Quasiternäres Phasendiagramm Pd-(Cu+Ni)-P: Vergleich zwischen Gleichgewichtsphasen und bei der Kristallisation des Glases entstandenen Phasen.

Schraffierte Bereiche zeigen Existenzbereiche der Gleichgewichtsphasen nach langsamer Abkühlung der Schmelze aus Abbildung 5.1. Die Farben stehen jeweils für ähnliche Zusammensetzungen: an Pd-angereicherte Phasen: ■, ●, ■, ●, ●, ●, ●, ●, ●, ●; an Ni-angereicherte Phasen: ■, ●, ●; Die Symbole kennzeichneten die Zusammensetzung der wichtigsten Phasen die bei der Kristallisation der Glasphase entstehen. Nominelle Zusammensetzung des Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>-Massivglases ★. Die von verschiedenen Autoren genannten kristallinen Phasen sind mit folgenden Symbolen bezeichnet: ■ - [Pekarskaya 2001], ▽ - [Nishiyama 2001], ● - diese Arbeit

den Röntgendiffraktogrammen der seesternförmigen Phase (P) in Abbildung 4.14 (dort mit P gekennzeichnet) und des aus der Schmelze kristallisierten Gefüges in Abbildung 4.37 (dort bei  $2\theta = 29.34^\circ$ ,  $43.4^\circ$  und  $44.43^\circ$ ) nahezu überein. Dabei sind geringe Abweichungen durch abweichende Zusammensetzungen erkennbar.

Bei den sekundären Phasen finden sich ebenfalls Ähnlichkeiten in der Zusammensetzung zwischen dem Gleichgewichtssystem und den aus dem Glas kristallisierten Phasen ((M), (S) [Pekarskaya 2001]). Obwohl in der vorliegenden Arbeit über die Kristallisationssequenz nach der Primärkristallisation aus dem Glas keine Angaben gemacht werden können, werden mehrere Phasen gefunden, die im Existenzbereich der Ni-armen PdCuP-Phase (rot schraffiert) liegen ((MN) und (L)). Allerdings findet sich in diesem Bereich auch eine Phase, die Ni-reich ist (R). Dagegen entstehen bei der Kristallisation des Glases Phasen mit Zusammensetzungen, die stark von denen der Gleichgewichtsphasen ((MR<sub>1</sub>), (MR<sub>2</sub>) und (N)) abweichen. Während die Cu<sub>3</sub>Pd-Phase, die einen großen Anteil am Gleichgewichtsgefüge hat, bei der Kristallisation des Glases nicht beobachtet wurde, tritt hier die Pd-reiche und Cu-/Ni-arme Phase Pd<sub>3</sub>P auf. Dies ist eine Phase des binären Pd-P-Randsystems [Massalski 1990].

Trotz der Ähnlichkeiten bei der Zusammensetzung konnten keine weiteren besonderen strukturellen Analogien zwischen den Phasen, die aus dem Glas kristallisieren, und den Gleichgewichtsphasen gefunden werden. Die Entmischung im amorphen Zustand bei der Kristallisation aus der Schmelze und aus dem Glas erfolgt aber teilweise in der gleichen Richtung. Das könnte thermodynamische Ursachen haben.

Die entmischten amorphen Bereiche sowie die primären kristallinen Phasen weisen eine Abweichung von der nominellen Zusammensetzung des Glases auf. Das deutet darauf hin, dass die Bildung dieser kristallinen Phasen bei der Wärmebehandlung des Glases im Bereich der unterkühlten Schmelze von einer langreichweitigen Diffusion gesteuert wird. Es wurde auch in vielen konventionellen metallischen Gläsern nachgewiesen, dass die Kristallisation durch eine langreichweitige Diffusion kontrolliert wird [Wang 1983, Imura 1988]. Die Diffusion der langsamsten Komponenten bestimmt die Entmischungskinetik. Die lange Inkubationszeit vor einer kristallinen Keimbildung entspricht der Zeitdauer, die benötigt wird, um die für die jeweilige Phasenbildung nötige Zusammensetzung durch Entmischung zu erreichen. Dieser Prozess leistet einen wesentlichen Beitrag zur thermischen Stabilität von Massivgläsern [Macht 2002]. Zu einer gleichen Aussage kommen

auch A. INOUE ET AL. nach ihren Kristallisationsuntersuchungen am  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Massivglas [Nishiyama 1997, Inoue 1997a].

Die vorliegenden Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen der Wärmebehandlung zeigen eine starke Abhängigkeit der Kristallisation des Massivglases Pd-Cu-Ni-P von der thermischen Vorgeschichte und der Temperaturführung (siehe Abschnitt 4.2). Bereits die geringe Erhöhung der Temperatur der Wärmebehandlung um 10 K führt zu einer bedeutenden Veränderung des Kristallisationsverhaltens (siehe Abschnitt 4.2.2). Im Vergleich zur Wärmebehandlung bei 590 K verlief die Kristallisation während der Wärmebehandlung bei 600 K viel schneller, so dass schon nach 15 h Wärmebehandlung das  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glas gemäß dem DSC-Wärmeflussdiagramm als kristallines Material vorlag. Die Röntgenuntersuchungen zeigen auch ein anderes Beugungsbild als das des bei 590 K vollständig kristallisierten Glases. Aus dem Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme des kristallisierten Glases nach den isothermen Wärmebehandlungen bei 590 K und 600 K stellt man fest, dass sich weitgehend andere kristalline Phasen bilden (siehe Abbildung 4.26). Bei genauer Betrachtung erkennt man die deutlichen Unterschiede in der Intensitätsverteilung sowie in der Position der Beugungsreflexe. Die Bildung der rhomboedrischen Phase vom Typ  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  (P), die als primäre kristalline Phase nach Wärmebehandlung bei 590 K gefunden wurde, wurde während der Wärmebehandlung bei 600 K nicht beobachtet.

Nach Aufheizen der amorphen  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glasproben im Kalorimeter mit einer konstanten Heizrate von 20 K/min bis zu 660 K (dem Beginn der Kristallisation) findet man mittels TEM vereinzelte Kristallite mit völlig anderer Morphologie, Struktur und Zusammensetzung als nach isothermer Wärmebehandlung, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind (siehe Abschnitt 4.2.3). Die Elementarzelle der großen Kristallite B (siehe Abbildung 4.30) hat eine rhomboedrische raumzentrierte Gitterstruktur mit der Gitterkonstante  $a = b = 0.678$  nm und  $c = 8.11$  nm. In den großen Kristalliten erkennt man auch kleine Ausscheidungen mit der Zusammensetzung entsprechend  $\text{Pd}_{61}\text{Cu}_{19}\text{Ni}_4\text{P}_{16}$  (siehe Tabelle 5.2). Aufgrund der kleinen Ausscheidungsgröße im Vergleich zum Elektronenstrahl bei der TEM-EDX-Analyse besteht die Möglichkeit, dass auch noch benachbarte Bereiche bei der lokalen Konzentrationsmessung miterfasst wurden und somit das Ergebnis verfälscht ist. Die Zusammensetzung der größeren Kristallite liegt sehr nahe an der nominellen Zusammensetzung des Glases. Eine Kristallisation der amorphen Matrix ohne Veränderung der Zusammensetzung deutet auf polymorphe Kristallisation hin (siehe Abschnitt 2.6). Allerdings ist nicht zu verstehen, warum es an anderen Stel-

len zur mit Entmischung verbundenen Kristallisation anderer Phasen mit anderer Zusammensetzung kommt. Eine polymorphe Kristallisation steht auch im Widerspruch zu dem bei der Abkühlung der Schmelze und bei isothermer Wärmebehandlung des Glases beobachteten Kristallisationsverhalten.

Die im Kalorimeter bis zu 700 K aufgeheizte Probe ist vollständig kristallin (siehe Abbildung 4.28). Zwei Phasen, die sogenannte Matrix zwischen Lamellen (4) und die bandförmigen Kristallite (5) (siehe Tabelle 4.7), findet man mit leicht abweichenden Konzentrationen auch nach dem Aufheizen bis zu 660 K. Eine weitere Phase (Matrix (1) in Tabelle 4.7) mit ähnlicher Zusammensetzung wurde nach isothermer Wärmebehandlung für 150 h bei 590 K (Matrix (MR<sub>2</sub>) in Tabelle 4.5) gefunden.

Nach allen Wärmebehandlungen weisen die amorphen sowie die kristallinen Phasen eine ausgeprägte Entmischung in Bezug auf Nickel im Vergleich zu den anderen Legierungselementen auf. Darauf führen A. INOUE und N. NISHIYAMA zurück, dass Pd-Cu-Ni-P-Gläser einen höheren Widerstand gegen Kristallisation als ternäre Pd-Ni-P-Gläser aufweisen [Inoue 1997]. N. NISHIYAMA ET AL. vermuten, dass das Kupfer in den kristallinen Phasen gelöst wird, was zu einer Reduzierung der Keimbildungsrate führt. Nach Meinung dieser Autoren wird mit dem Zulegieren des Kupfers in die ternäre Pd-Ni-P-Legierung die Ni-Diffusion erfolgreich unterdrückt [Nishiyama 2001]. Dies soll die langreichweitige atomare Umordnung bei der Kristallisation erschweren. Die oben durchgeführte Abschätzung sowie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen allerdings, dass Nickel weit diffundieren kann.

Wie mit der vorliegenden Untersuchung gezeigt wurde, können je nach den Wärmebehandlungsbedingungen verschiedene kristalline Phasen, die sich in der Zusammensetzung und der Struktur unterscheiden, bevorzugt aus dem Glas gebildet werden. Aus dem Vergleich mit den kristallinen Phasen, die bei der langsamen Abkühlung der flüssigen Schmelze entstanden sind, ergibt sich, dass das aus der unterkühlten Schmelze kristallisierte Gefüge nur wenige der Gleichgewichtsphasen enthält (siehe Abbildung 5.3). J.H. KIM ET AL. und N. NISHIYAMA ET AL. postulieren, dass der metastabile Zustand der unterkühlten Schmelze in einen stabilen kristallinen Endzustand über unterschiedliche metastabile Zwischenzustände, die von der Temperatur, Dauer und Aufheizrate der Wärmebehandlung abhängen, übergeht [Kim 2001, Nishiyama 2002]. Solches Verhalten wurde auch in Zr-basierten Legierungen beobachtet [Macht 2002, Mechler 2004]. In der vorliegenden Untersuchung wurde allerdings nicht beobachtet, dass die einmal kristallisierten Phasen metastabil waren. Zumindest zeigen sich im Röntgendiagramm auch nach längerer Zeit (150 h) keine wesentlichen Veränderungen, nachdem das Glas

bei 590 K nach 100 h bereits vollständig kristallisiert ist (siehe Abbildung 4.14). Andererseits ist die Bildung unterschiedlicher dauerhafter Nichtgleichgewichtsphasen durchaus vorstellbar. Aufgrund der thermischen Vorgeschichte kann ein bestimmter Pfad von verschiedenen möglichen Entmischungs- und Kristallisationspfaden eingeschlagen werden. Diesem Weg folgt dann die weitere Phasenbildung, und es entsteht ein dauerhaftes Nichtgleichgewichtsgefüge (ähnlich wie beim Fe-C-System).

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Kristallisationsverhalten des metallischen Massivglases  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  untersucht. Einer der Schwerpunkte dabei war es, den Kristallisationsweg zu untersuchen. Dazu wurde geprüft, ob das Glas bereits vor Beginn der Kristallisation entmischt und wie die Entmischungsphasen zusammengesetzt sind. Danach wurde der Zusammenhang zwischen den Entmischungsphasen und den Phasen, die während der frühen Stadien der Kristallisation entstehen, untersucht. Durch Vergleich der Phasen, die aus der langsam abgekühlten flüssigen Schmelze kristallisieren, mit denen, die bei Wärmebehandlung des Glases kristallisieren, wurde geprüft, inwieweit die Kristallisation dem thermodynamischen Gleichgewicht folgt. Dabei wurde von der Annahme ausgegangen, dass bei der langsamen Erstarrung Gleichgewichtsphasen entstehen. Vor allem durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Phasen konnten diese im quaternären Pd-(Cu+Ni)-P-System dargestellt und verglichen werden, und die Kristallisationssequenz der  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Schmelze sowie des entsprechenden Glases abgeleitet werden.

Die Struktur des Ausgangsmaterials wurde mittels LIM, XRD, REM und TEM als amorph charakterisiert. Es wurden keine Anzeichen von Inhomogenitäten im Ausgangsmaterial mit 3DAP nachgewiesen. DSC-Messungen mit konstanter Aufheizrate von 20 K/min zeigten einen breiten Temperaturbereich von etwa 95 K zwischen der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur  $T_g$  und der Temperatur des Kristallisationsbeginns  $T_x$ . Deswegen wird das  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Glas als besonderes stabil gegen Kristallisation angesehen.

Die Reihenfolge der Kristallisation bei langsamer Abkühlung der flüssigen Schmelze wurde aus dem

Gefügebild und dem Erstarrungsverlauf im Zusammenhang mit der antikorrelierten An- bzw. Anreicherung der Legierungselemente in der kristallinen Phase und der Restschmelze abgeleitet. Die erste auskristallisierte Phase sind Dendriten, die an Ni und P angereichert sind. Die Zusammensetzung dieser Phase entspricht  $\text{Pd}_{21}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{35}\text{P}_{24}$ , welche dem erwarteten tiefen Eutektikum bei einer P-Konzentration von 17–19 at.% sehr nahe liegt. Die Dendriten sind von einem Saum umgeben, der mehr Pd und weniger Ni und P als die Dendriten enthält. So erstarrt in der näheren Umgebung der Primärdendriten im Bereich des Saumes eine sekundäre Phase mit einer Zusammensetzung,  $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  entsprechend. Diese tetragonale raumzentrierte Phase liegt aber noch nahe an dem vermuteten Eutektikum. Die Existenz des Saumes spricht dafür, dass sich bereits in dieser frühen Phase der Erstarrung lokale Inhomogenitäten in der Schmelze bilden, die aufgrund der hohen Viskosität der Schmelze nicht mehr ausgeglichen werden können. Der Saum ist also vermutlich keine Gleichgewichtsphase.

Nach Kristallisation der Dendriten und des Saumes ist die Restschmelze im Vergleich zur nominellen Zusammensetzung der Legierung Cu-reich und Ni-arm. Sinkt die Temperatur bei der Abkühlung der Schmelze weiter, bilden sich zwei Ni-arme Phasen. Eine davon ist die Ni-arme lamellenartige Phase, die an Cu angereichert ist, mit einer Zusammensetzung entsprechend  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{39}\text{Ni}_2\text{P}_{19}$ . Die zweite Ni-arme Phase mit der Zusammensetzung entsprechend  $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{35}\text{Ni}_2\text{P}_{13}$  hat eine tetragonale primitive Gitterstruktur. Zumindest eine der Ni-armen Phasen kristallisiert zum Ende der Erstarrung vermutlich eutektisch zusammen mit kubischen, geordneten  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Kristalliten ( $L1_2$ -Struktur), die sehr geringe Mengen an Ni und P enthalten.  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  ist eine Gleichgewichtsphase des binären Systems Cu–Pd. Im quasiternären Zustandsschaubild Pd–(Cu+Ni)–P liegt diese Phase weit entfernt von der nominellen Zusammensetzung der Legierung, während alle anderen Phasen innerhalb eines Konzentrationsbereichs liegen, der nur weniger als 20 % von der nominellen Legierungszusammensetzung abweicht.

Auch aus der unterkühlten festen Schmelze kristallisieren Phasen unter langreichweitiger Entmischung. Nach isothermer Wärmebehandlung des Glases bei 590 K benötigte die Kristallisation eine lange Inkubationszeit. Nach 20 h Wärmebehandlung war das Material immer noch amorph. Die 3DAP-Analyse zeigte aber eine Entmischung aller Legierungselemente im nm-Bereich. Die Entmischung erfolgt in Richtung der Zusammensetzung der Primärkristalle, die erst unter weiterer Ni- und P-Anreicherung nach 30 h erschienen. Die erste Pd-reiche kristalline Phase mit einer Zusammensetzung

zung entsprechend  $\text{Pd}_{30}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{31}\text{P}_{27}$  (vereinfacht  $(\text{PdCuNi})_{70}\text{P}_{30}$ ) weist eine seesternförmige Morphologie auf. Sie hat eine rhomboedrische raumzentrierte Gitterstruktur vom Strukturtyp  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ .

Zwischen den Armen der sternförmigen Kristalle wurden mittels TEM entmischte, amorphe Pd-reiche Bereiche mit verringertem Ni- und P-Gehalt identifiziert, deren Zusammensetzung  $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_7\text{P}_6$  entspricht. Nachdem das Glas nach 100 h bei 590 K vollständig kristallisiert war, wurde eine Phase mit einer Zusammensetzung,  $\text{Pd}_{63}\text{Cu}_{23}\text{Ni}_7\text{P}_7$  entsprechend, also ähnlich der Zusammensetzung der amorphen Entmischungsphase, gefunden. Das vollständig kristalline Gefüge enthält neben einem großen Volumenanteil der Primärphase (Seesterne) weitere Pd-reiche und teilweise Ni-arme Phasen. Die entmischten amorphen sowie primären kristallinen Phasen weichen von der nominellen Zusammensetzung des Glases ab. Die primären kristallinen Phasen aus dem Glas und die Primärdendriten aus der Schmelze („Gleichgewichtsphase“) haben ähnliche Zusammensetzungen, und es gibt auch Anzeichen für strukturelle Ähnlichkeiten. Bei den anderen Phasen, die aus dem Glas kristallisieren, gibt es in der Regel keine Ähnlichkeiten mit den sogenannten Gleichgewichtsphasen.

Die Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens bei verschiedenen Temperaturen der Wärmebehandlung zeigten eine starke Abhängigkeit der Kristallisation von der thermischen Vorgeschichte und Temperaturführung. Sogar die geringe Erhöhung der Temperatur der Wärmebehandlung um 10 K führt weitgehend zu anderen kristallinen Phasen als bei Wärmebehandlung bei 590 K.

Ein nochmals völlig andersartiges Kristallisationsverhalten ergibt sich beim Aufheizen der Glasproben im Kalorimeter bis zum Beginn der Kristallisation (660 K) mit einer konstanten Aufheizrate von 20 k/min. Die ersten kristallinen Phasen nach dieser Wärmebehandlung unterscheiden sich vollständig von der bei isothermer Wärmebehandlung bei 590 K gebildeten Primärphase. Eine davon ist eine Pd-reiche Phase mit der Zusammensetzung,  $\text{Pd}_{61}\text{Cu}_{19}\text{Ni}_4\text{P}_{16}$  entsprechend. Unter anderem wurde auch eine rhomboedrisch raumzentrierte, Pd-arme Phase gefunden. Dass bei diesen Kristalliten praktisch die gleiche Zusammensetzung wie beim Glas gemessen wurde, ist nicht mit den anderen Ergebnissen konsistent und konnte bisher nicht erklärt werden.

Nach allen Wärmebehandlungen weisen die amorphen und die kristallinen Phasen eine ausgeprägte Entmischung in Bezug auf Ni auf. Die Vielzahl verschiedener kristalliner Phasen, die sich je nach thermischer Vorgeschichte bilden, zeigt, dass es verschiedene mögliche Entmischungs- und Kristallisationspfade gibt, die zu einem jeweils unterschiedlichen relativ stabilen Nichtgleichgewichtsgefüge

fürten. Die langsame diffusionsgesteuerte Entmischung, die offenbar Voraussetzung für die Keimbildung bei der Kristallisation ist, könnte eine Ursache für die außergewöhnliche thermische Stabilität der Pd-Cu-Ni-P-Gläser sein.

# Literaturverzeichnis

- [Akatsuka 1999] R. Akatsuka, T. Zhang, M. Koshihara and A. Inoue, *Mater. Trans. Japan. Inst. Metals* (1999) **40** 258.
- [Al-Kassab et al.] T. Al-Kassab, H. Wollenberger, G. Schmitz, R. Kirchheim, *Tomography by Atom Probe Field Ion Microscopy*, in F. Ernst, M. Rühle (eds.) *High-Resolution Imaging and Spectrometry of Materials*, Springer Verlag Berlin (2003).
- [Bas 1995] P. Bas, A. Bastel, B. Deconihout, D. Blavette, *Appl. Surf. Sci.* **87-88** (1995) 298.
- [Becker 1935] R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.* **24** (1935) 719.
- [Blavette 1988] D. Blavette, G. Granicher and A. Bostel, *J. de Physique*, **49-C6** (1988) 433.
- [Blavette 1993] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. Sarrau, M. Bouet and A. Menand, *Rev. Sci. Inst.* **64**(10) (1993) 2911.
- [Blavette 1996] D. Blavette, P. Duval, M. Guttman, *Acta mater.* **44** (1996) 4995.
- [Brandt 1975] S. Brandt, *Datenanalyse mit statistischen Methoden und Computerprogrammen* B.I. Wissenschaftsverlag (1975).
- [Bruker 1999] D8 Advance X-Ray Diffractometer. User's Manual. 1998 - 1999 Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.
- [Buchanan 2002] O. Buchanan, *MRS Bulletin* **27** (2002) 850.
- [Busch 1998] R. Busch, E. Bakke, W.L. Johnson, *Acta Mater* **46** (1998) 4725.
- [Cerezo 1988] A. Cerezo, T. Godfrey and G. Smith, *Rev. Sci. Inst.* **59** (1988) 862.

- [Chen 1969] H.S. Chen and D. Turnbull, *Acta Metall* **17** (1969) 1021.
- [Chaoli 2002] M. Chaoli, A. Inoue, *Mater. Trans.* **43** (2002) 3266.
- [Christian 1975] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford (1975).
- [Cliff 1975] G. Cliff and G.W. Lorimer, *J. Microsc.* (1975) 103.
- [Conner 1997] R.D. Conner, A.J. Rosakis, W.L. Johnson, D.M. Owen, *Scr. Mater* **37** (1997) 1373.
- [Czubayko 2000] U. Czubayko, Y. Zhang, N. Wanderka, V. Naundorf and H. Wollenberger, *Z. Metallkd.* **91** (2000) 897.
- [Das 2003] J. Das, W. Löser, U. Kühhn, J. Eckert, S.K. Roy and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4690.
- [Deconihout 1995] B. Deconihout, A. Bostel, M. Bouet, J.M. Sarrau, P. Bas, D. Blavette, *Appl. Surf. Sci.* **87/88** (1995) 428.
- [Drehman 1984] A.J. Drehman and A.L. Greer, *Acta Metal.* **32** (1984) 323.
- [Egami und Waseda 1984] T. Egami und Y. Waseda, *J. Non-Cryst. Solids* **64** (1984) 113.
- [Fan 2000] C. Fan, C.F. Li, A. Inoue and V. Haas, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 3761.
- [Faupel 2003] F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Rätzke, H.R. Schober, S.K. Sharma, H. Teichler, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 237.
- [Fuchs 1990] F.Fuchs, H. Oppolzer and H. Rehme, *Particle Beam Microanalysis*, VCH Verlag, Weinheim (1990).
- [Gibbs 1878] J.W. Gibbs, *Trans.Connect. Acad.* **3** (1876) 108 und *ibid.* (1878) 343.
- [Greer 1993] A.L. Greer, *Nature* **366** (1993) 303.
- [Griesche 2004] A. Griesche, M.-P. Macht, J.-P. Garandet, G. Froberg, *J. Non Crystalline Solids* **336**(3) (2004) 173.
- [Haasen 1994] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, Springer-Verlag Berlin (1994).

- [Haruyama 1999] O. Haruyama, H.M. Kimura, N. Nishiyama and A. Inoue, *J. Non-Cryst. Solid.* **250-252** (1999) 781.
- [Hays 2000] C.C. Hays, C.P. Kim and W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett* **84** (2000) 2901.
- [Heimendahl 1970] M. von Heimendahl *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Vieweg (1970).
- [Hemminger 1989] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer (1989).
- [Herzer 1992] G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mater.* **112** (1992) 258.
- [Hetherington 1986] M.G. Hetherington, A. Cerezo, J. Hyde, G.D.W. Smith, G.M. Worrall, *J. de Phys.* **47-C7** (1986) 495.
- [Imafuku 2000] M. Imafuku, S. Sato, H. Koshiba, E. Matsubara and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* **41** (2000) 424.
- [Imura 1988] T. Imura, M. Suwa and K. Fujii, *Mater. Sci. Eng.* **97** (1988) 247.
- [Inoue 1988] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto, *Japan. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L2248.
- [Inoue 1989] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* (1989) **30** 965.
- [Inoue 1990] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* (1990) **31** 177.
- [Inoue 1991] A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S.G. Kim and T. Masumoto, *Mater. Trans JIM* **32** (1991) 609.
- [Inoue 1995] A. Inoue, *Mat. Sci. Forum* **179-185** (1995) 691.
- [Inoue 1995a] A. Inoue, *Mat. Trans. JIM* **36** (1995) 866.
- [Inoue 1996] A. Inoue, N. Nishiyama and T. Matsuda, *Mater. Trans. JIM* **37** (1996) 181.
- [Inoue 1997] A. Inoue, N. Nishiyama and H. Kimura, *Mater. Trans. JIM* **38** (1997) 179.
- [Inoue 1997a] A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.* **A226-228** (1997) 401.
- [Inoue 1999] A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.* **A267** (1999) 171.

- [James 1982] P.F. James in *Nucleation and Crystallisation in Glass: Advanced in ceramics Vol. 4*, ed. J.H. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H.Beall (1982) 1.
- [JCPDS CuPd] Powder Diffraction File, Card. No. 35-1357, Joint Comitte on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania.
- [Jiang 2001] J.Z. Jiang, Y.X. Zhuang, H. Rasmussen, N. Nishiyama, A. Inoue and C. Lathe, *Europhys. Lett.* **54** (2) (2001) 182.
- [Johnson 1996] W.L. Johnson, *Mater. Sci. Forum* **225 - 227** (1996), 35.
- [Johnson 1999] W.L. Johnson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **554** (1999) 311.
- [Kempen 2002] A.T.W. Kempen, F. Sommer, E.J. Mitteneijer, *Acta Mater.* **50** (2002) 1319.
- [Kim 1990] S.G. Kim, A. Inoue and T. Massumoto, *Mater. Trans., JIM*, **31**, (1990).
- [Kim 2001] J.H. Kim, S.G. Kim and A. Inoue, *Acta Mater.* **49** (2001) 615.
- [Klement 1960] W. Klement, R.H. Willens and P. Duwez, *Nature* **187** (1960) 869.
- [Köster 1993] U. Köster, *Phase Transformations in Rapidly Solidified Alloys, Key Engineering Materials* **81-83** (1993) 647.
- [Köster 1994] U. Köster und J. Meinhard, *Mat. Sci. Eng. A* **178** (1994) 271.
- [Kramer 1937] J. Kramer, *Z. Phys.* **106** (1937) 675.
- [Kui 1984] H.W. Kui, A.L. Greer and D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 615.
- [Kündig 2004] A.A. Kündig, M. Ohnuma, D.H. Ping, T. Ohkubo, K. Hono, *Acta Mater.* **52** (2004) 2441.
- [Lin 1995] X.H. Lin and W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 6514.
- [Löffler 2000] J.F. Löffler, J. Schroers and W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 681.
- [Löffler 2000a] J.F. Löffler, W.L. Johnson, W. Wagner and P. Thiyagarajan, *Mat. Sci. Forum* **343-346** (2000) 179.

- [Löffler 2000b] J.F. Löffler, H.B. Braun and W. Wagner, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1990.
- [Löffler 2000c] J.F. Löffler, S. Bossuyt, St. C. Glade and W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 525.
- [Löffler 2003] J.F. Löffler, Intermetallics **11** (2003) 529.
- [Lu 1999] I.-R. Lu, G. Wilde, G.P. Görler, R. Willnecker, J. Non-Cryst. Solids **250-252** (1999) 577.
- [Lu 2002] I.-R. Lu, Thermodynamische und kinetische Eigenschaften des leichten metallischen Glasbildners Pd-Cu-Ni-P. Dissertation, Köln (2002)
- [Macht 2002] M.-P. Macht, S. Mechler, M. Müller, N. Wanderka, Mater. Sci. Forum **386-388** (2002) 99.
- [Macht 2004] M.-P. Macht, Th. Zumkley, S. Suzuki, S. Mechler, Endformahe Mikrobauteile durch superplastische Umformung von metallischem Massivglas, in P. Portella Fortschritte in der Metallographie, Sonderband der Praktischen Metallographie 35, ed. G. Petzow, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt (2004) 463.
- [Massalski 1990] T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams 2 Ed. (1990) ASM International.
- [Meinhardt 1997] J. Meinhardt, Entmischung, Nanokristallisation und Quasikristallbildung in Zr-Basis-Gläsern, Dissertation, Universität Dortmund, (1997).
- [Mechler 2004] S. Mechler, N. Wanderka, M.-P. Macht, Proc. RQ11, Oxford, 2002, - Materials Science and Engineering, im Druck.
- [Miller und Smith] M.K. Miller, G.D.W. Smith, *Atom Probe Microanalysis: Principles and Application to Materials Problems*, Materials Research Society Pittsburgh, PA, (1989).
- [Miller et al. 1996] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press, (1996).
- [Miller 1998] M.K. Miller, Mater. Sci. Eng. A **250** (1998) 133.
- [Miller 2002] M.K. Miller, T.D. Shen, R.B. Schwarz, Intermetallics **10** (2002) 1047.
- [Müller 1951] E.W. Müller, Z. Physik **131** (1951) 136.

- [Müller und Tsong] E.W. Müller, T.T. Tsong, *Field Ion Microscopy*, Elsevier Publishing Company, New York, (1969).
- [Nishiyama 1997] N. Nishiyama and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, **38**, (1997), 464.
- [Nishiyama 1999] N. Nishiyama and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, **40** (1999) 64.
- [Nishiyama 1999a] N. Nishiyama and A. Inoue, *Acta Mater.* **47** (1999) 1487.
- [Nishiyama 2000] N.Nishiyama, M. Horino, O. Haruyama and A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 3914.
- [Nishiyama 2001] N. Nishiyama, M. Matsushita and A. Inoue, *Scripta mater.* **44** (2001) 1261.
- [Nishiyama 2002] N.Nishiyama and A. Inoue, *Mater. Sci. Forum* **386-388** (2002) 105.
- [Nishiyama 2002a] N.Nishiyama and A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 568.
- [Nishiyama 2002b] N.Nishiyama and A. Inoue, *Intermetallics* **10** (2002) 1141.
- [Owusu et al. 1972] M. Owusu, H. Jawad, T. Lundstroem, S. Rundqvist, *Physica Scripta*, **6** (1972) 67-70.
- [Park 1999] C. Park, M. Saito, Y. Weseda, N. Nishiyama and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* **40** (1999) 491.
- [Pekarskaya 2001] E. Pekarskaya, J. Schroers and W.L. Johnson, *Mat. Res. Soc. Proc.* **644** (2001) L12.7.1.
- [Pekarskaya 2003] E. Pekarskaya, J.F. Löffler and W.L. Johnson, *Acta Mater.* **51** (2003) 4045.
- [Peker 1993] A. Peker and W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* (1993) **63** 2342.
- [Read 1997] H.G. Read, K. Hono, A.P. Tsai, A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A* **226-228** (1997) 453.
- [Reimer 1977] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1977).
- [Reimer 1997] L. Reimer, *Transmission electron microscopy*, Springer-Verlag Berlin, (1997).

- [Rintoul 1996] M.D. Rintoul, S. Torquato, Phys. Rev. Lett., (1996), 4198.
- [Rudolph 2001] C. Rudolph, Superplastische Umformung des metallischen Massivglases Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> zur endformnahen Herstellung von Mikrobauteilen. Studienarbeit, Technische Universität Berlin, (2001).
- [Rüsing 1998] J. Rüsing, V. Naundorf, N. Wanderka, H. Wollenberger, Ultramicroscopy **73** (1998) 267.
- [Rüsing 2002] J. Rüsing, N. Wanderka, U. Czubayko, V. Naundorf, D. Mukherji, J. Rösler, Scripta Materialia **46** (2002) 235.
- [Schneider 1996] S. Schneider, U. Geyer, P. Thiyagarajan, R. Busch, R. Schulz, K. Samwer, W.L. Johnson Mater. Sci. Forum **225-227** (1996) 59.
- [Schroers et al. 2000] J. Schroers, W.L. Johnson and R. Busch, Appl. Phys. Lett. **77** (8), (2000) 1158.
- [Schwarz 1997] R.B. Schwarz and Y. He, Mater. Sci. Forum, **235-238** (1997) 231.
- [Scott 1983] M.G. Scott, in: *Amorphous Metallic Alloys*, Ed. F.E. Luborsky, Crystallization, Butterworths, London, (1983), 144-168 (Chapter 10).
- [Sellberg 1965] B. Sellberg, S. Rundqvist, Acta Chemica Scandinavica, **19** (1965), 760 - 762.
- [Takeuchi 2000a] A. Takeuchi and A. Inoue, Mat. Sci. Eng. **304-306** (2001) 446.
- [Takeuchi 2000b] A. Takeuchi and A. Inoue, Mater. Trans. JIM **41** (2000) 1372.
- [Tomozawa 1979] M. Tomozawa in *Treatise on Materials Science and Technology*, **17**, Glass 11, ed. M. Tomozawa and R.H. Doremus, Academic Press, New York (1979)71.
- [Turnbull 1949] D. Turnbull, J.C. Fischer, J. Chem. Phys. **17** (1949) 71.
- [Turnbull 1969] D. Turnbull, Contemp. Phys. **10** (1969) 473.
- [Uhlmann 1966] D.R. Uhlmann, J.F. Hays and D. Turnbull, Phys. Chem. Glasses **7** (1966) 159.
- [Uhlmann 1982] D.R. Uhlmann in *Nucleation and Crystallisation in Glass: Advanced in ceramics* **4**, ed. J.H. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H.Beall (1982) 80.

- [Volmer 1926] M. Volmer, A. Weber, Z. Phys. Chem. 119 (1926) 227.
- [Wagner 1982] R. Wagner, *Field-Ion-Microscopy in Materials Science in Crystals* **8**, Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- [Wang 1983] W.K. Wang, H. Iwasaki, C. Suryanarayana and T. Masumoto, J. Mater. Sci. **18** (1983) 3765.
- [Waniuk 2003] T. Waniuk, J. Schroers, W.L. Johnson, Phys. Rev. B **67** (2003) 184203.
- [Wiedenmann 1996] A. Wiedenmann, U. Keiderling, M.P. Macht, H. Wollenberger, Mat. Sci. Forum **225-227** (1996) 71.
- [Wilde 1997] G. Wilde, W. Soellner, G. P. Görer, R. Willnecker, S. G. Klose, K. Jeropoulos and H. J. Fecht, Mater. Sci. Eng. **A226** (1997) 434.
- [Yokoyama 1999] Y. Yokoyama, N. Nishiyama, K. Fukaura, H. Sunada, A. Inoue, Mater. Trans. JIM **40** (1999) 696.
- [Yoshizawa 1988] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys. **64** (1988) 6044.
- [Zallen 1983] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New-York, (1983).
- [Zhang 1991] T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto Mater. Trans. JIM **32** (1991) 1005.
- [Zhang 1998] T. Zhang and A. Inoue, Mater. Trans. JIM **39** (1998) 1001.
- [Zhang 1999] T. Zhang and A. Inoue, Mater. Trans. JIM (1999) **40** 301.
- [Zöllmer 2002] V. Zöllmer, K. Rätzke and F. Faupel, Phys. Rev. **B65** (2002) 220201.
- [Zöllmer 2002a] V. Zöllmer, Diffusion in glasbildenden Palladium-Kupfer-Nickel-Phosphor-Legierungen vom Glaszustand bis in die Gleichgewichtsschmelze. Dissertation, Kiel (2002).
- [Zumkley 2002] Th. Zumkley, V. Naundorf, M.-P. Macht, G. Frohbergh, Ann. Chim. Sci. Mat. **27** (2002) 55.
- [Zumkley et al. 2002] Th. Zumkley, S. Suzuki, M. Seidel, S. Mechler, M.-P. Macht, Mater. Sci. Forum **386-388** (2002) 541.

# Danksagung

Diese Arbeit möchte ich meinem Lehrer, Herrn **Prof. Dr. Vladislav V. Kirsanov**, der ihre Fertigstellung leider die nicht mehr miterleben konnte, widmen.

Obwohl ich eigentlich weder studierter Werkstoffwissenschaftler noch Physiker war, führte mich mein Schicksal nicht ohne die unmittelbare Anteilnahme von **Prof. Dr. Vladislav V. Kirsanov** und später **Prof. Dr. Alexander L. Suvorov** in die spannende Welt der *Material Sciences*. Für Ihre freundliche Unterstützung möchte ich mich herzlich bei Ihnen bedanken: *Александр Леонидович, огромное спасибо за Вашу помощь и поддержку!*

In Berlin, ca. 2000 km von meinem Heimatort entfernt, entstand in den Jahren 2000 – 2004 meine Dissertation, die in der Abteilung „Werkstoffe“ des Hahn-Meitner-Instituts Berlin GmbH angefertigt wurde. Dies war die schönste Zeit meines Berufslebens, die bei mir für immer unvergessliche Erinnerungen hinterlassen hat.

Für die gute konstruktive Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima möchte ich mich sehr herzlich bei allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitarbeitern der Abteilung bedanken. Mein besonderer Dank gilt Frau **Dr. Nelia Wanderka**, Frau **Ingrid Dencks**, Frau **Astrid Riedel**, Herrn **Dr. Michael-Peter Macht**, Herrn **Werner Rönnfeldt**, Herrn **Günther Friedrich**, Herrn **Stefan Höring** und Herrn **Martin Kammel**, die durch den sorgsamen Umgang und das einfühlsame Verhältnis meine Aufnahme in die Arbeitsgruppe wesentlich begünstigt und mich immer durch ihre freundlichen Ratschläge und Gespräche unterstützt haben.

Im Verlauf der Arbeit und nach der Rohfassung der Einzelkapitel haben mir viele Gesprächspartner durch ihre Anregungen und ihre nützlichen Hinweise geholfen, wofür ich ihnen allen sehr verbunden bin.

Gedankt sei insbesondere Frau **Dr. Nelia Wanderka** für ihre Aufmerksamkeit und engagierte wissenschaftliche Betreuung sowie die Einführung und Einweisung in die Elektronenmikroskopie, die Atomsondeanalyse und die 3DAP-Probenpräparation sowie die Aufnahme in ihre FIM-Gruppe. Haben Sie meinen besonderen Dank für Ihre unermüdliche Hilfe und Ihre stete Begleitung!

Meinem zweiten wissenschaftlichen Betreuer, Herrn **Dr. Michael-Peter Macht**, danke ich für seine wertvollen Ratschläge, sorgfältigen Ergänzungen und kritischen Diskussionen besonders herzlich. Lieber Herr **Macht**, liebe Frau **Wanderka**, herzlichen Dank für den großen Zeitaufwand und das kritische Lesen des Manuskripts!

Herrn **Prof. Dr. John Banhart** und Herrn **Prof. Dr. Walter Reimers** danke ich von ganzem Herzen für die großzügige Übernahme der Begutachtung meiner Arbeit und die Bereitschaft, mich während der Promotion zu unterstützen.

Herrn **Prof. Dr. Hans-Jürgen Hoffmann** danke ich für das große Interesse an meiner Arbeit, die hilfreichen Ratschläge und für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn **Dr. Volkmar Naundorf** danke ich für die fruchtbaren und kritischen Diskussionen, die bei der Analyse der Atomsondenmessungen entschieden geholfen haben, und für seine gemeinsam mit Herrn **Günter Friedrich** durchgeführte Hilfe bei der Lösung der technischen Probleme mit 3DAP.

Herrn **Dr. Thomas Zumkley** danke ich für die Einführung in DSC und die freundlichen Diskussionen.

Herrn **Dr. Axel Griesche**, Herrn **Stefan Mechler** und Frau **Dr. Astrid Haibel** bin ich für das kritische Lesen der ersten Arbeitsfassung sowie die hilfreichen Ratschläge zur Verbesserung des Textes, die ausführlichen Sprachkorrekturen und aufschlussreiche Diskussionen sehr verbunden. Dir, **Stefan**, danke ich herzlich für Deine Hilfe bei der Durchführung der REM-Messungen und die Einführung in LATEX.

Viele entscheidende Ergebnisse dieser Untersuchung wären nicht ohne die sorgfältige Massivglasherstellung und Hilfe bei Wärmebehandlungen durch Herrn **Werner Rönfeldt** sowie die hervorragende Präparation der REM- und insbesondere TEM-Proben von Frau **Astrid Riedel**, Frau **Christiane Förster** und Herrn **Holger Kropf** möglich gewesen. Für Eure Hilfe auch bei der lichtmikroskopischen Probencharakterisierung bedanke ich mich sehr herzlich.

Herrn **Jörg Bajorat** danke ich für die Ratschläge bei der Bildverarbeitung.

Frau **Ingrid Dencks** – für den unvergesslichen Deutschunterricht und die freundlichen Gespräche, die mich immer wieder aufgemuntert haben.

**Mein lieber Zimmerkamerad Stefan**, danke, dass Du immer für mich Zeit hattest, um meine zahlreichen Fragen zu beantworten und manchmal ziemlich ungeordneten Gedanken in formgerechte Sätze umzuordnen.

Allen meinen Freunden: **Effi** und **Staffan**, **Stefan** und **Johanna**, **Vitaliy**, **Yurij** und **Ilona**, **Olga** und **Alexander**, die ich in Berlin gefunden habe, bin ich für ihre stets selbstverständliche Unterstützung in schwierigen Situationen zu besonderem Dank verpflichtet.

Schließlich möchte ich mich bei **meiner lieben Oluschka**, **meinen Eltern** und **Schwiegereltern** für ihre Unterstützung, Liebe und ihren Glauben bedanken. Auch meiner Tante, Großmutter und Kusine danke ich für alles herzlich! *Мои Дорогие, искренне благодарю Вас всех за Вашу поддержку, веру и любовь!*

*Evgeny Davydov*

*Berlin, August 2004*