

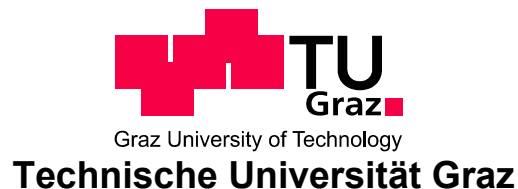
**Martin Luckabauer, BSc**

# **Laserdilatometrie und freies Volumen in metallischen Massivgläsern**

## **MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Advanced Materials Science



Betreuer:

Univ.-Doz. Dr. Wolfgang Sprengel  
Institut für Materialphysik

Graz, September 2010

Deutsche Fassung:  
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....  
(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....  
date

.....  
(signature)

## **Kurzfassung**

Die Arbeit wurde im Rahmen eines Projekts angefertigt, das die Untersuchung des freien Volumens in metallischen Massivgläsern mit Methoden der zeitabhängigen Dilatometrie zum Gegenstand hat. Ein Teil der Arbeit war die Optimierung eines selbstentwickelten Laserdilatometers für rasche Temperaturwechsel im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400°C. Dazu wurden umfangreiche dilatometrische Messungen mit reinem Nickel als Standard durchgeführt. Weiters erfolgten erste Messungen an metallischen Massivgläsern auf Zr-Basis. Dazu wurden die Proben, die in einer Zusammenarbeit von der Universität Ulm bezogen wurden, unterschiedlichen Wärmebehandlungen unterzogen und deren Struktur röntgenographisch charakterisiert. Die aufwendige Probenpräparation ergab, dass die Probenform der metallischen Gläser bei der Herstellung noch für das Laserdilatometer optimiert werden muss. Erste dilatometrische Messergebnisse konnten erfolgreich mit einem kommerziellen Schubstangendilatometer erzielt werden.

## **Abstract**

The work was performed in the framework of a study of free-volume in bulk metallic glasses employing methods of time-dependent dilatometry. One part of the work was the optimization of a self-developed laser-dilatometer for rapid temperature changes in the temperature range from ambient temperature to 400°C. For this purpose extensive measurements were carried out using pure nickel as reference material. In a second part, first measurements on Zr-based bulk metallic glasses were performed. Specimens that were obtained in collaboration with the University of Ulm were characterized by x-ray diffraction after various heat treatments. Methods of elaborate sample preparation for laser-dilatometry showed that the initial specimen shape after casting has still to be optimized. First dilatometric results were successfully obtained using a commercial push-rod dilatometer.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen metallischer Gläser</b>	<b>2</b>
2.1	Gläser . . . . .	2
2.2	Glasübergang . . . . .	3
2.3	Theorie des freien Volumens . . . . .	4
2.4	Massive metallische Gläser . . . . .	9
2.5	Diffusion und freie Volumen in metallischen Massivgläsern . . . . .	12
2.5.1	Grundlagen der Diffusion . . . . .	12
2.5.2	Mechanismen der Diffusion . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Proben</b>	<b>20</b>
3.1	Herstellung . . . . .	20
3.2	Probenvorbereitung Laserdilatometer . . . . .	20
3.3	Probenvorbereitung Linseis L75 . . . . .	24
3.4	Probenvorbereitung Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Dilatometrie</b>	<b>25</b>
4.1	Laserdilatometer . . . . .	25
4.2	Michelson Interferometer . . . . .	28
4.3	Störeinflüsse und Fehlerquellen . . . . .	31
4.3.1	Direkte Temperatureinflüsse . . . . .	31
4.3.2	Indirekte Temperatureinflüsse . . . . .	35
4.4	Probenhalter . . . . .	36
4.5	Ofen . . . . .	38
4.6	Temperaturmessung . . . . .	42

4.7	Wiederholgenauigkeit und Drift . . . . .	43
4.8	Linseis L75 Schubstangendilatometer . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Messungen</b>	<b>48</b>
5.1	Nickel . . . . .	48
5.2	Metallische Gläser . . . . .	52
5.2.1	Probe 3 . . . . .	53
5.2.2	Probe 4 . . . . .	57
5.2.3	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	60
5.2.4	Umwandlungsverhalten . . . . .	64
5.2.5	Röntgenographische Korngrößenbestimmung . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>72</b>

# 1 Einleitung

Metallische Massivgläser stellen eine viel versprechende, relativ neue Klasse von Materialien dar. Durch ihre amorphe Struktur ergeben sich Eigenschaften, welche in kristallinen Legierungen nur schwer realisierbar sind. Ideal elastisches Verhalten in Kombination mit hoher Festigkeit und chemischer Beständigkeit sind nur einige Beispiele. Abseits dieser makroskopischen Eigenschaften sind metallische Massivgläser aber auch ein hoch interessantes Forschungsthema in Bezug auf die mikroskopischen Vorgänge bei der Glasbildung. Untersuchungen zum Glasübergang und zur Diffusion in amorphen Metallen und unterkühlten Metallschmelzen wurden erst durch komplexe vielkomponentige Legierungssysteme mit hinreichend großer Resistenz gegen Kristallisation möglich.

Das Verständnis der Bildung und Ausheilung von freiem Volumen in einem Festkörper ist von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der Strukturbildungsvorgänge im jeweiligen Material. Diese meist reversiblen Vorgänge können über die Längenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur studiert werden. Ziel dieser Arbeit am Institut für Materialphysik war es, mit der Methode der Dilatometrie metallische Massivglasproben unterschiedlicher Zusammensetzung in Bezug auf das temperaturabhängige Verhalten des freien Volumens zu untersuchen. Dabei war die Anpassung des vorhandenen Laserdilatometers an die Anforderungen der Messung ein weiterer inhaltlicher Schwerpunkt. Im Gegensatz zu herkömmlichen dilatometrischen Messungen bei denen hauptsächlich Längenänderungen bei einer konstanten Aufheiz bzw. Abkühlrate studiert werden, soll das Laserdilatometer isotherme Langzeitmessungen möglich machen. Hierzu ist es notwendig eine möglichst schnelle und zuverlässige Aufheizung der Proben zu realisieren ohne die Stabilität des Messsystems zu beeinflussen. In diesem Zusammenhang wurden im Rahmen dieser Arbeit theoretische Überlegungen zum vorhandenen Ofen angestellt, um zukünftig eine Optimierung der Regelung zu ermöglichen.

## 2 Grundlagen metallischer Gläser

Im Folgenden sollen kurz die wichtigsten Aspekte der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien erläutert werden. Nach einer allgemeinen Betrachtung der Substanzklasse der Gläser und des Phänomens des Glasüberganges wird im Abschnitt über die Theorie des freien Volumens (Free Volume Theory [1]) ein kurzer Einblick in die Theorie der amorphen Substanzen gegeben. Zum Abschluss wird noch der Begriff des massiven metallischen Glases näher erklärt und näher auf die Diffusion in diesen Materialien eingegangen.

### 2.1 Gläser

Als Glas wird grundsätzlich jeder Feststoff bezeichnet, der keine kristalline Struktur im eigentlichen Sinn aufweist, d.h. über keine atomare Fernordnung verfügt. Diese Definition geht über die Besetzung des Begriffes Glas im allgemeinen Sprachgebrauch hinaus, wo meist nur amorphe Materialien auf Basis von  $\text{SiO}_2$  als Glas bezeichnet werden. Heute sind für alle chemischen Bindungstypen Gläser bekannt. Vor allem die kovalent/ionisch gebundenen Silikatgläser und die Van der Waals gebundenen Polymere haben große technische Bedeutung erlangt. Gläser deren Atome metallisch gebunden sind, stellen aufgrund des schwieriger zu erreichenden Glaszustandes in diesen Systemen eine relativ neue Materialklasse dar. Das Stichwort Glaszustand deutet bereits darauf hin, dass ein Glas einen allgemeinen Ungleichgewichtszustand eines Festkörpers darstellt, welcher je nach Aufbau und Zusammensetzung mehr oder weniger stabil sein kann. Der Glaszustand von Festkörpern wurde erstmals von Turnbull et al. in den 1950er Jahren mit der klassischen „Free Volume Theory“ theoretisch beschrieben [1]. Turnbull entwickelte dabei die Theorie ausgehend von Kohlenwasserstoffdaten und konnte durch die Verknüpfung von Glasbildungsfähigkeit und Diffusionskoeffizienten zeigen, dass prinzipiell jede Flüssigkeit in den

Glaszustand überführbar ist, wenn sie nur schnell genug abgekühlt wird. Als Prüfstein dieser Theorie galten von Anfang an die Metalle. Die hohe Beweglichkeit der Atome in Metallschmelzen impliziert eine geringe Viskosität und führt zu einer hohen Ordnungsgeschwindigkeit beim Phasenübergang Schmelze – Kristall. Die Herstellung des ersten metallischen Glases gelang schließlich Duwez et al. [2] 1960, durch Realisierung einer Abkühlrate von  $> 10^6 \text{ Ks}^{-1}$ .

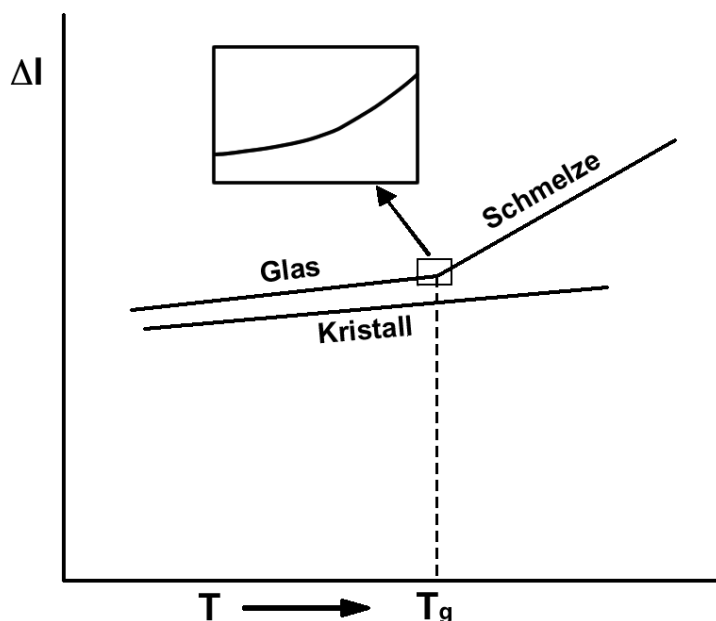
Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gläser zählen zur Gruppe der metallischen Massivgläser (bulk metallic glasses - BMGs) wie sie seit den 1980er Jahren bekannt sind. Die zentrale Eigenschaft dieser Gläser ist die relativ geringe Abkühlrate (im Bereich von einigen 10 bis  $0,1 \text{ Ks}^{-1}$ ) um den Glaszustand zu erreichen. Die damit verbundene Möglichkeit Proben im cm Bereich herzustellen erklärt die Bezeichnung Massivgläser (im Folgenden BMGs).

## 2.2 Glasübergang

Beim Abkühlen der Schmelze unter die Kristallisationstemperatur kommt es zu einer stetigen Erhöhung der Viskosität, da thermisch aktivierte kinetische Prozesse immer langsamer ablaufen. Bei einer bestimmten Temperatur  $T_g$  die i.A. von der Abkühlrate abhängig ist, kommt es zum Glasübergang bei dem sich z.B. die Wärmekapazität und der thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials ändern. In Abb.2.1 ist schematisch der Verlauf der Probenlänge über die Temperatur aufgetragen. Beim Glas ändert sich bei  $T_g$  die Steigung der thermischen Ausdehnung und nähert sich derer eines Kristalls an.

Betrachtet man den Glasübergang etwas genauer stellt man fest, dass es sich bei der Glastemperatur  $T_g$  eher um eine Definition handelt als um eine echte Materialkonstante. Der Übergang von der unterkühlten Schmelze zum Glas ist ein kontinuierlicher Prozess und zeichnet sich durch einen stetigen Verlauf der 1. Ableitung von  $\Delta l$





**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Transformationsbereiches eines Glases und des dazugehörigen Kristalls. Die Größe  $\Delta l$  steht für die Längenänderung, der Transformationsbereich ist zusätzlich vergrößert dargestellt. Ein analoges Verhalten zeigt die Wärmekapazität.

in Abb. 2.1 aus. Die Glastemperatur  $T_g$  wird üblicherweise durch anpassen von Geraden oberhalb und unterhalb des Transformationsbereiches bestimmt. Atomar betrachtet, kann man sich den Glasübergang als eine Art kinetische Hemmung vorstellen. Unterhalb der Glastemperatur ist auch nach langer Zeit nicht mit Kristallisation zu rechnen. Die mechanischen Eigenschaften ändern sich von denen einer Flüssigkeit zu jenen eines nahezu rein elastischen Festkörpers.

### 2.3 Theorie des freien Volumens

Im Folgenden soll kurz eine mögliche Theorie zur Beschreibung des Glaszustandes, die Theorie des freien Volumens (Free Volume Theorie - FVT), von Turnbull und Cohen [1, 3, 4], vorgestellt werden. Trotz Kritik an der Theorie in Bezug auf metallische Gläser [5] ist diese heute weit verbreitet.

In Flüssigkeiten ist der Bereich der unterkühlten Schmelze und der Bereich des Glases durch den Glasübergang (siehe auch Abb. 2.1) von einander getrennt. Die charakteristische Größe dieses Übergangs ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , welche aus Messungen der thermischen Ausdehnung oder der Wärmekapazität bestimmt werden kann. Obwohl das Glas und die unterkühlte Schmelze zur gleichen thermodynamischen Phase gehören, ändern sich Eigenschaften wie spezifische Wärme, Ausdehnungskoeffizient oder Viskosität in einem schmalen Temperaturbereich sehr stark. Im Falle der Viskosität beträgt die Änderung sogar mehrere Größenordnungen, so dass man unterhalb von  $T_g$  die Eigenschaften eines Festkörpers vorfindet, während oberhalb klar die Eigenschaften einer Schmelze dominieren. Die Grundannahme der FVT ist nun, dass der Glasübergang (von höheren Temperaturen kommend) aus dem Verschwinden von freiem Volumen resultiert und dadurch die Diffusion von Atomen oder Molekülen in der Flüssigkeit weitestgehend gehemmt wird. Quantitativ läßt sich der Zusammenhang von Fluidität  $\Phi$  ( $\frac{1}{\eta}$ ) und freiem Volumen durch die empirische Doolittle Gleichung beschrieben:

$$\Phi = A \cdot \exp \left[ - \left( \frac{q\nu_0}{\nu_f} \right) \right] \quad (1)$$

Hierin ist  $q$  eine Konstante,  $\nu_0$  das Volumen eines Moleküls (oder Atoms im Falle von atomaren Flüssigkeiten) und  $\nu_f$  das freie Volumen welches durch

$$\nu_f = \bar{\nu} - \nu_0 \quad (2)$$

mit  $\bar{\nu}$  dem spezifischen Volumen, gegeben ist. Das spezifische Volumen ist das jedem Molekül zur Verfügung stehende Volumen, bei einer gegebenen Temperatur (Käfigvolumen s.u.). Mit den beiden Annahmen, dass erstens molekularer Transport nur dann möglich ist, wenn das freie Volumen einen gewissen kritischen Wert  $\nu^*$  erreicht und zweitens mit der Umverteilung von freiem Volumen keine Energieänderung des

Systems verbunden ist, kann der folgende Zusammenhang für den Selbstdiffusionskoeffizienten abgeleitet werden [1]:

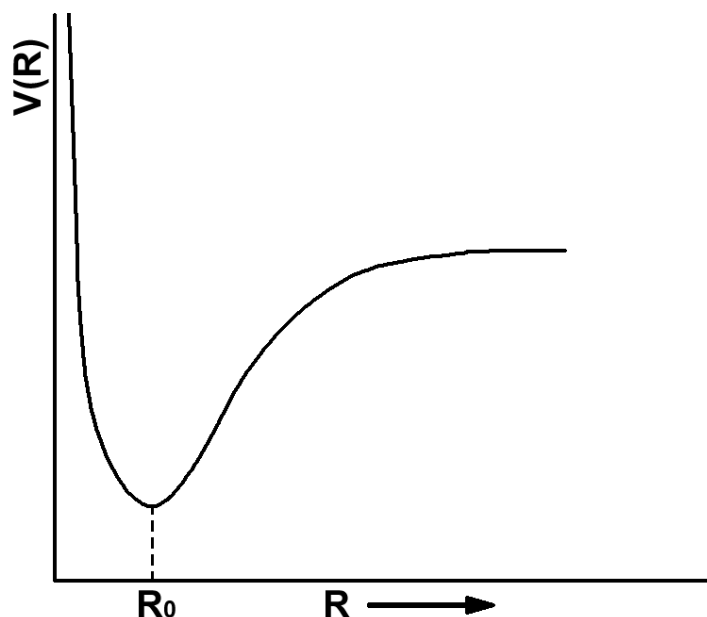
$$D = ga^*u \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\gamma v^*}{v_f} \right) \right] \quad (3)$$

In dieser Gleichung bezeichnet  $g$  einen Geometriefaktor,  $a^*$  den Moleküldurchmesser,  $u$  die kinetische Gasgeschwindigkeit und  $\gamma$  einen Überlappfaktor der zwischen  $\frac{1}{2}$  und 1 liegt.

Um die Entstehung und Verteilung von freiem Volumen im Rahmen der FVT zu verstehen bedarf es einer genaueren Betrachtung der interatomaren Potentiale, insbesondere in Abhängigkeit von der Temperatur. In Abb. 2.2 ist eine mögliche interatomare Potentialfunktion nach Lennard – Jones dargestellt. Bei  $R < R_0$  steigt das Potential stark an und geht für  $R$  gegen 0 gegen  $\infty$ . Im Bereich  $R > R_0$  geht die Funktion nach einem kontinuierlichen Anstieg für größere  $R$  in einen linearen Bereich über. In der FVT wird jedem Atome bzw. Molekül ein zur Verfügung stehendes Volumen  $\bar{v}$  zugeordnet, ein so genannter Käfig. Die in den Zentren der Käfige sitzenden Teilchen schwingen bei Temperaturen  $> 0$  K mit einer Amplitude  $\propto k_B T$  um ihre Ruhelage. Diese Schwingung ist aufgrund der Form des Potentials anharmonisch. Betrachtet man den mittleren Käfigradius  $\bar{R}$  so stellt man fest, dass dieser mit zunehmender Temperatur immer größer wird. Liegt  $\bar{R}$  im Bereich des Gleichgewichtsabstandes  $R_0$  so gilt für die gesamte thermische Ausdehnung:

$$\frac{(\bar{v} - v_0)}{v_0} = \frac{\Delta \bar{v}}{v_0} = A(\bar{R} - R_0) \quad (4)$$

Dieses Überschussvolumen (excess volume)  $\Delta \bar{v}$  wird nun so auf die vorhandenen Käfige aufgeteilt, dass die potentielle Energie des Systems minimal ist. Ist die Temperatur gering und  $\bar{R}$  im Bereich von  $R_0$  so folgt aus der Form des Potentials (Abb. 2.2),



**Abbildung 2.2:** Darstellung des interatomaren Potentials nach Lennard-Jones.  $R_0$  bezeichnet den Gleichgewichtsabstand zweier Atome. Ab einem gewissen  $R$  geht die Funktion in einen linearen Bereich über.

dass eine gleichmäßige Aufteilung des Volumens auf alle vorhandenen Käfige am günstigsten ist. Sei nun  $\Delta\epsilon$  die Steigerung der potentiellen Energie bei nicht gleichmäßiger Verteilung des excess volumes. Diese Verteilungsenergie ist sehr groß wenn  $\bar{R}$  im Bereich von  $R_0$  liegt. Steigt nun die Temperatur und somit auch  $\bar{R}$  beginnt diese Energie zu fallen, bis sie schließlich zu Null wird wenn  $\bar{R}$  im linearen Bereich von  $V(R)$  liegt. Bei genügend hoher Temperatur gibt es also einen Anteil des Excess Volumens, der ohne Erhöhung der Energie des Systems umverteilt werden kann. Dieser Teil wird freies Volumen (free volume)  $\nu_f$  genannt:

$$\Delta\bar{v} = \nu_f + \Delta\nu_c \quad (5)$$

$\nu_c$  bezeichnet das gebundene Volumen.

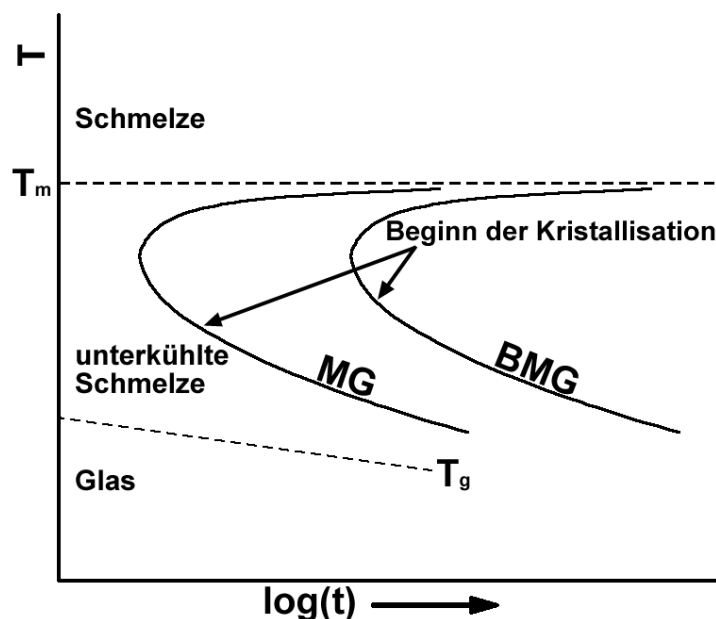
Die thermische Ausdehnung eines Glases kann man nun in zwei Bereiche (Abb. 2.1) unterteilen. Im Bereich geringer Temperatur unterhalb des Glasübergangs ist die ther-

mische Ausdehnung bestimmt durch die Anharmonizität der Gitterschwingungen. Die Verteilungsenergie ist sehr groß und somit wird jedes zusätzliche Volumen gleichmäßig auf alle Käfige verteilt:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{v} &\approx \Delta v_c \\ v_f &\approx 0\end{aligned}$$

Ab einer gewissen Temperatur liegt  $\bar{R}$  im linearen Bereich von  $V(R)$  und zusätzliches Volumen kann frei verteilt werden. Das Auftreten dieses Anteils des freien Volumens führt zur Änderung der makroskopisch beobachteten thermischen Ausdehnung und zur rapiden Abnahme der Viskosität.

Im Gegensatz zu kristallinen Festkörpern in denen Diffusion über Gitterleerstellen erfolgt die existieren bis sie von einem Atom besetzt werden, ist das freie Volumen in Gläsern statistischen Fluktuationen unterworfen. Diffusion kann stattfinden wenn an einer bestimmten Stelle in der Struktur ein kritischer Wert  $v^*$  (s.o.) überschritten wird. Das Volumen kann aber auch ohne atomare Umordnung wieder verschwinden. Die notwendige Größe von  $v^*$  bezogen auf die Konstituenten des Glases wird in der Literatur, insbesondere im Rahmen der BMGs, kontrovers diskutiert [5]. Freies Volumen, dass bei einer Temperatur oberhalb der Glastemperatur vorhanden ist kann bei genügend hoher Abkühlrate in der Struktur erhalten bleiben (trapped free volume TFV). Charakteristisch ist dieses vor allem für Gläser bei denen in der Herstellung eine sehr hohe Abkühlrate der Schmelze verwendet wurde. Bei der ersten Aufheizung einer Probe aus einem solchen Material beginnt das TFV ab einer gewissen Temperatur auszuheilen (siehe z.B. [6]).



**Abbildung 2.3:** Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild für ein konventionelles (MG) und ein massives metallisches Glas (BMG). Eingezeichnet sind die beiden Thermodynamischen Phasen der Schmelze und des Kristalls. Die Temperatur  $T_g$  unterhalb jener nicht mehr mit Kristallisation zu rechnen ist, ist von der Abkühlrate abhängig. Zu beachten ist weiters die logarithmische Zeitskala.

## 2.4 Massive metallische Gläser

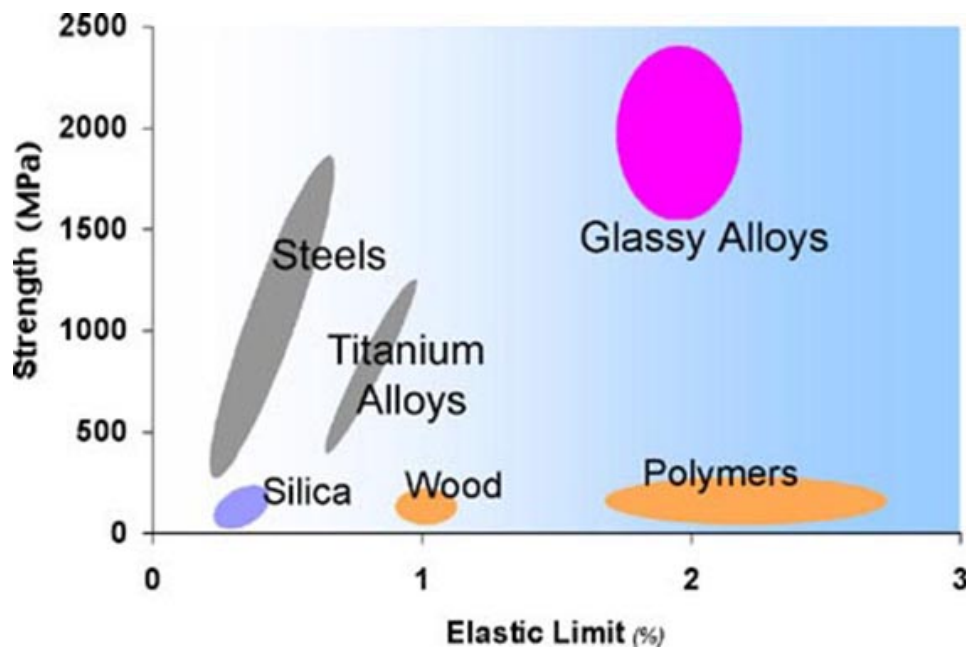
Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gläser zählen, wie schon weiter oben erwähnt, zur Gruppe der metallischen Massivgläser. Eine allgemeine Definition ab welcher erzielbaren Probendicken von einem Massivglas gesprochen werden kann gibt es nicht. Die maximal erzielbaren Werte liegen heute im Bereich von einigen cm [5]. Als Spezifikum der jeweiligen Legierung kann die mindestens notwendige Abkühlrate angegeben werden. In Abb. 2.3 ist schematisch ein sog. Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild für ein konventionelles (MG) und ein massives metallisches Glas (BMG) zu sehen. In diesem Diagramm sind die Bereiche der Kristallisation als charakteristische „Nasen“ eingezeichnet. Diese Form erklärt sich aus der mit abnehmender Temperatur steigenden Keimbildungsrate auf der einen Seite und der dabei gleichzeitig abnehmenden Diffusionsgeschwindigkeit auf der anderen Seite. Zu be-

achten ist die logarithmische Zeitskala, die notwendige Abkühlrate ist bei konventionellen metallischen Gläsern um mehrere Größenordnungen höher als bei BMGs.

Eine grobe Einteilung der BMGs gelingt auf Basis des Hauptlegierungselements. Legierungen auf Basis der frühen Übergangsmetalle Zr und Ti zeichnen sich durch sehr gute Glasbildungsfähigkeit und gute mechanische Eigenschaften aus. Unter dem Markennamen „Vitreloy“ sind Zr basierende Legierungen auch die kommerziell am weitesten verbreiteten BMG Werkstoffe. Hauptsächlich von Inoue et.al. wurden Legierungssysteme auf Basis der späten Übergangsmetalle Fe, Ni und Co untersucht, welche in Anlehnung an eines der erfolgreichsten Materialien unserer Zeit im Falle von Fe auch gerne als „amorpher Stahl“ bezeichnet werden. Diese Materialien zeichnen sich durch die höchsten bekannten Festigkeitswerte für metallische Werkstoffe aus [7], die Glasbildungsfähigkeit ist allerdings geringer als bei den Zr basierenden Gläsern. Auch für die Platinmetalle Pt und Pd sowie für Cu sind BMG Systeme bekannt.

Durch die Entdeckung der BMGs wurde es zum ersten Mal möglich den Glaszustand, den Glasübergang und den Zustand der unterkühlten Schmelze in metallischen Systemen zu untersuchen. Insbesondere die große Stabilität gegen Kristallisation macht es möglich, reversibel die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme beim Glasübergang zu studieren. Auch Diffusionsexperimente können oberhalb und unterhalb der Glastemperatur durchgeführt werden, um Aussagen über die Kinetik in metallischen Gläsern treffen zu können [8, 9].

Abseits der Untersuchungen den Glasübergang betreffend stellen metallische Massivgläser auch eine interessante Werkstoffgruppe in Bezug auf die mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften dar. Exemplarisch soll hier das nahezu ideal elastische Verhalten der metallischen Gläser erwähnt werden. In Abb. 2.4 ist schematisch die Festigkeit über die elastische Streckgrenze aufgetragen. Aufgrund



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der Festigkeit als Funktion der elastischen Streckgrenze für einige Werkstoffgruppen [10].

dieser Eigenschaftskombination wird Verformungsenergie zu einem hohen Anteil rein elastisch wieder abgegeben. Ein Problem bezüglich der mechanischen Eigenschaften stellt der bei den meisten Legierungen nur schwach ausgeprägte plastische Verformungsbereich dar. Auf eine elastische Verformung folgt oft katastrophales Versagen, was die Anwendungsmöglichkeiten in der Praxis stark limitiert.



## 2.5 Diffusion und freie Volumen in metallischen Massivgläsern

Mit der Entdeckung der BMGs wurde es zum ersten Mal möglich Diffusionsvorgänge in einem weiten Temperaturbereich zu studieren. In konventionellen metallischen Gläsern liegt die Kristallisationstemperatur  $T_x$  i.A. unterhalb der (fiktiven) Glastemperatur  $T_g$ . Eine längere Glühung des Glases bei Temperaturen um  $T_g$  ist somit nicht möglich. Im Gegensatz dazu liegt bei BMGs  $T_x$  in den meisten Fällen bedeutend höher als  $T_g$ , was Glühungen im Bereich der stark unterkühlten Schmelze für einen ausreichend langen Zeitraum ermöglicht.

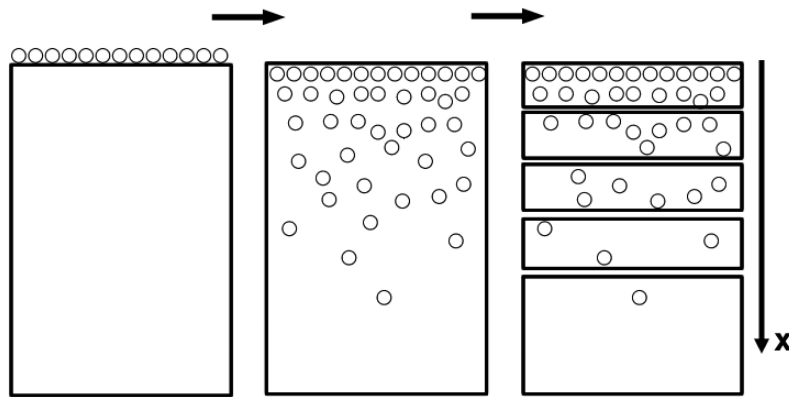
Die vom Standpunkt der Diffusion am besten untersuchte BMG Legierung ist Vitreloy 4 mit der nominellen Zusammensetzung  $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ . Für diese Legierung wurde das Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild genau bestimmt [11]. Die Kenntnis eines solchen Diagrammes ist ein großer Vorteil, die Bestimmung stellt allerdings einen großen messtechnischen Aufwand dar. Diffusionsmessungen in Vitreloy 4 liegen für verschiedene Elemente vor, z.B. für Be [12], Ni [8], Zr [13] und auch Hf [14]. Für eine Zusammenstellung sei auf den Übersichtsartikel Ref. [15] verwiesen.

### 2.5.1 Grundlagen der Diffusion

Die Diffusion in homogenen Festkörpern wird durch das 2. Fick'sche Gesetz (hier in 1 dimensionaler Form) beschrieben:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (6)$$

Dabei bezeichnet  $C(x, t)$  die Konzentration der diffundierenden Spezies an der Stelle  $x$  zur Zeit  $t$ . Der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient (hier konzentrationsunabhängig) bestimmt die Geschwindigkeit des Diffusionsvorganges. Die Lösung der obigen Differentialgleichung hängt von den Anfangs- und Randbedingungen und so-



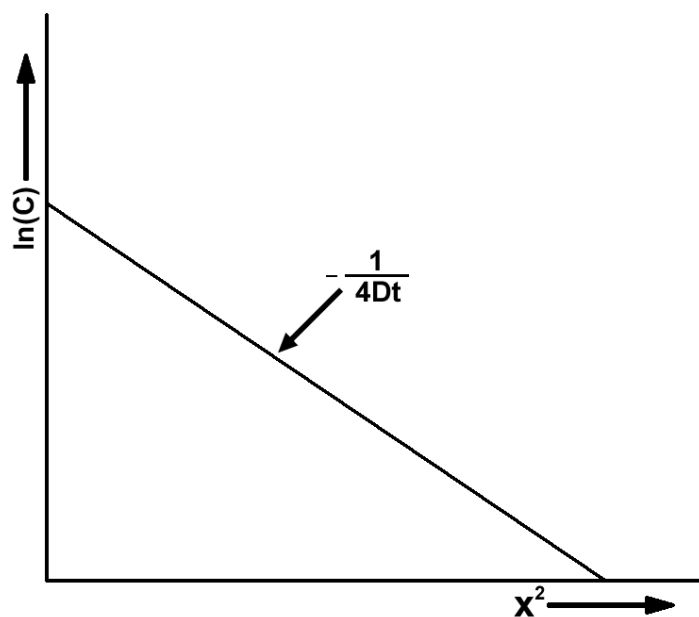
**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der Tracerdiffusion. Die aufgebrauchten Atome diffundieren während der Glühung in den Festkörper ein. Nach der Schichtenteilung wird die Konzentration in den einzelnen Schichten bestimmt.

mit von den experimentellen Bedingungen ab. Häufig wird bei Diffusionsexperimenten eine dünne Schicht der zu untersuchenden Substanz (Tracer) auf den Festkörper aufgebracht und die Probe anschließend für eine bestimmte Zeit bei einer bestimmten Temperatur geblüht. Nach der Glühung wird die Probe in dünne Schichten zerteilt und die Konzentration des Tracers in den einzelnen Schichten bestimmt. Dieser Vorgang ist in Abb.2.5 anschaulich dargestellt.

Wird die anfangs aufgebrauchte Schicht als unendlich dünn und der Festkörper als halbunendlich angenommen (d.h. in Richtung  $+x$  unendlich ausgedehnt), ist folgender Zusammenhang Lösung der Diffusionsgleichung 6 (genau Herleitung siehe z.B. [16]):

$$C(x, t) = \frac{S_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7)$$

Dabei ist  $S_0$  die Anfangskonzentration pro Einheitsfläche. Diese Lösung wird als Dünnschichtlösung bezeichnet. Die Größe  $2\sqrt{Dt}$  wird als mittlere Eindringtiefe bezeichnet und ist eine charakteristische Größe des Diffusionsvorgangs. Aus der Gestalt der Lösung ist ersichtlich, dass die gesuchte Größe  $D$  durch eine Linearisierung



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der Linearisierung von Gleichung 7. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich bei bekannter Glühzeit der Diffusionskoeffizient.

bestimmt werden kann. Die Bestimmung der Tracerkonzentrationen in den einzelnen Schichten kann, bei Verwendung eines radioaktiven Isotops als Tracer, direkt aus der Messung der Aktivität der einzelnen Schichten erfolgen. Wird ein nicht radioaktiver Tracer verwendet muss auf andere Methoden wie z.B. die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) zurückgegriffen werden. In Abb. 2.6 ist schematisch die Linearisierung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten dargestellt.

Auch für andere als die hier beschriebenen Rand und Anfangswerte existieren analytische Lösungen der Differentialgleichung 6. In diesem Zusammenhang sei auf das Buch von H. Mehrer Diffusion in Solids [16] verwiesen. Eine Abweichung des Diffusionsverhaltens von Gl. 7 ergibt sich im Falle einer (langsamen) strukturellen Relaxation, wie sie bei BMGs insbesondere bei der ersten Glühung nach der Herstellung beobachtet werden kann. In diesem Fall wird der Diffusionskoeffizient zeitabhängig, dies kann in Gl. 7 durch Ersetzen von  $D$  durch dessen zeitlichen Mittelwert berück-

sichtigt werden:

$$\bar{D}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t D(t') dt' \quad (8)$$

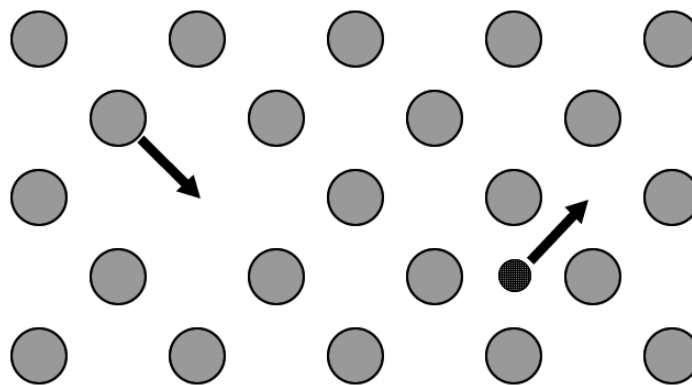
Somit ist aber auch nur mehr der zeitliche Mittelwert des Diffusionskoeffizientens experimentell zugänglich. Durch Ableiten von Gl. 8 nach der Zeit erhält man:

$$D(t) = \bar{D}(t) + t \frac{d\bar{D}(t)}{dt} \quad (9)$$

Werden in einem Experiment genügend zeitliche Mittelwerte als Funktion der Glühzeit bestimmt kann man die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zeit bestimmen und somit in einem Diagramm darstellen. Messungen dieser Art zeigen meist eine Abnahme von  $D$  bis zu einem Plateauwert, was auf strukturelle Relaxation zurückzuführen ist [15].

### 2.5.2 Mechanismen der Diffusion

Die Diffusionsgleichung 6 wurde rein phänomenologisch aus makroskopisch beobachtbaren Vorgängen abgeleitet und sagt somit nichts über die der Diffusion zugrunde liegenden atomaren Prozesse aus. Historisch betrachtet ist die Theorie der Vorgänge, die der Diffusion zugrunde liegen wesentlich jünger als die Diffusionsgleichung selbst. Heute weiß man, dass die Ursachen in atomaren Sprungprozessen zu suchen sind. Diese können im Rahmen der Random Walk Theorie beschrieben werden [16]. In kristallinen Festkörpern ist das Kristallgitter Ausgangspunkt aller Überlegungen. Die Diffusion über Zwischengitterplätze, die sog. interstitielle Diffusion und die Diffusion über Gitterleerstellen, die sog. Leerstellendiffusion sind die am häufigsten anzutreffenden Prozesse. Andere Mechanismen wie der direkte Platzwechsel von Nachbaratomen oder der Ringmechanismus sind aufgrund ihrer hohen Aktivierungsener-



**Abbildung 2.7:** Darstellung zweier Diffusionsprozesse. Links ist die Diffusion über Gitterleerstellen zu sehen. Hierbei kann es sich um ein gittereigenes Atom handeln (=Selbstdiffusion) oder aber auch um ein gelösten Fremdatom. Rechts ist die direkte interstitielle Diffusion dargestellt. Das kleiner gezeichnete Atom soll andeuten, dass dieser Prozess eher von kleinen Fremdatomen genutzt wird.

gie eher selten. In Abb. 2.7 ist die Diffusion über Leerstellen und die direkte Zwischengitterdiffusion dargestellt.

Tritt bei der Diffusion einer einzelnen Spezies über einen bestimmten Temperaturbereich ein definierter Diffusionsmechanismus auf, so gilt für die Diffusionskonstante  $D$  der folgende einfache Temperaturzusammenhang:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (10)$$

Mit  $D_0$  einer Konstanten,  $E$  der Aktivierungsenergie für den Sprungprozess,  $T$  der thermodynamischen Temperatur und  $k_B$  der Boltzmann Konstante. Die Aktivierungsenergie kann aus Gl. 10 durch einen Arrhenius Plot bestimmt werden. Diffusionsvorgänge die eine solche Temperaturabhängigkeit aufweisen werden ganz allgemein als vom Arrhenius Typ bezeichnet.

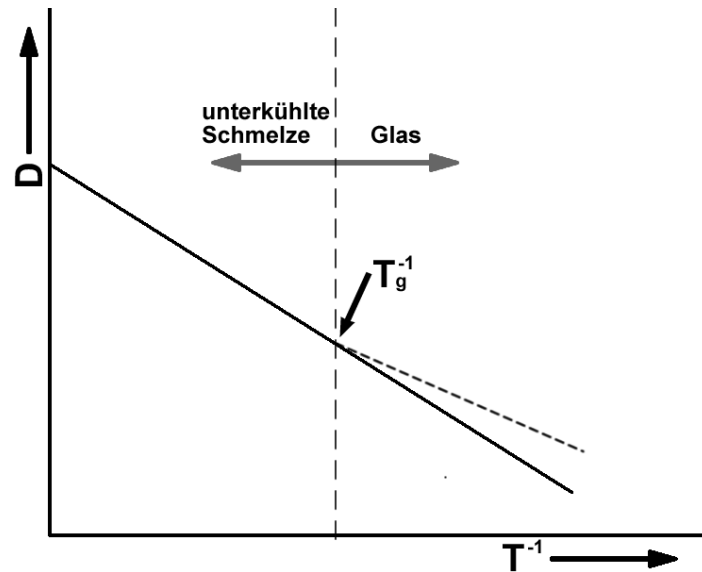
In amorphen Festkörpern wie den metallischen Gläsern sind solch einfache Diffusionsmechanismen aufgrund der fehlenden Kristallstruktur wesentlich schwieriger

vorstellbar. Erste Messungen zur Diffusion im Glaszustand von Cahn et al. 1980 [17] oder von Kijek et al. 1986 [18] zeigten ein nicht Arrhenius konformes Verhalten, was später auf die Relaxation des Glases während der Diffusionsglühung zurückgeführt wurde [19]. Für konventionelle metallische Gläser konnte damit ein Arrheniusverhalten des Diffusionskoeffizienten im Glaszustand gefunden werden. Dies deutet auf das Vorhandensein eines definierten Diffusionsmechanismus hin. Die zugrunde liegenden atomaren Vorgänge wurden versucht im Rahmen des Free Volume Models zu erklären. Wie weiter oben bereits beschrieben wird laut FVT die Diffusion und Viskosität durch die gleichen atomaren Prozesse bestimmt. Ein Vergleich von Gl. 1 mit Gl. 3 macht dies deutlich. Diese Analogie stammt aus einer Grundannahme der FVT, der Gültigkeit der Stokes – Einstein Relation:

$$D \frac{\eta}{k_B T} = \text{const.} \quad (11)$$

Von Duine et al. [20] konnte gezeigt werden, dass diese Relation zumindest für den Glaszustand konventioneller metallischer Gläser nicht gilt. Dies zeigt klar, dass bei den um ein Vielfaches höheren Viskositäten der Gläser das Model der Diffusion in Flüssigkeiten nicht anwendbar ist. Eine einfache atomare Beschreibung der Diffusion wie für Kristalle gibt es für den Glaszustand bis heute nicht [15].

In BMGs war es zum ersten mal möglich, Diffusion im Bereich der unterkühlten Schmelze zu studieren und mit der Diffusion im Glaszustand zu vergleichen. Zur Interpretation der Messergebnisse und des Verhaltens des Diffusionskoeffizienten gibt es zwei unterschiedliche Interpretationen. Die meisten in der Literatur verfügbaren Messergebnisse weisen im Bereich der Glastemperatur einen Knick in der Arrheniusgeraden auf. Dies ist als gestrichelte Linie in Abb. 2.8 dargestellt. Ein unterschiedlicher Diffusionsmechanismus oberhalb und unterhalb der Glastemperatur ist der häu-



**Abbildung 2.8:** Schematischer Verlauf des Diffusionskoeffizienten in BMGs. Ein Knick bei  $T_g$  würde auf unterschiedliche Diffusionsmechanismen im Glas und der unterkühlten Schmelze hindeuten (Verlauf nach der gestrichelten Linie). Die durchgezogene Linie wäre der zu erwartende Verlauf falls in beiden Bereichen der gleiche Diffusionsmechanismus auftritt.

figste Erklärungsansatz. Während im Bereich des Glases ein einfacher leerstellenartiger Mechanismus nach Gl. 10 angenommen wird, basiert die Erklärung für das Verhalten in der unterkühlten Schmelze auf der Annahme eines Mechanismus bei dem das flüssigkeitsartige Verhalten der nächsten Nachbaratome die Diffusion bestimmt. Dieser Effekt wurde mittels einer temperaturabhängigen Konfigurationsentropie berücksichtigt, sodass für den Diffusionskoeffizienten folgender Zusammenhang gilt [9]:

$$D^{\text{SLS}} = D'_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\text{SLS}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{k_B T}\right) \quad (12)$$

Die Abkürzung SLS steht hierbei für Supercooled Liquid State. Im Vergleich mit Gl. 10 wird deutlich, dass an die Stelle eines konstanten Vorfaktors  $D_0$  ein temperaturabhängiger Faktor mit Entropieanteil  $D'_0 \cdot \exp(\Delta S^{\text{SLS}}/k_B T)$  tritt. Die hohe Aktivierungsenergie für den Sprungprozess in der unterkühlten Schmelze wird auf die tempera-

turanhängige Entropieänderung verursacht durch eine kollektive Bewegung der das diffundierende Atom umgebenden Nachbaratome zurückgeführt.

Die zweite Interpretation des Knicks in der Arrheniusgeraden geht von der Annahme aus, dass dieser auf eine unzureichende Relaxation der Struktur unterhalb der Glastemperatur zurückzuführen ist und bei ausreichend langen Messzeiten das Glas auch in diesem Temperaturbereich in den Zustand der unterkühlten Schmelze relaxiert. Von Zumkley et al. [9] konnte eine Zeitabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von B und Fe in Vitreloy 4 nachgewiesen werden, was Interpretation 2 bestätigen würde. Auch eine Verschiebung des Knicks zu einer niedrigeren Temperatur bei der Diffusionsmessungen nicht mehr sinnvoll möglich sind wäre eine denkbare Erklärung.



## 3 Proben

### 3.1 Herstellung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten BMG Proben wurden am Institut für Mikro- und Nanomaterialien der Universität Ulm, durch Lichtbogenschmelzen in einer Argon Atmosphäre mit anschließendem Kokillenguss, in Form von Rundstäben mit 4 mm Durchmesser, hergestellt. Tabelle 1 zeigt die mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) ermittelten Zusammensetzungen von 4 Proben. Bei Probe Nummer 5 wurde aufgrund bekannt guter Glasbildungsfähigkeit auf eine EDX Messung verzichtet. Die nominelle Zusammensetzung von Probe 5 in Atom% ist  $\text{Zr}_{56}\text{Al}_7\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{10}\text{Co}_3$ .

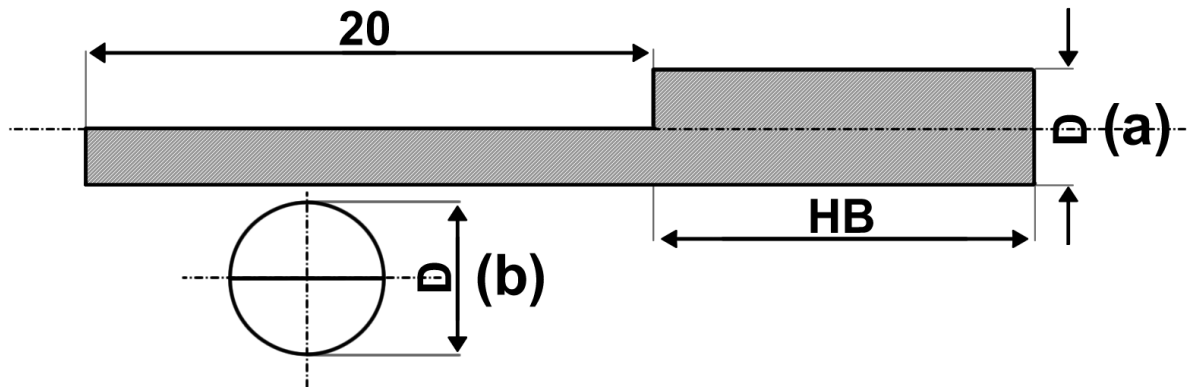
Bezeichnung	Zr	Al	Cu	Ni	Co
Probe 1	52,55	14,41	21,35	9,07	2,62
Probe 2	63,50	9,30	15,99	7,73	3,48
Probe 3	59,45	9,15	17,87	11,07	2,46
Probe 4	60,39	6,79	19,99	10,22	2,60

**Tabelle 1:** Mittlere Zusammensetzung in Atom% von vier der untersuchten Proben. Die Werte wurden mittels EDX an der Universität Ulm ermittelt.

Eine genaue mechanische und thermische Charakterisierung der vorliegenden Legierungen ist in Ref. [21] zu finden.

### 3.2 Probenvorbereitung Laserdilatometer

Um Messungen im Laserdilatometer durchführen zu können, muss die Probe über einen minimalen Durchmesser von 4 mm verfügen, da der Strahlabstand des Interferometers 3 mm beträgt und die beiden Reflexionsflächen best mögliche Planparallelität aufweisen müssen. Abbildung 3.1 zeigt die notwendige Probenform für

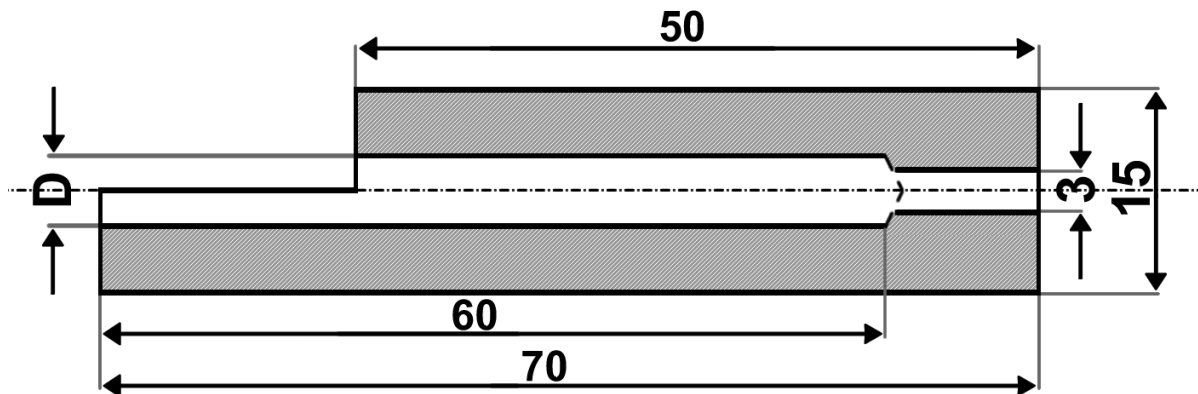


**Abbildung 3.1:** Notwendige Probengeometrie für eine Messung im Laserdilatometer, (a) Längsschnitt (b) Draufsicht. Der Durchmesser  $D$  ist variabel darf aber 4 mm nicht unterschreiten.

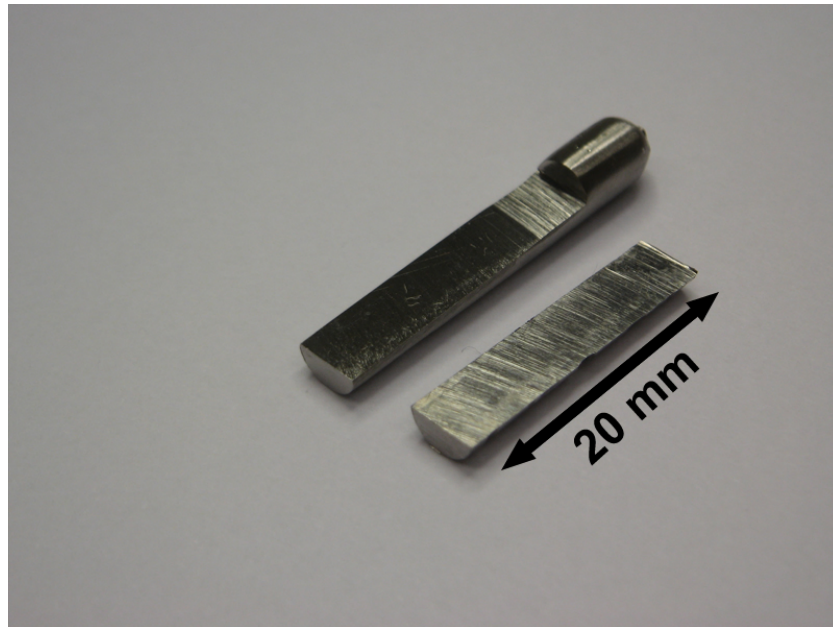
eine Rundprobe. Für die Präparation der Probengrundform wurde eine Diamantsäge (Bühler ISOMET Low Speed Saw) verwendet, welche in Abb. 3.2 gezeigt ist. Das Schleifen und Polieren der Reflexionsflächen erfolgte in einem speziell dafür angefertigten Schleifhalter. Für die runde Probengeometrie wurden entsprechend neue Einsätze angefertigt. Um eine gewisse Flexibilität zu haben wurden Probeneinsätze mit 4, 5 und 6 mm Innendurchmesser hergestellt. Abbildung 3.3 zeigt die Konstruktionszeichnung für variablen Innendurchmesser. Um die Proben während des Schleifvorganges im Einsatz zu fixieren, wurden diese mit UHU Plus Sekundenkleber in die Vorrichtung eingeklebt. Nach Fertigstellung der Endflächen wurde der Kleber mit Aceton im Ultraschallbad wieder aufgelöst. Im Zuge der Probenpräparation zeigte sich, dass sich an der 4 mm Probe keine Nettopreflexionsfläche von 4 mm Durchmesser realisieren lässt, da eine gewisse Abrundung der Kanten beim Schleifen unvermeidbar ist. Die sich ergebende Reflexionsfläche reicht bei einem Laserabstand von  $\approx 3$  mm des Interferometers nicht aus, um ein stabiles Messsignal zu erhalten (Details siehe Abschnitt Dilatometrie). Die nach der oben beschriebenen Methode präparierten Glasprobe zeigt Abb. 3.4, die Reinnickelprobe ist in Abb. 3.5 zu sehen.



**Abbildung 3.2:** Bühler ISOMET Low Speed Saw mit Diamantsägeblatt beim Längsschnitt einer Probe.



**Abbildung 3.3:** Konstruktionszeichnung für den Probeneinsatz des Schleifhalters (Längsschnitt). Es wurden drei Einsätze mit  $D = 4,5$  und  $6$  mm hergestellt. Das  $3$  mm Endloch dient zum Ausstoßen der Probe nach erfolgter Bearbeitung.



**Abbildung 3.4:** Die für das Laserdilatometer präparierte  $Zr_{56}Al_7Cu_{24}Ni_{10}Co_3$  Glasprobe. Der Abschnitt aus dem Längsschnitt wurde für die XRD Messungen verwendet.



**Abbildung 3.5:** Die für das Laserdilatometer präparierte Reinnickelprobe.

### 3.3 Probenvorbereitung Linseis L75

Um Messungen im Schubstangendilatometer durchführen zu können sind zylinder- oder auch quaderförmige Proben mit einer gewissen Mindestlänge  $l_0$  notwendig. Die Mindestlänge ergibt sich aus der Auflösung des Dilatometers  $\Delta l$  und der erwarteten Größe des zu messenden Effekts pro Längeneinheit  $\Delta l / l_0$ . Um planparallele Stirnflächen der Probe zu realisieren wurde der bereits weiter oben beschriebene Schleifeinsatz verwendet. Die Probe wurde jeweils in beiden Richtungen eingeklebt und bearbeitet bis die Endfläche mit der Schleifhalterebene parallel war.

### 3.4 Probenvorbereitung Röntgendiffraktometrie (XRD)

Für die Diffraktometrie von Probe 5 wurde der bei der Probenpräparation für das Laserdilatometer anfallende Längsabschnitt verwendet. Dieser wurde eingebettet geschliffen und poliert. Nach der 44 Tage Langzeitglühung wurde der Abschnitt nochmals halbiert um bei einer möglichen Kristallisation während der Dilatometertestglühung noch über ein amorphes Reststück zu verfügen.

Für die Langzeitglühung wurden die Proben in ein einseitig geschlossenes Glasrohr mit 12mm Durchmesser gegeben, welches anschließend evakuiert wurde. Nach Erreichen eines Druckes von  $6 \cdot 10^{-6}$  mbar wurde das Glasrohr mittels Bunsenbrenner abgeschmolzen. Die so unter Vakuum eingeschlossenen Proben konnten dann in einem konventionellen Rohrofen geglüht werden.

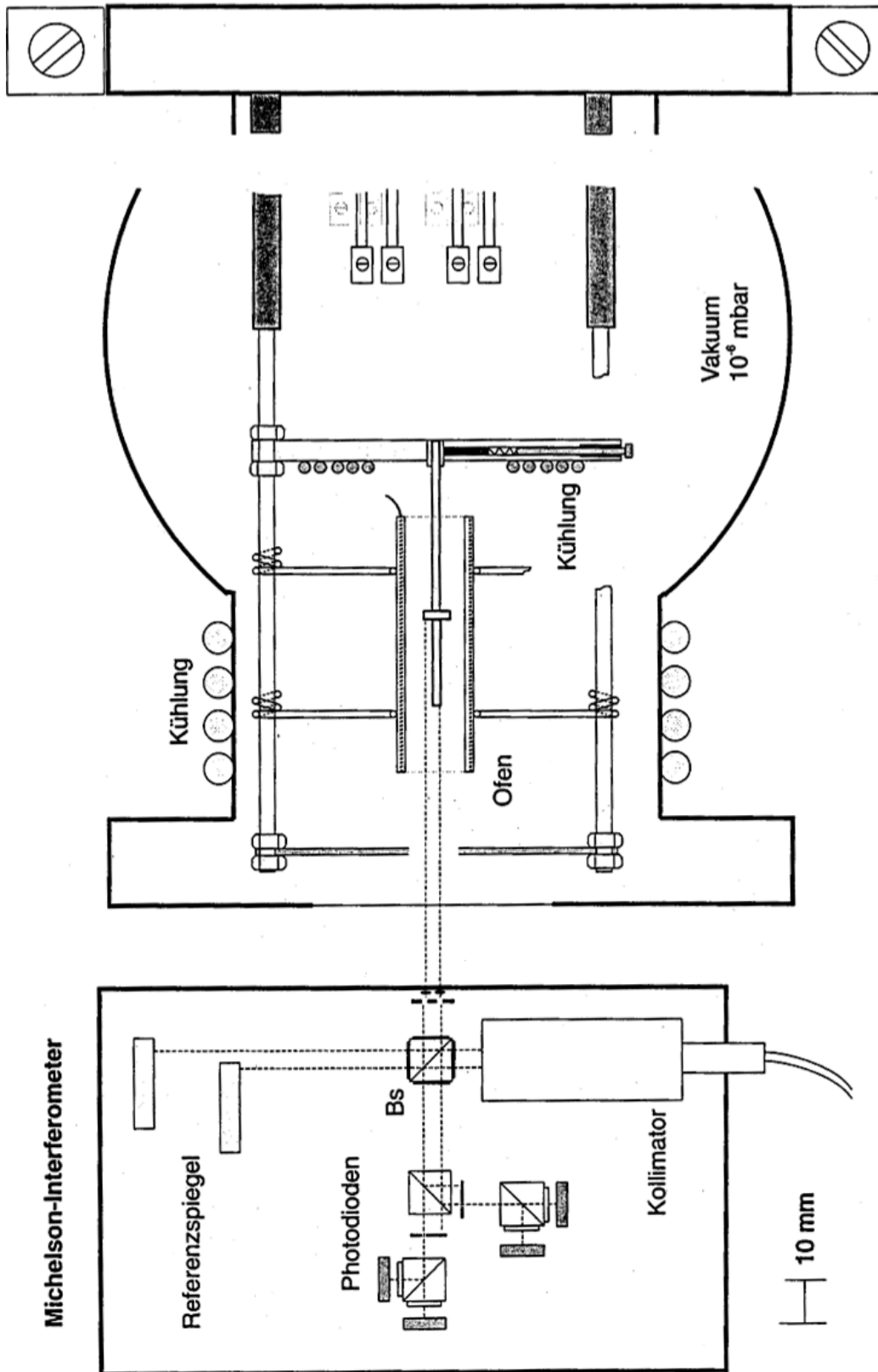
## 4 Dilatometrie

Ein Ziel dieser Arbeit war es die Möglichkeiten und Grenzen des vorhandenen Laserdilatometers zu untersuchen. Aus vorangegangenen Arbeiten war bekannt, dass sich bei bestimmten Messungen Probleme in Bezug auf Überlagerungen von Messartefakten ergaben, welche eine Auswertung der Messergebnisse im gewünschten Genauigkeitsbereich von  $\pm 100$  nm unmöglich machten. Folglich wurde insbesondere die Aufhängung der Probe überdacht, was schließlich zur Konstruktion und Anfertigung eines neuen Probenhalters führte. Im Folgenden soll der grundlegende Aufbau und die Funktionsweise des Dilatometers, der Einfluss verschiedener Störungen auf die Messung und die erzielbare Auflösung behandelt werden.

### 4.1 Laserdilatometer

Der Grundaufbau des Dilatometers geht auf Frenner [22] zurück. Die ursprüngliche Konzeption sah eine Messeinrichtung zur isothermen Längenmessung nach sprunghaften Temperaturwechseln vor. Die Messzeiten sollten dabei im Bereich der Zeitkonstanten von Leerstellenwanderungsvorgängen in intermetallischen Verbindungen liegen (bis im Bereich von  $10^3$  bis  $10^6$  s). Um den hohen gestellten Anforderungen zu genügen wurde ein berührungsfreies Dilatometer entwickelt. Die Wärmeeinbringung in die Probe erfolgt durch Strahlung und die Längenänderung wird mittels eines Laserinterferometers erfasst. Im Gegensatz zu herkömmlichen Längenmesssystemen verspricht die Lasermessung eine höhere Auflösung bei gleichzeitig geringerer Störanfälligkeit gegenüber elektromagnetischen Interferenzen. Andererseits stellt die hohe Auflösung hohe Anforderungen an den Standort des Messgeräts. Schwankungen der Raumtemperatur oder geringste Erschütterungen haben großen Einfluss auf das Messergebnis. Darüber hinaus müssen die notwendigen Bedingungen bei geplanten Messzeiten von mehreren Tagen auch aufrecht erhalten bleiben.

Ein klimatisiertes Labor und ein schwingungsgedämpfter optischer Tisch stellen daher die Mindestanforderungen dar. Der grundsätzliche Aufbau des Dilatometers mit Interferometer ist in Abb. 4.1 dargestellt. Bis auf das Interferometer befindet sich der gesamte Aufbau in einer Vakuumkammer ( $p < 10^{-5}$  mbar). In dieser ursprünglichen Anordnung weist die Probe die Form eines ca. 60 mm langen Stabes auf, mit einer von der Stirnseite 20 mm entfernten Verdickung, auf der sich die zweite Reflexionsfläche für den Laser befindet. Die Probe ist durch eine Bohrung in einer wassergekühlten Kupferscheibe gesteckt und mit einer Madenschraube gesichert. Der widerstandsgeheizte Ofen besteht aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Rohr durch dessen Wand in Längsrichtung Bohrungen verlaufen durch die ein Ta-Draht gefädelt ist. Die gesamte Vakuumapparatur besteht aus einem Kreuzstück dessen hinterer Flansch (Abb. 4.1 rechts) fest mit dem optischen Tisch verbunden ist. Der vordere Flansch besitzt ein Sichtfenster für die Laserstrahlen. Auf der Außenseite des Kreuzstücks sind Kühlleitungen angebracht. Das Michelson-Interferometer zur relativen Längenmessung befindet sich außerhalb der Vakuumkammer und kann somit jederzeit nachjustiert werden. Die Nachjustierung erfolgt über Stellschrauben für  $x, y$  und  $z$  Richtung sowie für horizontalen und vertikalen Kippwinkel.



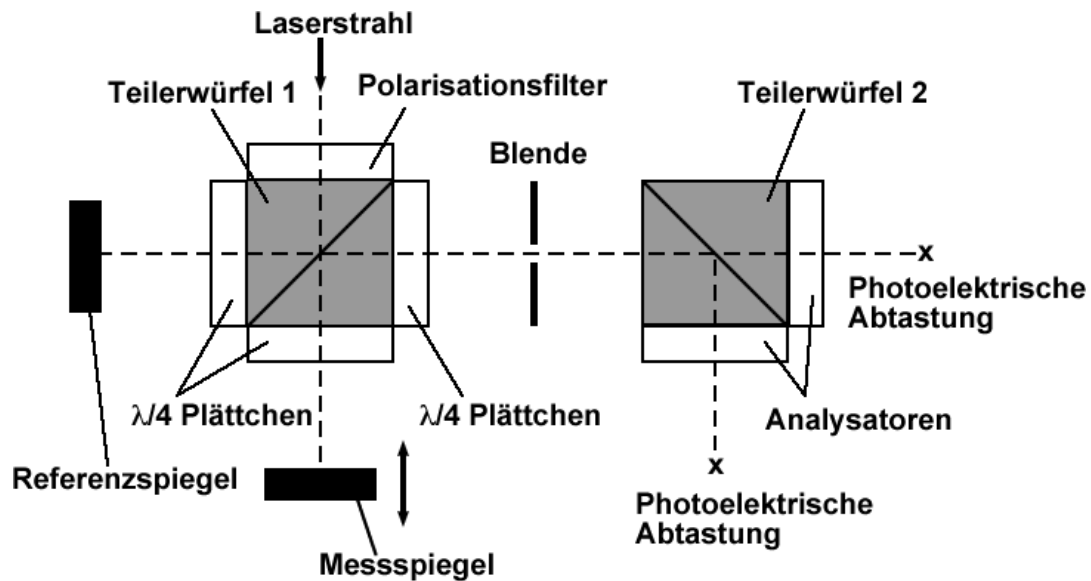
**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des Messaufbaus beim Laserdilatometer. Links ist das Interferometer mit den beiden Messstrahlen gezeichnet. Rechts die Vakuumkammer mit dem Probenhalter, der Probe und dem Ofen [22].



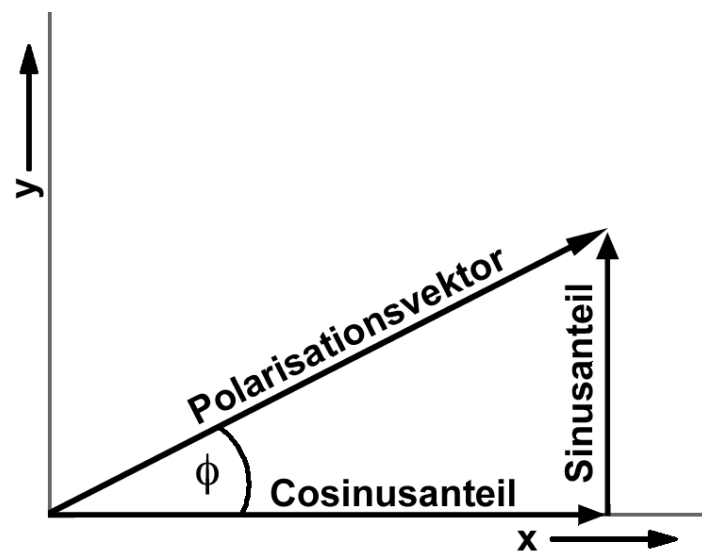
## 4.2 Michelson Interferometer

Das Zweistrahlinterferometer SP 120D wurde von der Firma SIOS Messtechnik GmbH Ilmenau hergestellt. Das Gerät verfügt über zwei Messstrahlen, die einen Abstand von 3 mm aufweisen. Der Fokuspunkt der Laserstrahlen liegt 80 bzw. 100 mm vom Gehäuse des Interferometers entfernt, entsprechend sind auch die Referenzspiegel gegeneinander um 20 mm verschoben (siehe Abb.4.1 links). Durch die Verwendung der gleichen optischen Komponenten für beide Messstrahlen werden thermische und mechanische Störeinflüsse auf die Messung weitestgehend kompensiert. Die Versorgung der optischen Baugruppe mit Laserlicht erfolgt über eine polarisationserhaltende Singlemode-Glasfaser, die mit der Auswerte und Versorgungseinheit verbunden ist. Zur Erzeugung des Laserlichts dient ein frequenzstabilisierter He-Ne Laser, welcher in die Versorgungseinheit integriert ist und Laserlicht mit der Wellenlänge 632,8 nm abgibt. Das aus der Glasfaser austretende linear polarisierte Laserlicht wird in der Kollimatorbaugruppe in 2 intensitätsgleiche Strahlen aufgeteilt. Der Strahlengang eines Messstrahles ist in Abb. 4.2 dargestellt. Mittels Polarisationsfilter wird die Polarisationsebene des Lichts so gewählt, dass der Strahl im Teilerwürfel 1 intensitätsgleich in Mess- und Referenzstrahl aufgeteilt wird, d.h. die Polarisationsrichtung muss einen Winkel von  $45^\circ$  mit der Ausbreitungsebene einschließen. Mess- und Referenzstrahl werden am Messspiegel, d.h. an der Probe, bzw. am Referenzspiegel in den Strahlteiler zurückreflektiert. Dabei durchläuft jeder der Strahlen ein doppelbrechendes  $\frac{\lambda}{4}$  Plättchen zwei mal, was eine Verdrehung der Polarisationsrichtung um  $90^\circ$  zur Folge hat.

Der zuvor vollständig reflektierte Referenzstrahl kann nun den Strahlteiler passieren während der Messstrahl vollständig reflektiert wird. Zusätzlich interferieren die beiden orthogonal zueinander polarisierten Strahlen an der Teilerschicht zu elliptisch polarisiertem Licht. Dieses durchläuft ein weiteres  $\frac{\lambda}{4}$  Plättchen was wieder li-



**Abbildung 4.2:** Darstellung des Strahlengangs im Interferometer für einen Laserstrahl. Nach der Interferenz von Mess- und Referenzstrahl wird Betrag und Richtung der Messspiegelverschiebung festgestellt. Für eine detaillierte Beschreibung siehe Text.



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung eines Interferogramms. Der Betrag des Polarisationsvektors ist die Intensität des Strahles. Durch einen  $45^\circ$  Strahlteiler kann Cosinus- und Sinusanteil getrennt gemessen werden. Wird  $\phi$  größer, dreht sich also der Polarisationsvektor gegen den Uhrzeigersinn, nimmt der Sinusanteil zu und der Cosinusanteil ab. Wird  $\phi$  kleiner ist es entsprechend umgekehrt.

near polarisiertes Licht ergibt. Der Winkel zwischen Polarisationssebene und Ausbreitungsrichtung wird durch den Phasenunterschied festgelegt. In einem weiteren Teilerwürfel wird der Cosinus und Sinus Anteil des Interferogramms getrennt, d.h. in zwei Strahlen orthogonaler Polarisation aufgeteilt. Die Intensitäten der beiden Strahlen werden von Photodioden in elektrische Signale umgewandelt. In Abb. 4.3 ist die Aufteilung in Cosinus und Sinusanteil des Interferogramms schematisch dargestellt. Aus dem Drehsinn der Polarisationssebene kann nun in einfacher Weise auf die Bewegungsrichtung des Messspiegels geschlossen werden. Eine Drehung im Uhrzeigersinn bedeutet eine Bewegung des Messspiegels zum Teilerwürfel 1 hin, eine Drehung gegen den Uhrzeigersinn zeigt eine Verlängerung des optischen Weges an.

Die von den Photodioden erfassten Messsignale werden in der Auswerteeinheit, verstärkt digitalisiert und mittels RS232c Schnittstelle zum Messrechner übertragen. Die ursprüngliche Auswertesoftware am Messrechner war ebenso wie die Ofenregelung in LABVIEW<sup>1</sup> realisiert. Im Rahmen der Messungen musste die Ofenregelung allerdings auf einen externen Hardwareregler umgestellt werden.

---

<sup>1</sup>LABVIEW ist eine grafische Programmiersprache zur Realisierung computerunterstützter Messsysteme von National Instruments

### 4.3 Störeinflüsse und Fehlerquellen

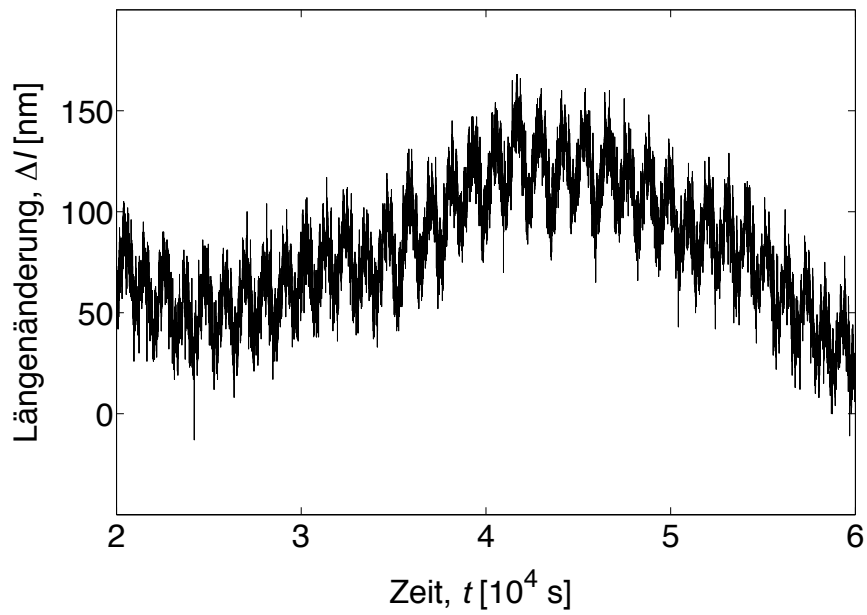
Für jede Messanordnung ist es von entscheidender Bedeutung möglichst alle vorhandenen Störeinflüsse zu kennen, um diese möglicherweise beseitigen zu können. Im Falle einer auf maximale Auflösung abzielenden Längenmessung sind vor allem thermische und mechanische Einflussgrößen zu berücksichtigen. Auf eine Berücksichtigung elektromagnetischer Einflussgrößen kann im vorliegenden Fall zumindest im empfindlichsten Teil der Messapparatur verzichtet werden, da es sich um optische Baugruppen handelt.

#### 4.3.1 Direkte Temperatureinflüsse

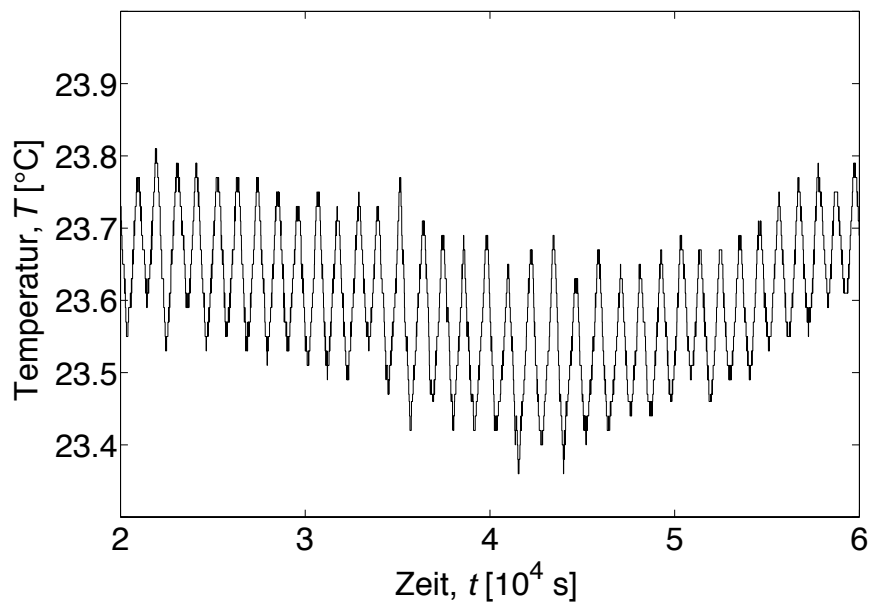
Sicheren Einfluss auf die Längenmessung mittels Interferometer hat die Raumtemperatur. In Abb. 4.1 sind die beiden Referenzspiegel des Interferometers dargestellt. Die beiden Spiegel haben einen Abstand von 20 mm und sind auf der gleichen Grundplatte befestigt. Steigt nun die Temperatur im Labor an und erwärmt sich die Grundplatte, so verschiebt sich der 20 mm weiter vom Strahlteiler entfernte Spiegel um einen entsprechend längeren Weg. Durch die ungleiche Änderung der Referenzwege ergibt sich eine scheinbare Längenänderung. Diese ist allerdings von einer wahren thermischen Ausdehnung der Probe unterscheidbar, da bei fallender Temperatur das Messsystem eine Zunahme der Länge ausgibt. Die Behauptung aus Ref. [22], dass dieser Störeinfluss von einer wahren Längenänderung der Probe nicht unterscheidbar sei konnte somit nicht bestätigt werden. In Abb. 4.4 ist die gemessene Längenänderung über einen Zeitraum von ca. 11 h zu sehen. Die Messung wurde über Nacht durchgeführt und die Probe dabei mittels Wasserkühlung auf einer Temperatur zwischen 14,5 und 15,5°C gehalten. Als Probenmaterial wurde eine Nickelprobe mit einer nominellen Reinheit von 99,99% verwendet. Der gesamte Hub von etwa 100 nm ist auf einen Tagesgang der Raumtemperatur zurückzuführen. In Abb. 4.5 ist der dazu-

gehörige Verlauf der Raumtemperatur dargestellt. Die Messung der Raumtemperatur erfolgte mit einem Pt100 Präzisionstemperatursensor der eine absolute Genauigkeit von  $\pm 0,01$  K aufweist. Der Verlauf der Temperatur zeigt klar das auf den ersten Blick paradoxe Verhalten. Auf eine fallende Temperatur reagiert die Probe scheinbar mit einer Längenzunahme.

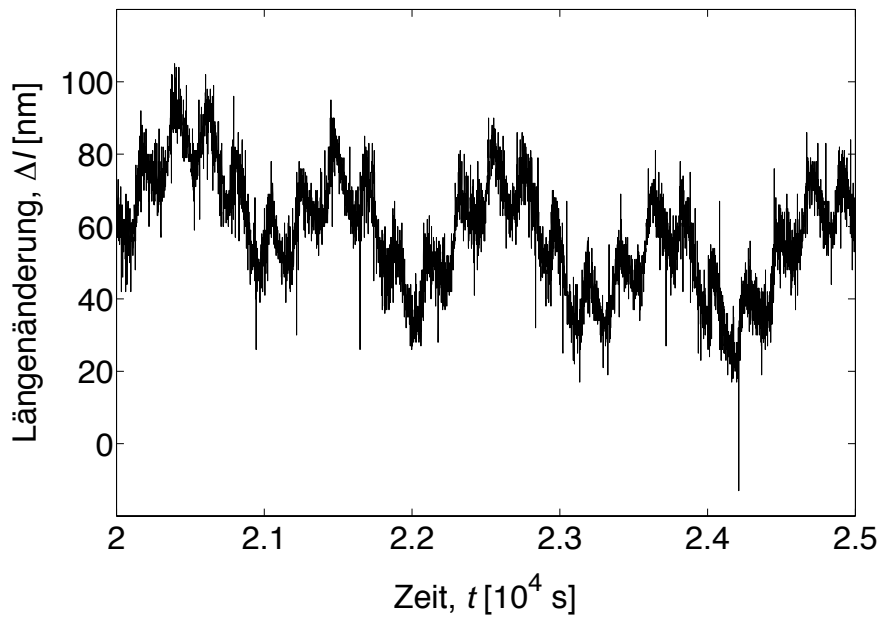
In Abb. 4.6 sieht man einen 1,5 h langen Ausschnitt aus Abb. 4.4. Es sind zwei periodische Effekte zu erkennen, der längere mit einer Zykluszeit von etwa 0,3 h stammt von der Klimaanlage. Für diesen Effekt gilt wie auch schon beim Tagesgang das umgekehrte Temperaturverhalten. In Abb. 4.7 ist für einen Zeitraum von 1000 s der kürzere der beiden Effekte aus Abb. 4.6 gut zu erkennen. Die Zykluszeit entspricht der Zeit in welcher sich das Kühlwasser von  $14,5$  auf  $15,5^\circ\text{C}$  erwärmt und durch Einsetzen der Kühlung wieder auf  $14,5^\circ\text{C}$  abgekühlt wird. Diese Temperaturänderung kann aufgrund der räumlichen Trennung keine Auswirkung auf das Interferometer haben. Es handelt sich also um eine Störung in den Messstrahlen oder um eine wirkliche Längenänderung der Probe. Eine Temperaturänderung der Probe, verursacht durch die Weitergabe der Temperaturschwankungen des Probenhalters, scheint die sinnvollste Erklärung zu sein. Bei einem angenommenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für Nickel bei  $15^\circ\text{C}$  liegt bei einem  $\Delta l$  von 20 nm und einer Probenlänge  $l_0$  von 20 mm eine Temperaturänderung von  $\approx 0,08$  K vor. Diese Temperaturänderung kann allerdings mit den Thermoelementen, welche die Proben-temperatur messen nicht aufgelöst werden.



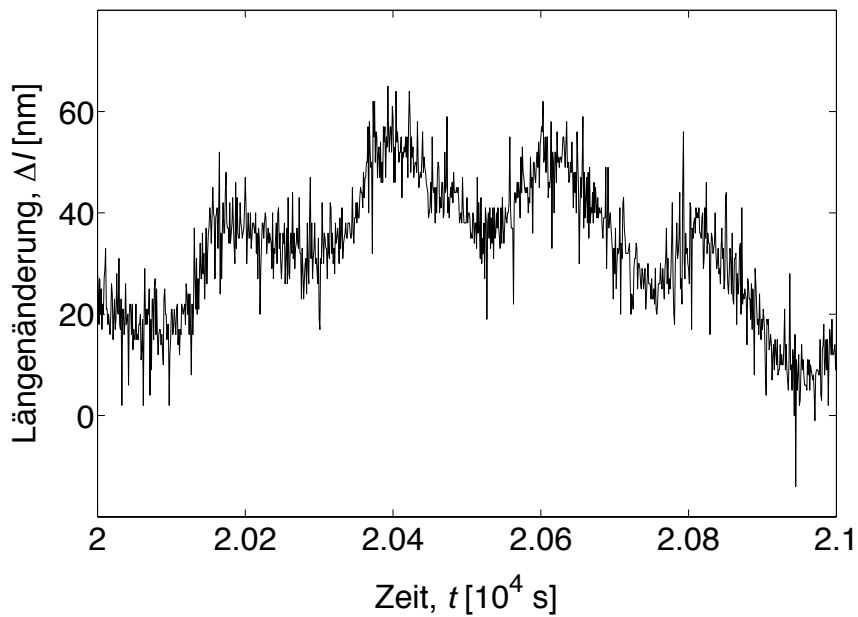
**Abbildung 4.4:** Scheinbare Längenänderung der Probe innerhalb von ca. 11 h. Gut zu erkennen ist der Tagesgang aufgrund der Temperaturschwankungen im Labor



**Abbildung 4.5:** Verlauf der Raumtemperatur im Labor innerhalb von ca. 11 h.



**Abbildung 4.6:** Scheinbare Längenänderung der Probe innerhalb von ca. 1,5 h. Gut zu erkennen ist der Klimaanlagezyklus mit einer Zykluszeit von ca 0,3 h.



**Abbildung 4.7:** Ausschnitt aus Abb. 4.6 für einen Zeitraum von 1000 s. Die 20 nm Schwankungen aufgrund der Wasserkühlung des Probenhalters sind gut zu erkennen.

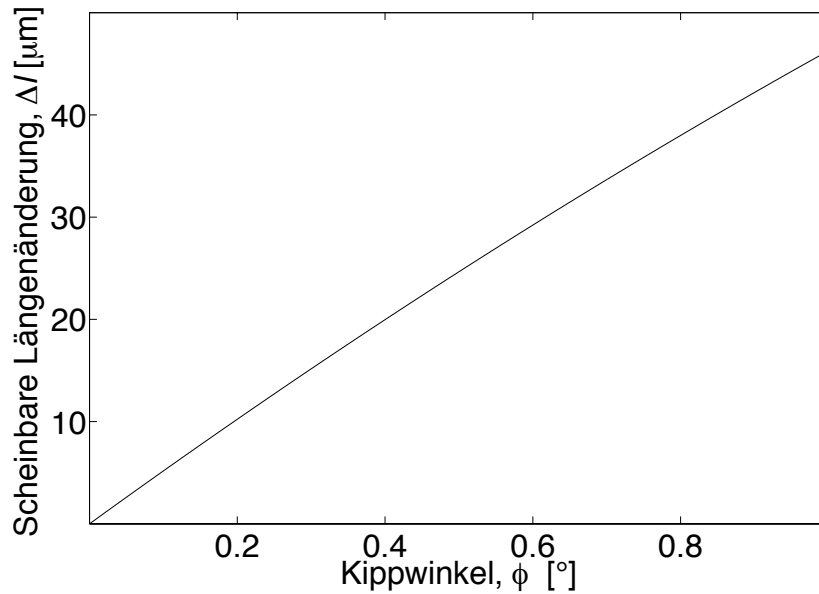
### 4.3.2 Indirekte Temperatureinflüsse

Thermische Einflüsse können nicht nur zu einer direkt messbaren Längenänderung von Systemkomponenten oder der Probe führen, sondern auch thermisch induzierte Spannungen die zu einer Verkipfung der Probe, des Probenhalters oder anderer Teile führen, können einen Einfluss auf die Messung haben. Das Auftreten von thermischen Spannungen kann seine Ursache in einer Unsymmetrie der geheizten bzw. gekühlten Bauteile oder aber auch in einer ungünstigen Materialkombination haben. Die verwendete Probe sollte möglichst über die gesamte Messlänge eine konstante Dicke aufweisen, da ansonsten unterschiedliche Aufheizraten zu einer temporären Verbiegung führen können. Die Verbiegung äußert sich in einer Verkipfung der Reflexionsflächen der Probe gegenüber der optischen Achse. Folglich erscheint eine Reflexionsfläche weiter weg, die andere näher am Interferometer. Für diese scheinbare Längenänderung gilt der folgende einfache Zusammenhang:

$$\Delta l(\phi) = \tan \phi \cdot (a - l_0 \sin \phi) \quad (13)$$

$\phi$  bezeichnet den Kippwinkel gegenüber der optischen Achse,  $a$  ist der Abstand der beiden Laserstrahlen und  $l_0$  die Probenmesslänge (Abstand der beiden Spiegel). In Abb. 4.8 ist dieser Zusammenhang für den Bereich von 0 bis 1° Kippwinkel, für  $a = 3$  mm und  $l_0 = 20$  mm, dargestellt. Der große Effekt macht deutlich, dass eine Verkipfung der Probe unbedingt zu vermeiden ist. Dies kann zumindest bei Niedertemperaturmessungen (im Verhältnis zum Schmelzpunkt des Materials) durch die Verwendung eines geeigneten Probenhalters erfolgen. Bei sehr hohen Temperaturen oder sehr langen Messzeiten wird je nach Material vermutlich ein mehr oder weniger starkes Kriechen den Effekt unvermeidbar machen. Dieser Sachverhalt gibt die obere Temperaturgrenze an, für die Messungen noch sinnvoll durchgeführt werden können. Unter Umständen ist diese Grenze für jedes Material extra zu bestimmen.

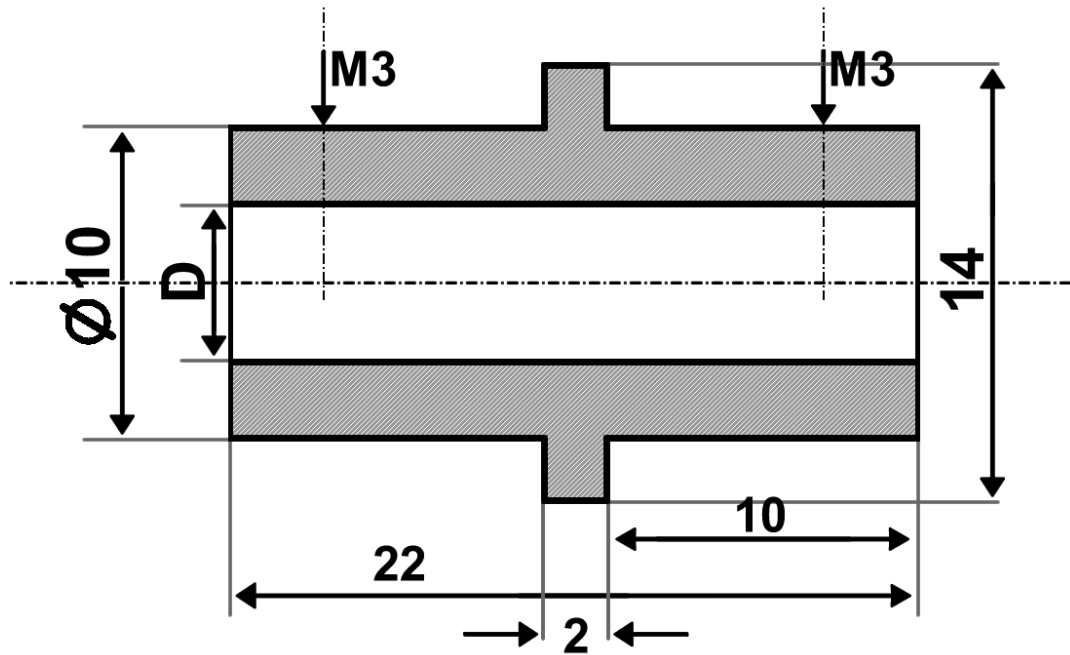




**Abbildung 4.8:** Scheinbare Längenänderung  $\Delta l$  als Funktion einer Verkipfung der Probe um den Winkel  $\phi$  gegenüber der optischen Achse. Die Kurve wurde für eine Probenlänge von  $l_0 = 20$  mm und einem Abstand der Laserstrahlen von 3 mm berechnet. Der Betrag der Längenänderung macht deutlich, dass dieser Effekt nicht zu vernachlässigen ist.

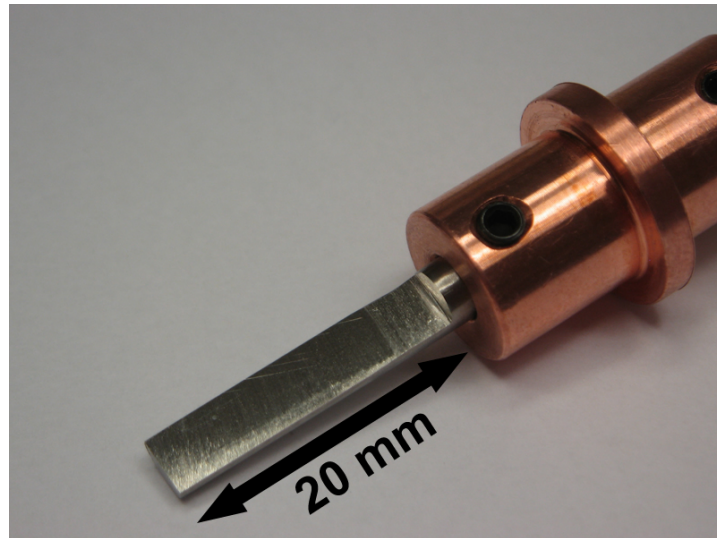
#### 4.4 Probenhalter

Um Messungen mit der angestrebten bzw. verfügbaren Probengeometrie (Siehe Kapitel Proben) durchführen zu können wurde ein neuer Probenhalter konstruiert. Dieser sollte vor allem zwei Kriterien erfüllen. Erstens sollte die Verbindung des Halters mit der wassergekühlten Kupferscheibe in der der Halter fixiert wird möglichst formschlüssig sein, damit der Halter in möglichst gutem thermischen Kontakt mit der Kühlung steht. Zweitens sollte die Befestigung der Probe im Halter möglichst durch die Geometrie der Probe selbst und nicht durch eventuelle Schrauben bewerkstelligt werden. Die schlussendlich erstaunlich einfache Geometrie ist in Abb. 4.9 zu sehen. Die Bohrung in der wassergekühlten Kupferscheibe ist auf Passung gearbeitet, was



**Abbildung 4.9:** Konstruktionszeichnung des Probenhalters für das Laserdilatometer. Der Innendurchmesser  $D$  ist variabel. Es wurden Halter mit 4, 5 und 6 mm Innendurchmesser hergestellt

einen guten thermischen Kontakt garantiert. Die Probe wird nur in Richtung der optischen Achse mit Madenschrauben gesichert. Ein Verkappen ist aus geometrischen Gründen nicht möglich. Durch die gute Wärmeleitung des Kupferbauteils musste bei späteren Messungen noch ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Röhrchen als Einsatz im Probenhalter verwendet werden. Insgesamt wurden 3 Probenhalter gleichen Typs mit 4, 5 und 6 mm Innendurchmesser hergestellt. Trotz dieser Flexibilität muss jede Probe durch manuelles Nachbearbeiten mittels Schleifpapier möglichst genau in den Halter eingepasst werden. In Abb. 4.10 ist ein Probenhalter mit einer Probe zu sehen.

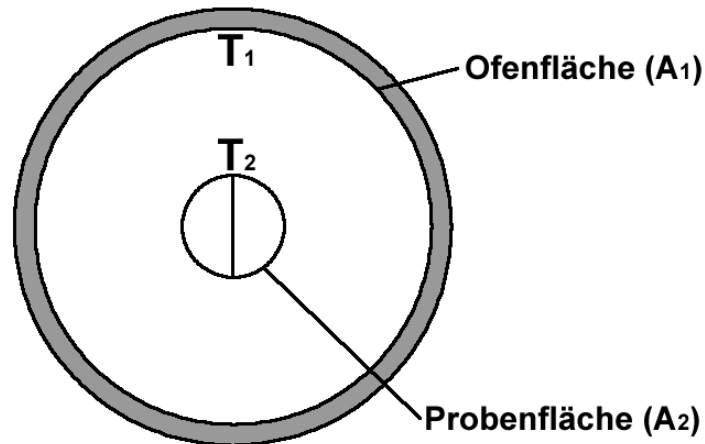


**Abbildung 4.10:** Eine fertig präparierte  $Zr_{56}Al_7Cu_{24}Ni_{10}Co_3$  Probe im Probenhalter.

## 4.5 Ofen

Der derzeit im Dilatometer verwendete Ofen besteht aus einem 80 mm langen  $Al_2O_3$  Rohr mit 15 mm Innendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke. In der Rohrwand befinden sich in Achsenrichtung 24 Bohrungen durch die ein Ta-Draht mäanderförmig gefädelt ist. Mit dem Ta-Draht wird eine elektrische Widerstandsheizung realisiert. Die mäanderförmige Einfädung wirkt auch einer Entstehung eines netto Magnetfeldes weitestgehend entgegen. Für den Betrieb wird der Ofen in einem Gestänge befestigt und über die Probe geschoben, sodass der zu messende Probenabschnitt sich möglichst in der Mitte des Ofens befindet. Durch die geringe Masse des  $Al_2O_3$  Rohres erfolgt der Temperaturanstieg im Ofen innerhalb von wenigen Sekunden, was für eine schnelle Regelung von Vorteil ist.

Um isotherme Messungen durchführen zu können, ist es notwendig, die Proben temperatur möglichst schnell auf ihren Sollwert zu bringen. Dies kann nur durch eine leistungsfähige aber trotzdem nahezu trägheitslose Heizung erfolgen, d.h. bei einer Änderung der elektrischen Leistung muss eine nahezu verzögerungsfreie Tempera-



**Abbildung 4.11:** Axiale Querschnittsskizze der Ofengeometrie zur Berechnung der auf die Probe einwirkenden Wärmeleistung.

urantwort erfolgen. Die Übertragung der Wärme im Vakuum erfolgt ausschließlich über Wärmestrahlung. Die von einer Fläche abgegebene Strahlungsleistung  $P_S$  berechnet sich nach dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetz:

$$P_S = \epsilon(T) \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (14)$$

Hierin ist  $\epsilon(T)$  der spektrale Emissionskoeffizient (i.A. eine Funktion der Temperatur),  $\sigma$  die Stefan – Boltzmann Konstante  $5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2K^4}$ ,  $A$  die strahlende Fläche und  $T$  die thermodynamische Temperatur. Mit Hilfe dieses Gesetzes kann man nun die in die Probe eingebrachte Leistung in Abhängigkeit der Temperatur der Probe für die gegebene Geometrie bestimmen. In Abb. 4.11 ist die geometrische Anordnung für den konkreten Fall gezeichnet. Durch die Erwärmung der Ofenwand  $A_1$  entsteht ein Wärmestrom in Richtung auf die Probe. Dieser ist gegeben durch:

$$P = \left( \frac{dQ}{dt} \right)_{12} = C_{12} \cdot A_1 \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (15)$$

Die Wärmeübertragszahl  $C_{12}$  ergibt sich aus der konkreten Geometrie zu:

$$C_{12} = \frac{\sigma A_1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left( \frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right)} \quad (16)$$

Die spektralen Emissionskoeffizienten  $\epsilon_1$  bzw.  $\epsilon_2$  sind stark materialabhängig und müssen bekannt sein. Hat man diese Funktion gefunden kann man unter Annahme einer spezifischen Wärmekapazität die Erwärmung der Probe nach der Zeit rekursiv bestimmen:

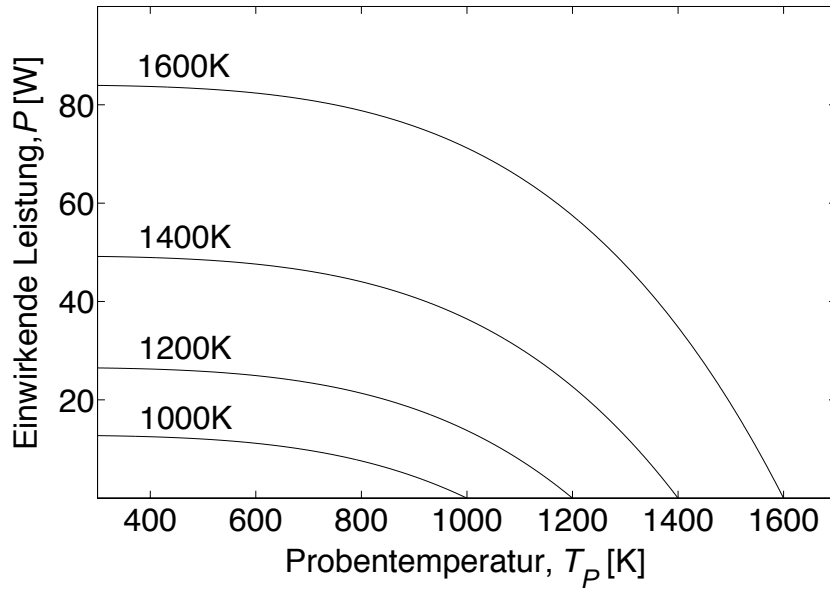
$$dQ = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (17)$$

Unter Annahme einer konstanten Wärmekapazität und mit  $Q = P \cdot t$  ergibt sich:

$$P(T_2)t = c_p \Delta T \quad (18)$$

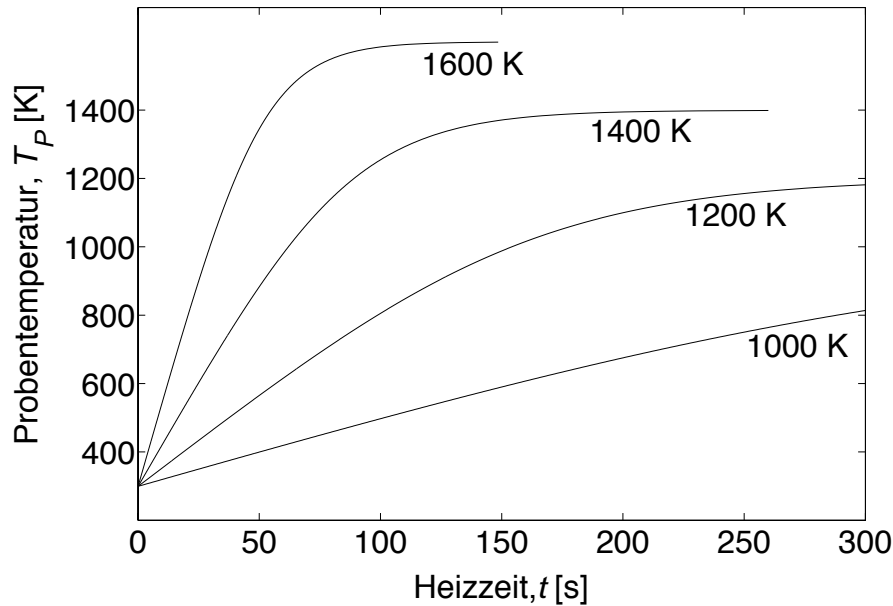
Hiermit kann  $t$  rekursiv aus den Werten von  $P(T_2)$  mit einem möglichst kleinen  $\Delta T$  bestimmt werden.

In Abb. 4.12 ist die in die Probe eingebrachte Strahlungsleistung bei einer gegebenen Ofentemperatur in Abhängigkeit der Proben temperatur dargestellt. Die Berechnungen beruhen auf der Annahme einer insgesamt 40 mm langen und 5 mm dicken Nickelprobe wie sie auch bei den Versuchen verwendet wurde. Die spektralen Emissionsgrade von Nickel bzw. von polykristallinem dichten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden mit  $\epsilon_{\text{Nickel}} = 0,375$  [23] und  $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 0,3$  angenommen. Abb. 4.13 zeigt die Proben temperatur in Abhängigkeit von der Heizzeit. Die Berechnung wurden rekursiv nach Gl. 18 durchgeführt, als  $\Delta T$  wurde 1 K verwendet. Es wurde eine mittlere Wärmekapazität von Nickel  $c_p = 37 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$  [24] angenommen. Die Nickelprobe hatte eine Masse von 7 g. Aus den berechneten Werten sieht man, dass mit dem vorhandenen Ofen, insbesondere bei höheren Ofentemperaturen, ein sehr schnelles Aufheizen der Probe möglich



**Abbildung 4.12:** Die auf die Nickelrobe einwirkende Wärmeleistung in Abhängigkeit von der Probentemperatur für verschiedene Ofentemperaturen. Die Temperaturwerte neben den Kurven geben die jeweilige Ofentemperatur an.

ist. Um das gesamte Potential ausnutzen zu können müsste allerdings eine ideal angepasste Temperaturregelung entwickelt werden.

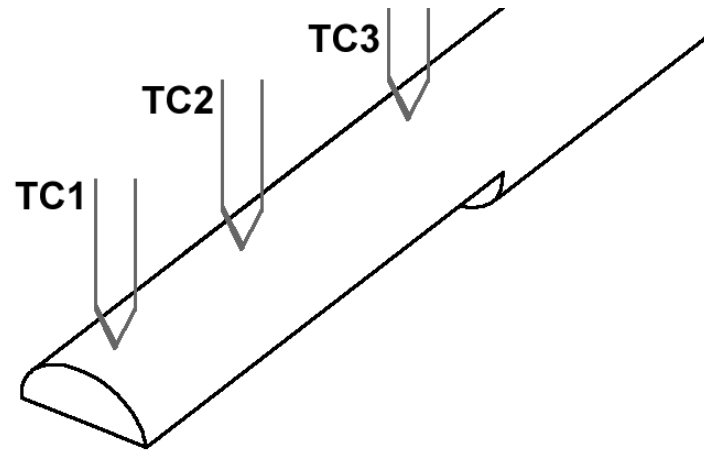


**Abbildung 4.13:** Der Verlauf der Proben­temperatur für die Nickelprobe als Funktion der Zeit bei verschiedenen konstanten Ofentemperaturen. Die Temperaturwerte neben den Kurven geben die jeweilige Ofentemperatur an.

## 4.6 Temperaturmessung

Die Raumtemperatur wurde mittels eines, in die Auswerteeinheit des Interferometers integrierten Pt100 Temperatursensor mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01$  K bestimmt. Dieser Messwert dient in der ursprünglichen Anordnung auch als Referenztemperatur für die Thermoelemente. Die Proben­temperatur wurde mittels Typ K (NiCr - NiAl) Thermoelementen an 3 verschiedenen Punkten der Probe gemessen. In Abb. 4.14 ist dies schematisch dargestellt. Die Thermoelemente wurden an der Probe mittels eines Widerstandspunktschweißgerätes fixiert.

Während der Messungen trat ein unbekannter Fehler in der Thermoelementelektro­nik auf, der zu einem stark verrauschten Messsignal am Messrechner führte. Das Rauschen hatte eine Amplitude von  $\approx \pm 10^\circ\text{C}$ . Durch die nun vom Messrechner registrierten abrupten Temperatursprünge war eine Ofenregelung mit selbigem nicht mehr möglich und es musste auf einen externen Temperaturregler zurückgegriffen



**Abbildung 4.14:** Schematische Darstellung der Probe mit den Messpunkten der Thermoelemente. TC1-3 bedeutet Thermoelement 1 bis 3.

werden. Dieser Regler erreichte allerdings nicht die Regelgüte des ursprünglichen Systems. Der Fehler konnte trotz intensiver Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht lokalisiert werden. Am wahrscheinlichsten erscheint der Verlust eines Bezugspotentials in der Elektronik das zur Referenzierung der Thermospannung dient. Für zukünftige Anwendungen muss das Thermoelement Interface überarbeitet werden.

#### 4.7 Wiederholgenauigkeit und Drift

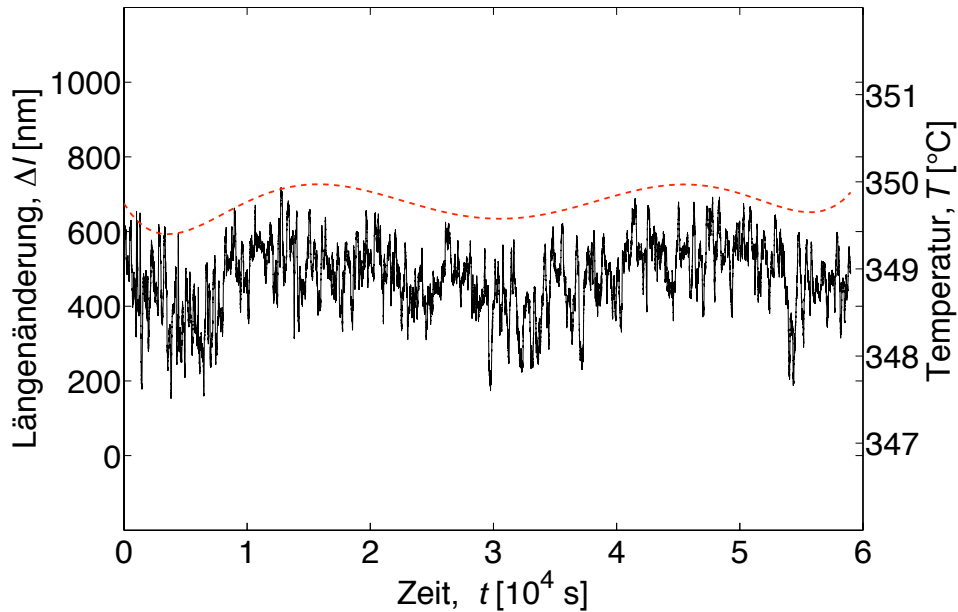
Bei isothermen Langzeitmessungen ist die Stabilität des Systems von entscheidender Bedeutung. Schon ein Drift von einem  $\mu\text{m}$  kann einen physikalischen Effekt überdecken oder gar selbst als Effekt gedeutet werden. In diesem Sinne sind in diesem Zusammenhang nicht die Einflüsse die schon im Abschnitt über direkte Temperatureinflüsse thematisiert wurden gemeint.

Alle Messungen zur Funktionsfähigkeit des Dilatometers wurden mit der Nickelprobe (99,99% Reinheit) durchgeführt. Physikalische Effekte außer der thermischen Ausdehnung und des Phasenübergangs am Curie Punkt sind somit nicht zu erwarten. Für die Bestimmung des Drifts wurde die Länge der Nickelprobe bei konstanten



350°C über einen Zeitraum von  $\approx 17$  h gemessen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 4.15 zu sehen. Die vom Regler verwendete Probertemperatur konnte nicht datentechnisch erfasst werden, da der Regler über keine Rechnerschnittstelle verfügt sondern nur eine interne Anzeige der Temperatur besitzt. Die in Abb. 4.15 als gestrichelte Linie eingezeichnete Temperatur ist die vom Messrechner aufgezeichnet Temperatur des Thermoelements 3 (siehe Abb.4.14). Diese musste aufgrund des zuvor beschriebenen Problems des starken Rauschens noch nachträglich einer starken Filterung unterzogen werden. Da das Rauschen anscheinend keine Vorzugsrichtung aufweist ist die Qualität des gefilterten Signals sehr gut. Die langwelligen Temperaturschwankungen, welche auch gut in der Probenlänge zu erkennen sind haben ihren Ursprung in der Ofenregelung. Die in Abb. 4.15 dargestellte Temperatur von TC3 lag tendenziell etwa  $1^\circ$  unterhalb der Regeltemperatur von TC2. Aufgrund der unterschiedlichen Messelektronik der beiden Thermoelemente kann dies nicht mit Sicherheit auf einen Temperaturgradienten innerhalb der Probe zurückgeführt werden. Abgesehen von der durch die Wasserkühlung verursachten periodischen Längenänderung von etwa 300 nm ist kein zusätzlicher Effekt im Messsignal zu erkennen. Eine Verkippung oder eine andere mechanische Beeinflussung der Probe während der Messung kann daher mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Für die Messung der Wiederholgenauigkeit wurde innerhalb einer ca. 8 h dauernden Messung die Temperatur von 300°C drei mal angefahren und für ca. 4000 s gehalten. Dazwischen lagen jeweils Temperaturphasen von 380 bzw. 360°C. Die gesamte Messung ist in Abb. 4.16 zu sehen. Die Längenwerte der drei 300°C Bereiche wurden für einen Zeitraum von jeweils 2000 s übereinander gelegt, dies ist in Abb. 4.17 dargestellt. Hierbei ist der 1. Bereich durchgezogen der 2. punktiert und der 3. gestrichelt dargestellt. Die Auswirkungen der Wasserkühlung machen sich bei der hohen Temperatur wesentlich stärker bemerkbar als bei Raumtemperatur. Der Gegenseitige



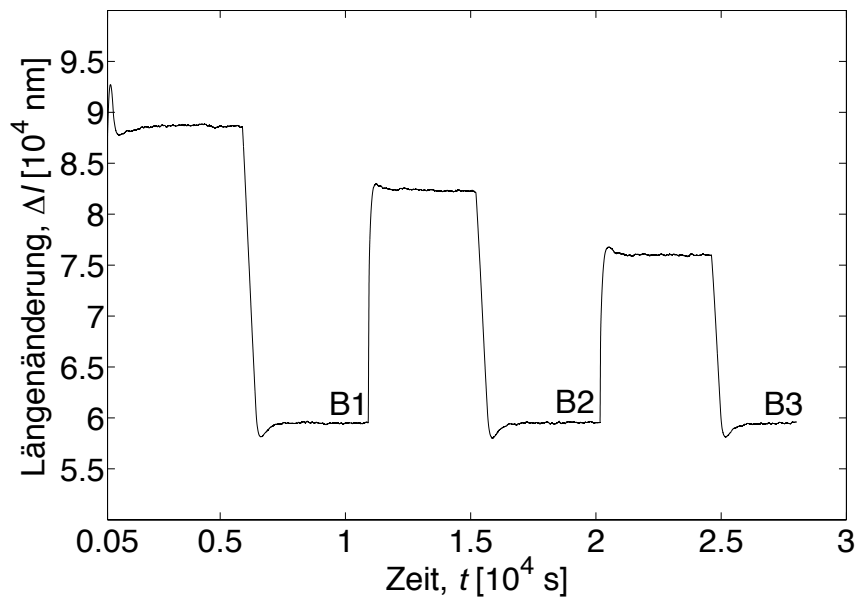
**Abbildung 4.15:** Testmessung zur Bestimmung der Stabilität des Messsystems. Die durchgezogene Linie stellt die Längenänderung  $\Delta l$ , die gestrichelte den Verlauf der Temperatur dar. Die Längenänderung korreliert mit der Temperaturschwankung und weist ein Rauschen von  $\pm 150$  nm auf.

Versatz der 3 Messungen von max. 400 nm erklärt sich hauptsächlich aus der nicht ausreichend genauen Regelung. Ein Verkippen der Probe kann auch hier ausgeschlossen werden.

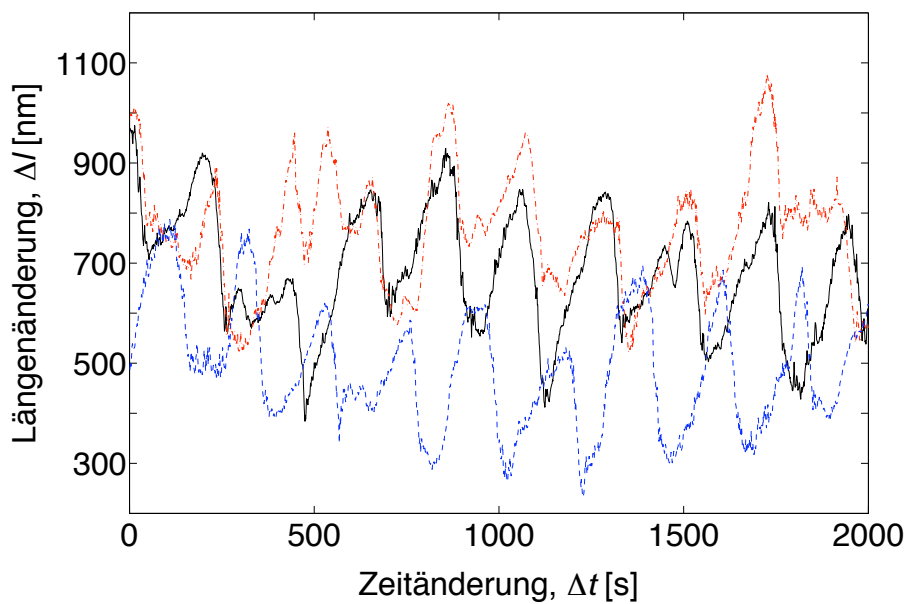
#### 4.8 Linseis L75 Schubstangendilatometer

Als weiteres Messgerät ist am Institut ein kommerzielles Differenzdilatometer des Typs L75VX Platinum Series der Firma LINSEIS vorhanden. Dieses verfügt über zwei getrennte Schubstangen mit jeweils eigenem LVDT<sup>2</sup> Sensor zu Längenmessung. Damit besteht die Möglichkeit z.B. bei einer bestimmten Messung gleichzeitig eine Referenzprobe zu messen. Der Probenhalter und die Schubstangen sind aus Quarzglas gefertigt, dieses weist im zulässigen Temperaturbereich bis 550°C praktisch keine

<sup>2</sup>Linear Variable Differential Transformer



**Abbildung 4.16:** Messung zur Bestimmung der Wiederholgenauigkeit. In den Bereichen B1, B2 und B3 war die Proben temperatur jeweils  $300^\circ\text{C}$ , dazwischen  $380$  und  $360^\circ\text{C}$ . Die Bereiche B1, B2 und B3 sind in Abb. 4.17 detaillierter dargestellt



**Abbildung 4.17:** Die Längenwerte der Bereiche B1, B2 und B3 aus Abb. 4.16 sind für einen Zeitraum von jeweils 2000 s übereinander gelegt. Der 1. Bereich (B1) ist durchgezogen der 2. (B2) strichpunktiert und der 3. (B3) gestrichelt dargestellt.



**Abbildung 4.18:** Der Probenhalter des Schubstangendilatometers (L75VX) gut zu erkennen sind die beiden Schubstangen aus Quarzglas und das Thermoelement.[25]

thermische Ausdehnung auf. In Abb. 4.18 ist der Probenhalter samt Schubstangen mit 2 Proben dargestellt. Weiters ist in Abb. 4.18 das Thermoelement zur Messung der Temperatur zu sehen. Zusätzlich besitzt das Dilatometer L75VX eine aktive Kühlung des Ofens mit Stickstoff. Insgesamt ermöglicht die Ausstattung reproduzierbare konstante Heiz und Kühlraten im Bereich von  $< 1 \text{ K min}^{-1}$  bis  $20 \text{ K min}^{-1}$ . Für isotherme Messungen nach schnellen Temperaturwechseln ist das Gerät aus 2 Gründen schlecht geeignet. Erstens ermöglicht der Ofen nur eine maximale Aufheizrate von  $50 \text{ K min}^{-1}$  und zweitens kommt es bei höheren Aufheizraten bedingt durch die thermische Trägheit des Ofens zu einem starken Überschwingen der Temperatur, das bis zu  $20 \text{ K}$  betragen kann und erst nach 20 bis 30 min Messzeit wieder abgebaut ist. Dies ist auf die Regelungskonzeption zurückzuführen, welche darauf abzielt möglichst genaue Heizrampen im Bereich von einigen  $\text{K min}^{-1}$  zu erzielen.

## 5 Messungen

### 5.1 Nickel

Nach den im Kapitel Dilatometrie beschriebenen Adaptierungen des Laserdilatometers sollte seine ordnungsmäßige Funktion und Leistungsfähigkeit überprüft werden. Die bereits für die Bestimmung der Störeinflüsse verwendete Nickelprobe mit einer nominellen Reinheit von 99,99% konnte für diese Messungen herangezogen werden. Nickel weist als ferromagnetisches Material einen Curie-Punkt auf bei dem das ferro in ein paramagnetisches Verhalten übergeht. Dieser Punkt liegt je nach Literaturquelle zwischen 352 [26] und 356°C [27] und äußert sich durch eine Singularität im thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Experimentell steigt der Ausdehnungskoeffizient vor dem Curie-Punkt stark an um danach im paramagnetischen Bereich wieder auf wesentlich niedrigere Werte abzufallen.

Für einen isotropen homogenen Festkörper ist der thermische Ausdehnungskoeffizient durch:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (19)$$

gegeben. Hierin ist  $\frac{dL}{dT}$  die Ableitung der aktuellen Länge nach der aktuellen Temperatur. Um  $\alpha$  aus einer endlichen Menge von Messwerten bestimmen zu können wird folgende Näherung verwendet:

$$\alpha = \frac{1}{(L_0 + \Delta L)} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (20)$$

$L_0$  ist die vor der Messung bestimmte Probenlänge bei Raumtemperatur und  $\Delta L$  die gemessene Längenänderung.

Für die Messung wurde die Nickelprobe auf eine Temperatur von 400°C gebracht

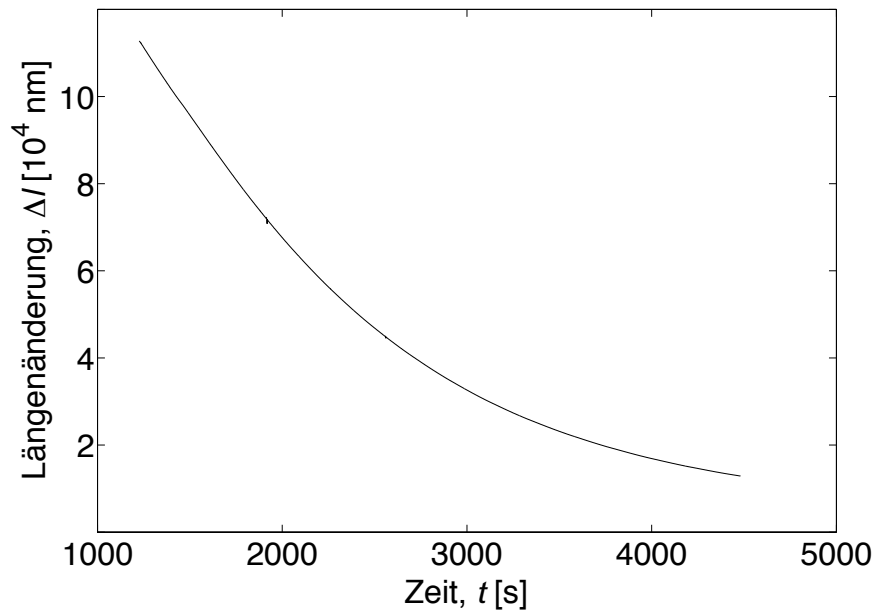
$T [^{\circ}\text{C}]$	$\alpha [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	$\alpha [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	$\alpha [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$
100	13,9	13,8	12,9
150	14,7	14,5	14,1
200	15,0	15,1	14,5
250	15,5	15,7	15,7
300	16,2	16,0	16,0
350	17,7	17,9	17,9
375	16,3	16,8	16,5
395	16,0	16,2	16,2

**Tabelle 2:** Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  von Nickel im Vergleich mit zwei Literaturquellen in der zweiten [27] und dritten [26] Spalte. Der berechnete Fehler von  $\alpha$  für die erste Spalte beträgt  $\pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

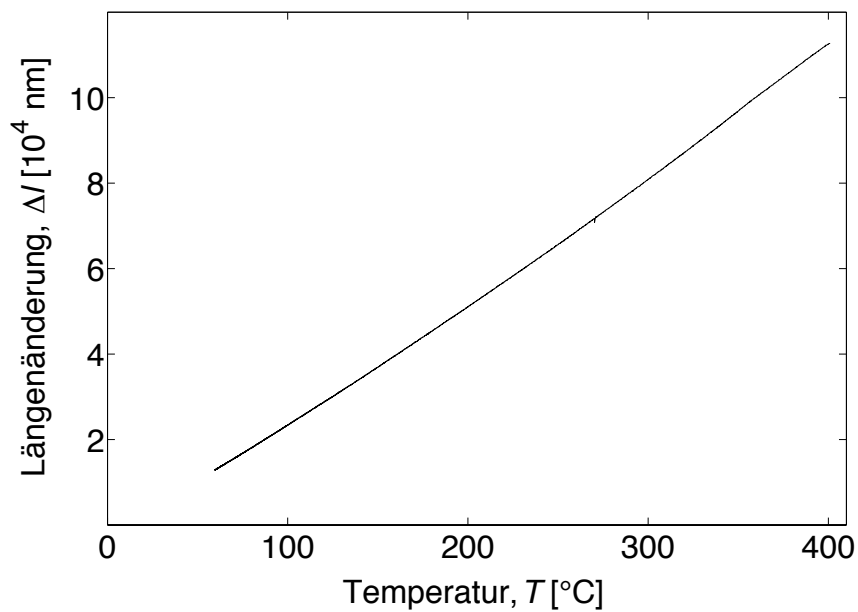
und dort für 10 min gehalten. Danach wurde der Ofen vollständig deaktiviert was eine, bedingt durch das Vakuum, relativ langsame Abkühlung der Probe zur Folge hat. In Abb. 5.1 ist die Längenabnahme der Probe gegenüber der Zeit dargestellt, in Abb. 5.2 gegenüber der Temperatur. Da es sich beim Curie-Punkt um einen Phasenübergang 2. Ordnung handelt führt die damit verbundene Änderung in der Wärmekapazität zu einer Stagnation des Abkühlprozesses. In Abb. 5.3 ist die Abkühlrate der Probe über die Temperatur aufgetragen. Ein Abfall der Abkühlrate im Bereich von  $355^{\circ}\text{C}$  mit anschließendem Wiederanstieg ist hier gut zu erkennen. Der Ausdehnungskoeffizient wurde schließlich nach Gl. 20 berechnet und ist in Abb. 5.4 zu sehen. Aus dieser Grafik konnten mittels Least-Squares Approximation die in Tab. 2 eingetragenen Werte bestimmt werden. Die gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten zeigt die Leistungsfähigkeit des Messsystems. Aus der Lage des Curie-Peaks im Ausdehnungskoeffizienten konnte die Curie Temperatur von Nickel zu:

$$T_C = (352 \pm 1)^{\circ}\text{C}$$

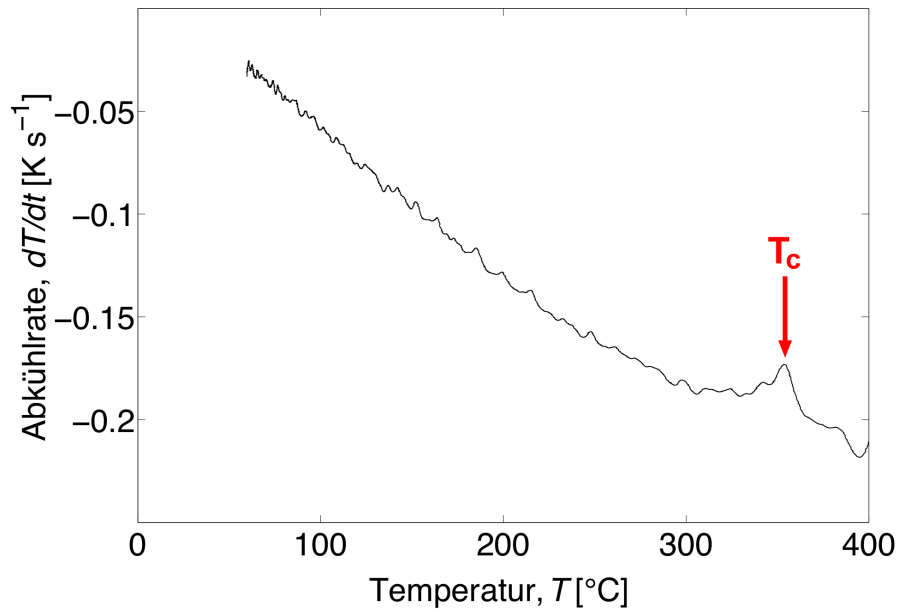
bestimmt werden. Dieser Wert stimmt mit Ref. [26] überein.



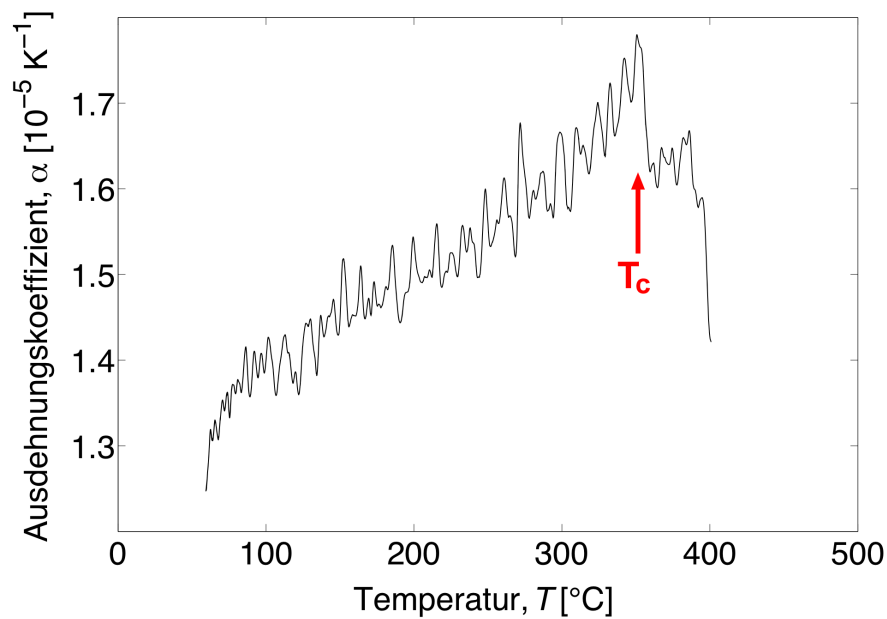
**Abbildung 5.1:** Gemessene Längenänderung  $\Delta l$  der Nickelprobe bei der Abkühlung von  $400^\circ\text{C}$  als Funktion der Zeit.



**Abbildung 5.2:** Gemessene Längenänderung  $\Delta l$  der Nickelprobe als Funktion der Temperatur (die selbe Messung wie in Abb. 5.1).



**Abbildung 5.3:** Abkühlrate der Nickelprobe als Funktion der Temperatur. Gut zu erkennen ist der Abfall der Rate beim Curie Punkt aufgrund der Änderung in der Wärmekapazität.



**Abbildung 5.4:** Der nach 20 bestimmte Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  von Nickel. Für die in Tab. 2 eingetragenen Werte wurde das Signal mittels Least-Squares Approximation oberhalb und unterhalb des Curie-Punkts geglättet.



## 5.2 Metallische Gläser

Von Ye et al. [28] wurde die reversible Bildung von freiem Volumen in metallischen Massivgläsern unterhalb der Glastemperatur beobachtet. Das beobachtete Verhalten wurde so gedeutet, dass die Bildung freien Volumens in metallischen Gläsern analog zur Bildung thermischer Leerstellen in kristallinen Metallen abläuft. Aus der freien Volumen Konzentration  $C_V$  von  $6 \cdot 10^{-3}$  bei 653 K schätzt Ye die Bildungsenthalpie  $H_V^F$  als sehr gering ab, wohingegen die Wanderungsenthalpie des freien Volumens  $H_V^M$  mit 3,34 eV sehr hoch ist [28]. Dieses Verhalten, wie es teilweise auch von intermetallischen Phasen bekannt ist [29], stellt in Bezug auf metallische Gläser eine neue Erkenntnis dar.

Die in [28] postulierten Ergebnisse sollten im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des Laserdilatometers verifiziert werden. Bei der Probenpräparation stellte sich heraus, dass die Realisierung einer netto Reflexionsfläche von 4 mm Durchmesser an der 4 mm Probe nur schwer möglich ist. Durch die Abrundung der Probenkante beim Schleifen ergeben sich nicht ausreichend große, plane Reflexionsflächen für die Laserstrahlen des Interferometers. Dies hat zur Folge, dass ein stabiles Messsignal nur schwer aufrecht zu erhalten ist, da die Laser nicht exakt in sich selbst reflektiert werden. Aufgrund der genannten Gründe wurde entschieden im Rahmen dieser Masterarbeit alle Messungen an den Glasproben mit dem Linseis LV75 Schubstangendilatometer durchzuführen.

Um die Proben vor der Messung ins thermische Gleichgewicht zu bringen wurden sie für 44 Tage bei 310°C, unter Vakuum, geglüht. Die Notwendigkeit dieser langen Glühzeit ergibt sich aus der hohen Leerstellenwanderungsenthalpie verbunden mit der relativ niedrigen Glühtemperatur. Die Zeitkonstante  $\tau$  für die Leerstellenwande-

Bezeichnung	Zr	Al	Cu	Ni	Co
Probe 3	59,45	9,15	17,87	11,07	2,46
Probe 4	60,39	6,79	19,99	10,22	2,60

**Tabelle 3:** Zusammensetzung in at% von Probe 3 und 4, gemäß den Angaben in Ref. [30].

lung liegt dann im Bereich von mehreren  $10^6$  s:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{H_V^M}{k_B T}\right) \quad (21)$$

Die Konstante  $\tau_0$  kann aus dem y-Achsenabschnitt der Arrheniusgeraden bestimmt werden und findet ihre theoretische Begründung in Ref. [28].

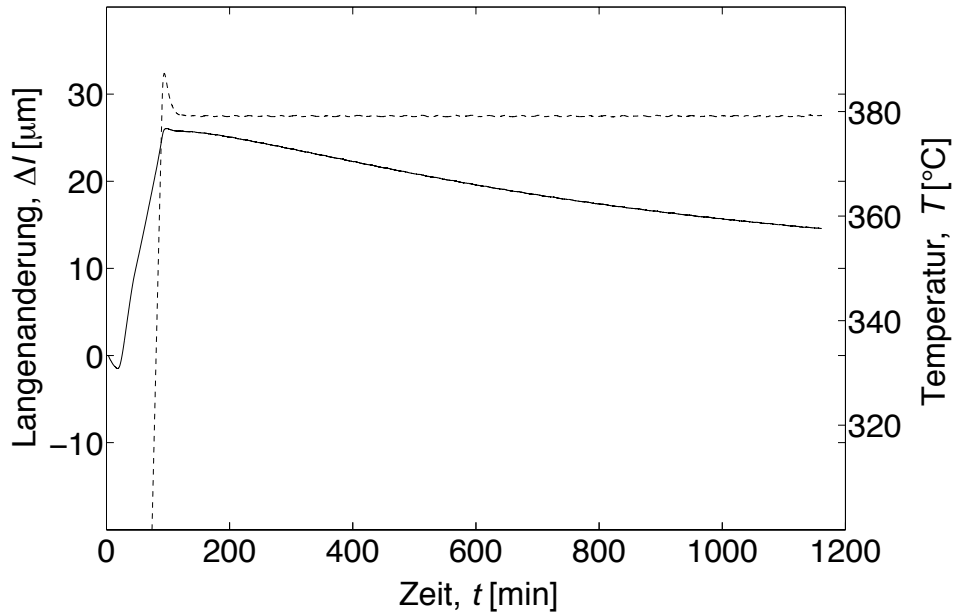
Die Zusammensetzungen der für die dilatometrischen Untersuchungen ausgewählten Proben Nummer 3 und 4 sind in Tab. 3 einzusehen.

### 5.2.1 Probe 3

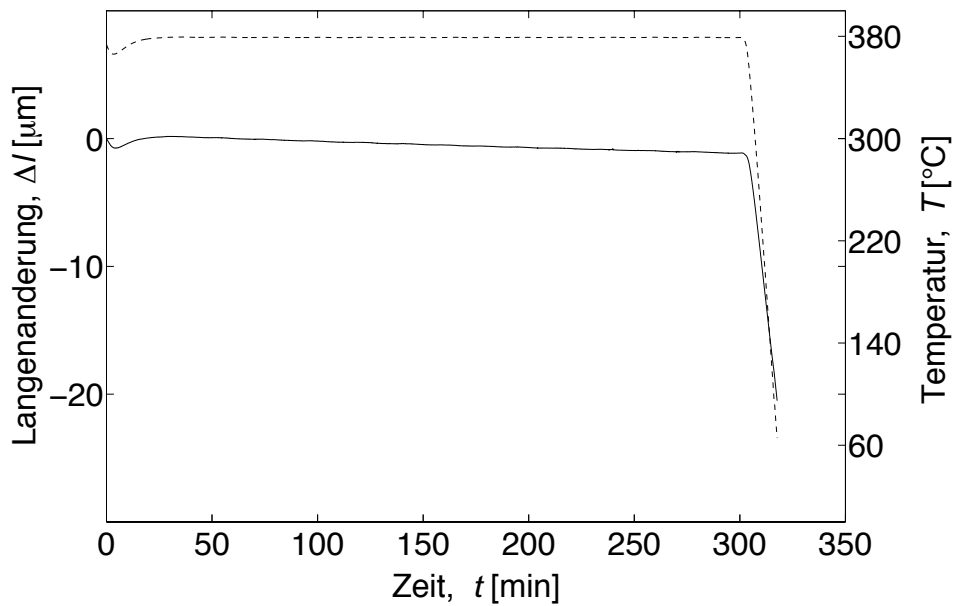
Alle Proben wurden an der Universität Ulm thermophysikalisch mittels Differential Scanning Kalorimetrie (DSC) charakterisiert. Die daraus gewonnenen wichtigen charakteristischen Kenngrößen bezüglich des Glasübergangs für ein metallisches Masivglas sind der Beginn des Glasübergangs  $T_{g(\text{ons})}$  und der Beginn der Kristallisation  $T_{x(\text{ons})}$  (ons = onset). Zusätzlich ist die Angabe der verwendeten Heizrate notwendig da die Werte i.A. eine Abhängigkeit von dieser aufweisen. Für Probe 3 sind diese Kenngrößen bei einer Heizrate von  $20 \text{ K min}^{-1}$  zu  $T_{g(\text{ons})} = 399^\circ\text{C}$  und  $T_{x(\text{ons})} = 471^\circ\text{C}$  bestimmt worden. Auf Basis dieser Werte wurde für die isotherme Messung im Dilatometer eine Temperatur von  $379^\circ\text{C}$  gewählt. Bei dieser Temperatur sollte der Zustand der unterkühlten Schmelze während der Messung nicht erreicht werden. Da sich die Probe vor der Messung im thermischen Gleichgewicht für  $310^\circ\text{C}$  befand wurde eine Längenzunahme wie in [28] beschrieben erwartet. Aus der vorhandenen

Literatur wurde die zu erwartende Zeitkonstante bestimmt und daraus die Messzeit auf  $\approx 20$  h festgelegt. Die Probe hatte eine Anfangslänge bei RT von 7,46 mm. Vor jeder neuen Messung wurde das Dilatometer mit 100 l Argon gespült. Der Argondurchfluss während der Messung wurde auf 0,1 l/min eingestellt.

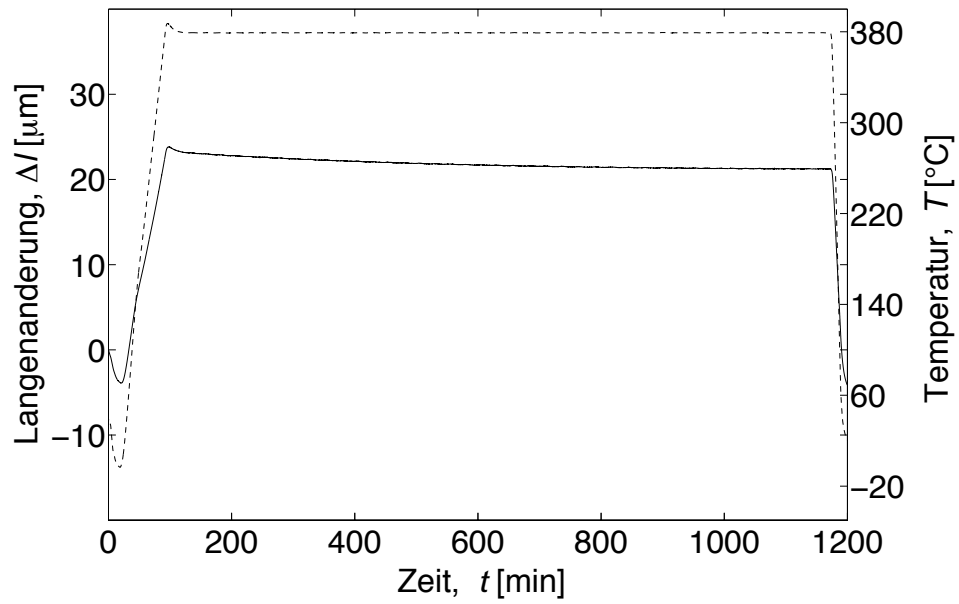
Das Ergebnis der ersten Messung ist in Abb. 5.5 zu sehen. Der Temperaturverlauf (gestrichelt) zeigt abgesehen von einem anfänglichen Überschwingen von ca.  $10^\circ\text{C}$  das gewünschte Verhalten. Die Probenlänge allerdings verhält sich entgegen den Erwartungen und wird geringer. Da am Ende der Messung die Steigung von  $\Delta l$  noch immer eine klar negative Tendenz aufweist wurde die Messung ohne Abkühlvorgang um weitere 5 h verlängert. Dies ist in Abb. 5.6 zu sehen. Auch hier ändert sich nichts an dem Umstand der abnehmenden Probenlänge. Da eine Erklärung für den beobachteten Effekt zu diesem Zeitpunkt nicht vorlag wurde eine weitere 20 h Messung durchgeführt. In Abb. 5.7 ist diese Messung zu sehen. Unverändert nimmt die Probenlänge auch hier weiterhin ab und kommt nicht wie erwartet zum Stillstand. Die Steigung ist allerdings am Ende dieser Messung bedeutend kleiner als am Anfang. Nach Ausbau der Probe aus dem Dilatometer viel eine Verbreiterung der Ober- und Unterseite der anfangs vollkommen zylindrischen Probe auf. Dies bedeutet, dass die Anpresskraft von 300 mN, welche die Schubstangen des Dilatometers auf die Probe ausüben, zu einer Verformung der selbigen geführt hat. Der exponentielle Charakter der Längenabnahme erklärt sich daraus allerdings nicht. Die Überlagerung von zwei oder mehr Effekten scheint eine mögliche Erklärung zu sein. Warum es bei  $379^\circ\text{C}$  zu einer Verformung der Probe kommen konnte ist zur Zeit noch nicht klar. Laut Kato et al. [31] sollten Zr-Basis Legierungen mit ähnlicher Zusammensetzung wie die der vorliegenden Probe,  $20^\circ\text{C}$  unterhalb von  $T_g$  eine elastische Streckgrenze im Bereich von 400 MPa aufweisen, was eine Verformung im Dilatometer unmöglich machen sollte.



**Abbildung 5.5:** Isotherme Messung von Probe 3 bei  $379^{\circ}\text{C}$ . Die Probenlänge (durchgezogen) nimmt im Verlauf der Messung um ca.  $10 \mu\text{m}$  ab. Die Temperatur (gestrichelt) zeigt außer eines Überschwingens von ca.  $10^{\circ}\text{C}$  das gewünschte Verhalten.



**Abbildung 5.6:** Direkte Verlängerung der Messung aus Abb. 5.5 ohne Abkühlphase. Die Probenlänge nimmt weiterhin ab, eine Tendenz ist nicht zu erkennen.

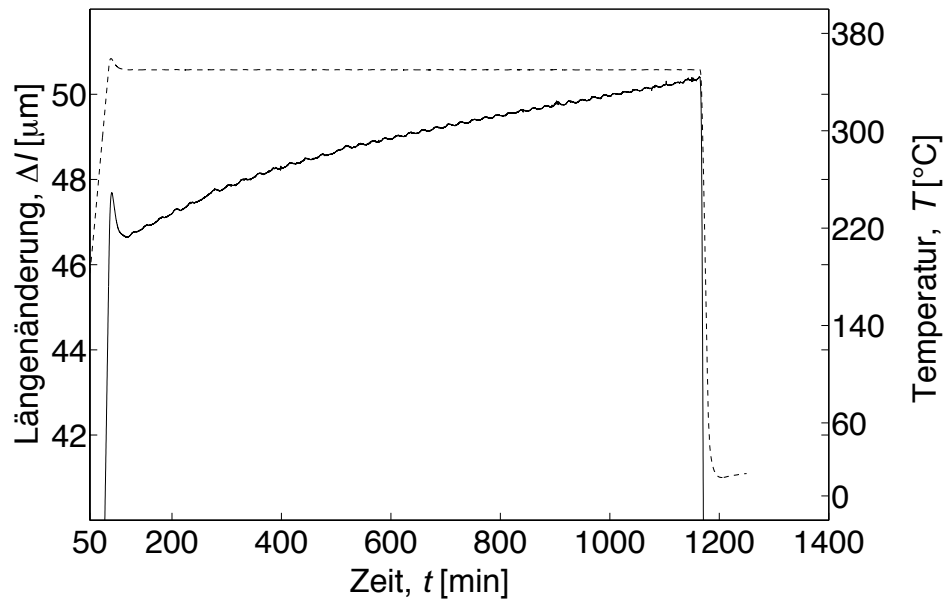


**Abbildung 5.7:** Zweite isotherme Messung an Probe 3. Die Probe wurde zwischen den beiden Messungen nicht aus dem Dilatometer genommen. Die Länge nimmt auch in dieser Messung ab.

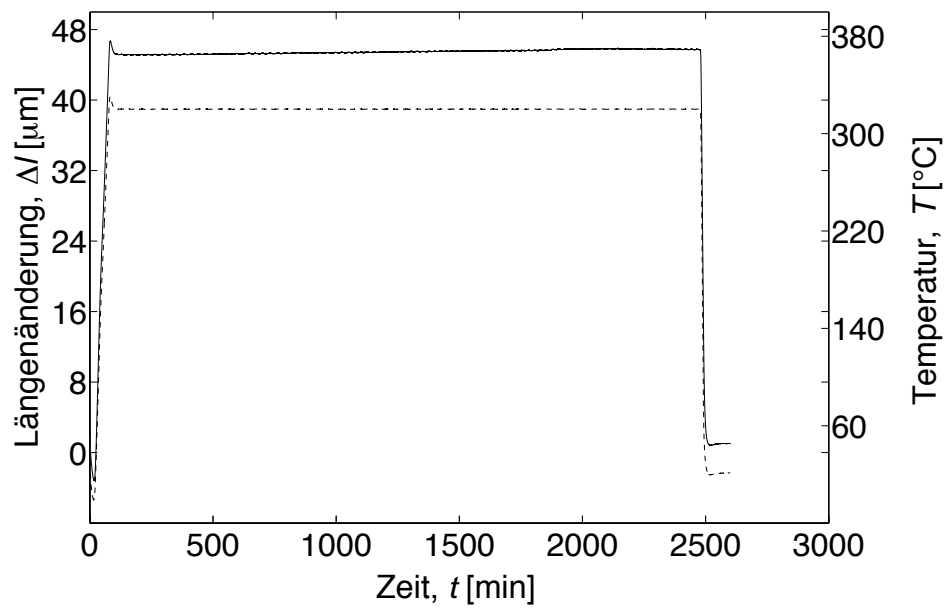
### 5.2.2 Probe 4

Die Kenngrößen für den Glasübergang von Probe 4 für eine Heizrate von  $20 \text{ K min}^{-1}$  kalorimetrisch bestimmt sind  $T_{g(\text{ons})} = 390,3^\circ\text{C}$  und  $T_{x(\text{ons})} = 448,0^\circ\text{C}$ . Um ein ähnliches Verhalten wie bei den Messungen an Probe 3 zu verhindern wurde bei dieser Messung die Temperatur zu  $350^\circ\text{C}$  gewählt, was  $40^\circ\text{C}$  unterhalb von  $T_{g(\text{ons})}$  liegt. Ansonsten wurden die Messparameter nicht verändert. Die Probe hatte bei Raumtemperatur eine Länge von  $15,95 \text{ mm}$ . In Abb. 5.8 ist die erste Messung zu sehen. Die Probe verlängert sich innerhalb von  $19 \text{ h}$  um  $3 \mu\text{m}$ . Der nicht lineare Verlauf der Kurve deutet auf einen thermisch aktivierten Prozess wie z.B. die erwartete Wanderung des freien Volumens hin. Um dies zu bestätigen wurde eine weitere  $38 \text{ h}$  Messung mit unveränderten Parametern an die 1. Messung angeschlossen, die in Abb. 5.9 dargestellt ist. Die Probenlänge scheint hier nun linear zuzunehmen, die Stufe bei  $t \approx 1900 \text{ min}$  ist ein Messartefakt der auf einen Druckanstieg im Schutzgasdruckminderer zurückzuführen ist. Um Klarheit über den Verlauf der Probenlänge zu erhalten wurden noch zwei weitere  $20 \text{ h}$  Messungen angeschlossen. Diese sind in Abb. 5.10 und Abb. 5.11 zu sehen. In beiden Messungen nimmt die Probenlänge linear um insgesamt ca.  $3$  bzw.  $4 \mu\text{m}$  zu.

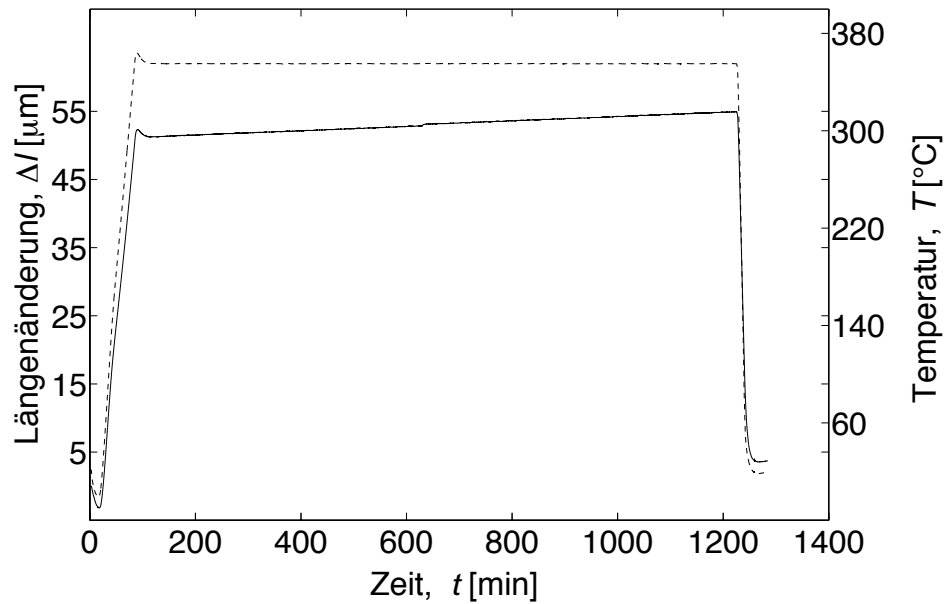
Eine schlüssige Erklärung für das anfangs exponentiell wirkende, dann aber linear werdende Längenwachstum der Probe kann zur Zeit nicht gegeben werden. Da die Proben trotz Schutzgas im Dilatometer relativ stark anlaufen, könnte es sich um das lineare Wachstum einer Oxidschicht mit anfänglicher Inkubationsphase handeln. Eine Wanderung bzw. Veränderung des freien Volumens kann auch in dieser Messung aufgrund der überlagerten Effekte nicht festgestellt werden.



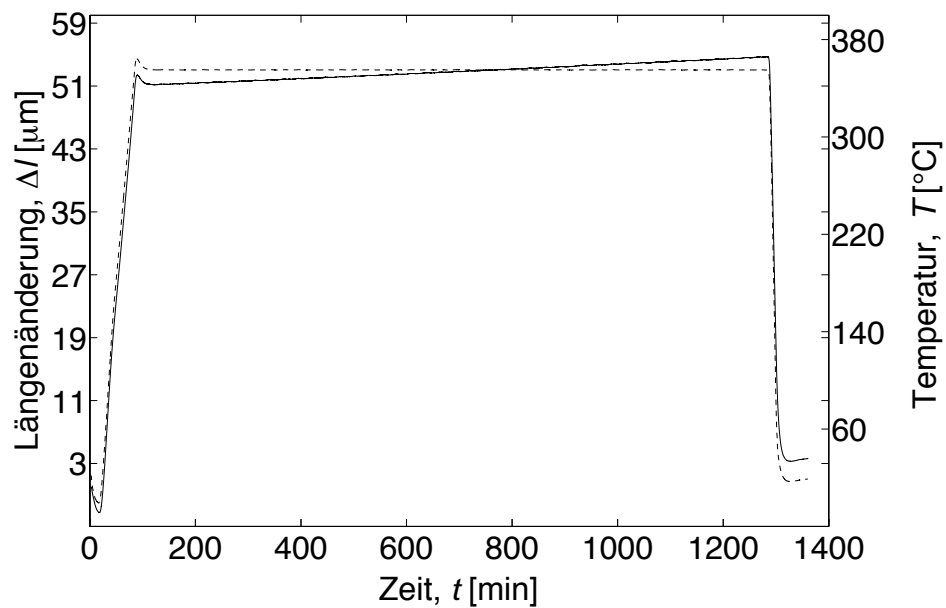
**Abbildung 5.8:** Die 1. isotherme Messung an Probe 4 bei  $350^{\circ}\text{C}$  für 20 h. Die Länge der Probe nimmt in der Messung um  $3 \mu\text{m}$  zu. Der Verlauf der Kurve (durchgezogene Linie) deutet hier auf thermisch aktivierte Prozesse hin.



**Abbildung 5.9:** Die 2. isotherme Messung an Probe 4 bei  $350^{\circ}\text{C}$  für 38 h. Die Längenänderung  $\Delta l$  (durchgezogene Linie) scheint sich hier linear mit der Zeit zu verhalten.



**Abbildung 5.10:** Die 3. isotherme Messung an Probe 4 bei 350°C für 20 h. Die Längenänderung  $\Delta l$  (durchgezogene Linie) nimmt linear um ca. 3  $\mu\text{m}$  zu.



**Abbildung 5.11:** Die 4. isotherme Messung an Probe 4 bei 350°C für 20 h. Diese Messung wurde durchgeführt um den Verlauf der Steigung von  $\Delta l$  (durchgezogene Linie) mit dem Verlauf in Abb.5.10 zu vergleichen. Die Steigung erweist sich als nahezu identisch, das Längenwachstum setzt sich linear fort.

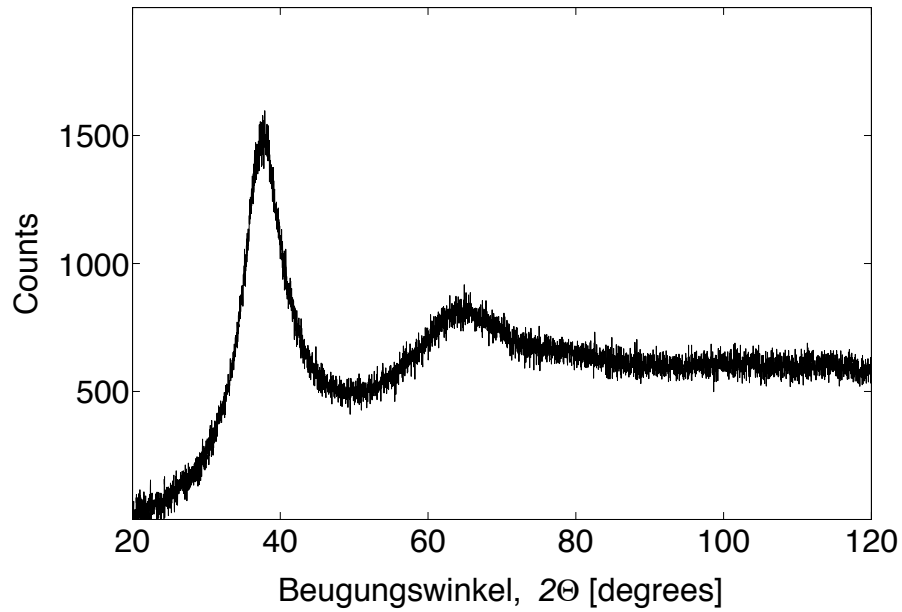


### 5.2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Um die amorphe Struktur zu verifizieren wurden an der  $Zr_{56}Al_7Cu_{24}Ni_{10}Co_3$  Probe röntgenographische (XRD) Messungen durchgeführt. Alle Diffraktogramme wurden mit dem am Institut zur Verfügung stehenden Röntgendiffraktometer der Marke BRUKER D8 ADVANCE durchgeführt. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein Pulverdiffraktometer, welches mit einer Röntgenröhre mit Kupferanode ausgestattet ist. Die Wellenlänge der  $CuK_{\alpha 1,2}$  Strahlung beträgt  $1,5410 \text{ \AA}$ .

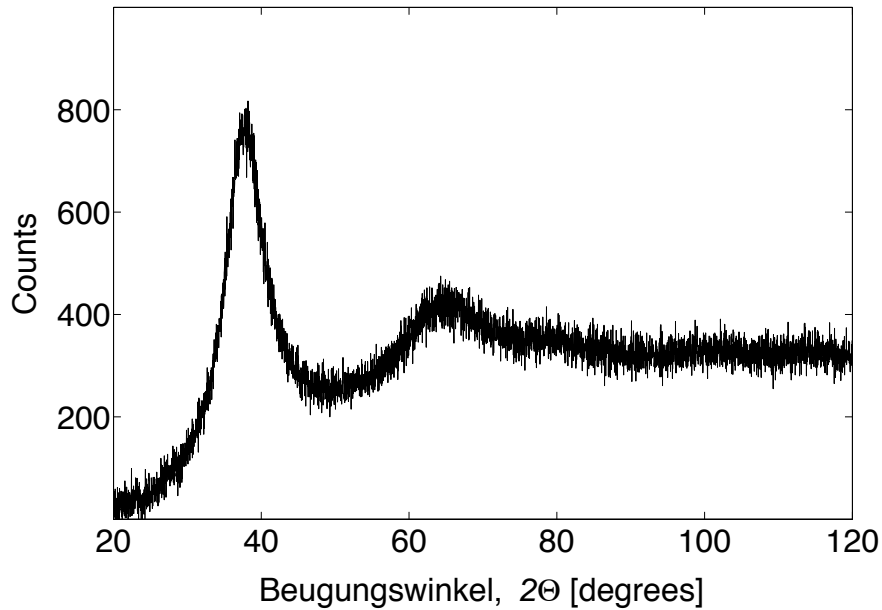
In Abb.5.12 ist das Diffraktogramm von  $Zr_{56}Al_7Cu_{24}Ni_{10}Co_3$  im Ausgangszustand zu sehen. Als Parameter für die Messung wurde eine Schrittweite von  $0,02^\circ$  eine Messzeit pro Schritt von  $29,8262 \text{ s}$  und ein Messbereich von  $20\text{-}120^\circ$  verwendet. In Abb.5.12 ist das typische Diffraktogramm einer vollständig amorphen Substanz zu sehen. Scharfe Reflexe von eventuellen Kristallen sind nicht zu erkennen. Abb.5.13 zeigt das Diffraktogramm der gleichen Legierung nach der 44 tägigen Langzeitglühung bei  $310^\circ\text{C}$ . Die verwendeten Parameter waren eine Schrittweite von  $0,02^\circ$  eine Messzeit pro Schritt von  $15,0174 \text{ s}$  und ein Messbereich von  $20\text{-}120^\circ$ . Aufgrund des guten Ergebnisses der ersten Messung (Abb. 5.12) wurde bei dieser Messung die Steptime halbiert was die Messzeit auf die Hälfte reduzierte. Auch in dieser Abbildung sind keinerlei Anzeichen für Kristalle zu finden. Abschließend wurde noch ein Diffraktogramm nach der  $20 \text{ h } 378^\circ\text{C}$  Dilatometertestglühung aufgenommen, dies ist in Abb. 5.14 zu sehen. Die verwendeten Parameter wurden gegenüber der vorigen Messung beibehalten. Der hier im Bereich von  $30^\circ$  auftauchende Reflex stammt nicht von der Probe sondern kann  $CaCO_3$  zugeordnet werden. Dieses ist in der Knetmasse enthalten mit der die Probe im Probenhalter fixiert wird.

Die beiden Diffraktogramme vor und nach der 44 d Glühung sind in Abb. 5.15 übereinander gelegt. Dabei mussten aufgrund der halb so langen Messzeit für die Messung nach der Glühung deren Intensität normiert werden. Um den Vergleich an-

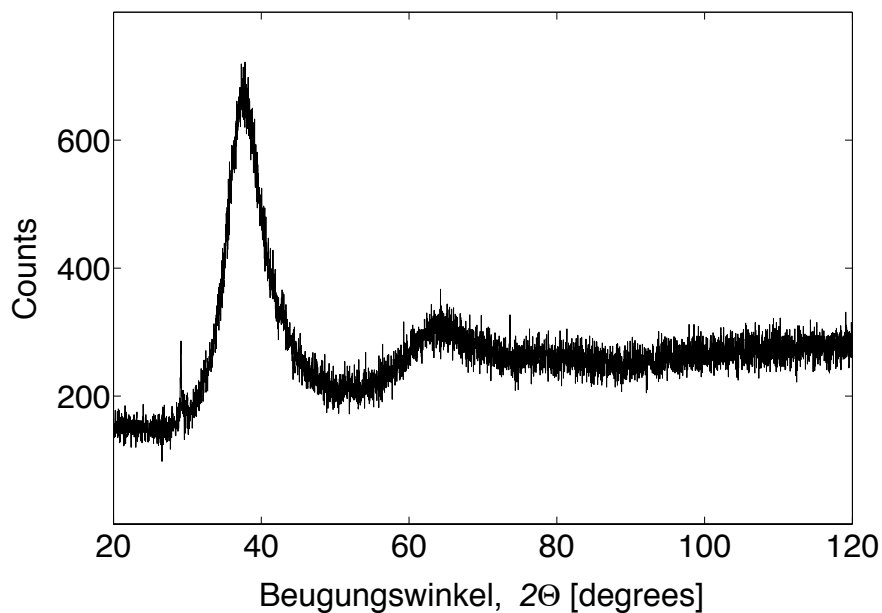


**Abbildung 5.12:** Röntgendiffraktogramm von Probe 5 im Lieferzustand. Folgende Parameter liegen der Messung zugrunde:  $\text{CuK}_\alpha$  Strahlung, Messzeit pro Schritt 29,8262 s, Schrittweite  $0,02^\circ$ , Messbereich  $20\text{-}120^\circ$

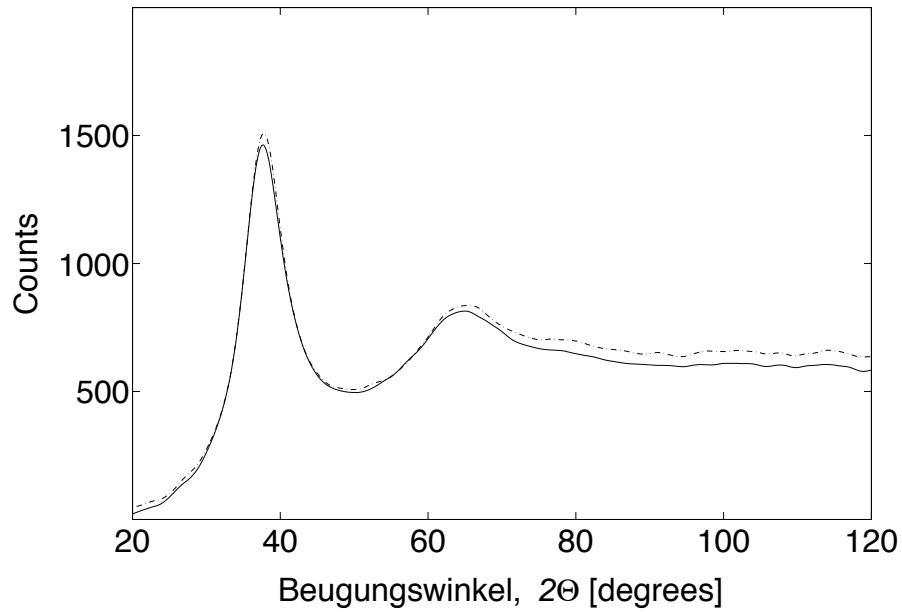
schaulicher zu machen wurden die Messsignale mittels Least-Squares Approximation geglättet. Auch in dieser Darstellung ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Kurven feststellbar.



**Abbildung 5.13:** Röntgendiffraktogramm von Probe 5 nach einer Glühzeit von 44 d bei 310°C. Folgende Parameter liegen der Messung zugrunde:  $\text{CuK}_\alpha$  Strahlung, Messzeit pro Schritt 15,0174 s, Schrittweite 0,02°, Messbereich 20-120°



**Abbildung 5.14:** Röntgendiffraktogramm von Probe 5 nach einer Glühzeit von 44 d bei 310°C und 20h bei 378°C. Verwendete Parameter:  $\text{CuK}_\alpha$  Strahlung, Messzeit pro Schritt 15,0174 s, Schrittweite 0,02°, Messbereich 20-120°



**Abbildung 5.15:** Vergleich der beiden Röntgendiffraktogramme von Probe 5 vor und nach (gestrichelt) der 44 d Langzeitglühung. Die Daten wurden für den Vergleich mittels Least-Squares Approximation geglättet. Aufgrund der nur halb so großen Messzeit pro Schritt der Messung nach der Glühung wurde die Intensität dieser Messung normiert.

### 5.2.4 Umwandlungsverhalten

Aufgrund der Messergebnisse für Probe 3 bei der isothermen Längenänderung, erschien es sinnvoll die Kenngrößen  $T_{g(ons)}$  und  $T_{x(ons)}$  in einer dilatometrischen Messung bei einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  zu bestimmen und mit den vorliegenden Werten zu vergleichen.

Als erster Schritt wurde die Probe in einer Messung zweimal hintereinander über  $T_{g(ons)} = 399^\circ\text{C}$  auf  $405^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  erwärmt und danach sofort mit  $20 \text{ K min}^{-1}$  bis  $50^\circ\text{C}$  und  $5 \text{ K min}^{-1}$  bis  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Diese Messung ist über die Zeit aufgetragen in Abb. 5.16 zu sehen. Diesmal wurde eine Verformung der Probe durch die Anpresskraft der Dilatometerstempel konkret erwartet, da die Endtemperatur der Messung oberhalb von  $T_{g(ons)}$  lag. In Abb. 5.17 sind die Messwerte über die Temperatur aufgetragen. Die beiden Durchläufe haben annähernd denselben Verlauf sind absolut aber um ca.  $0,6 \mu\text{m}$  in Richtung der  $\Delta l$  Achse verschoben. Dabei ist der 1. Durchlauf jener mit den größeren Messwerten. Da dieser Unterschied größer als die angegebene Wiederholgenauigkeit des Dilatometers ist kann daraus eine Verformung abgeleitet werden.

Messmethode	$T_{g(ons)} [^\circ\text{C}]$	$T_{g(end)} [^\circ\text{C}]$	$T_{x(ons)} [^\circ\text{C}]$	$T_{x(max)} [^\circ\text{C}]$
Kalorimetrisch ( $20 \text{ K min}^{-1}$ )	399,0	426,6	471,0	482,6
Dilatometrisch ( $10 \text{ K min}^{-1}$ )	–	415,0	459,0	465,0

**Tabelle 4:** Die thermischen Kennwerte für Probe 3. Die Werte der dilatometrischen Messung sind mit den Werten aus der DSC Messung verglichen. Der Wert für  $T_{g(ons)}$  konnte aus den dilatometrischen Messwerten nicht bestimmt werden.

Als weiter Messung wurde Probe 3 mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf  $490^\circ\text{C}$  also über die Kristallisationstemperatur  $T_{x(ons)}$  von  $471^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Messung ist in Abb. 5.18 über die Messzeit und in Abb. 5.19 über die Temperatur aufgetragen zu sehen. Da die Anpresskraft der Stempel im Dilatometer konstant  $300 \text{ mN}$  beträgt

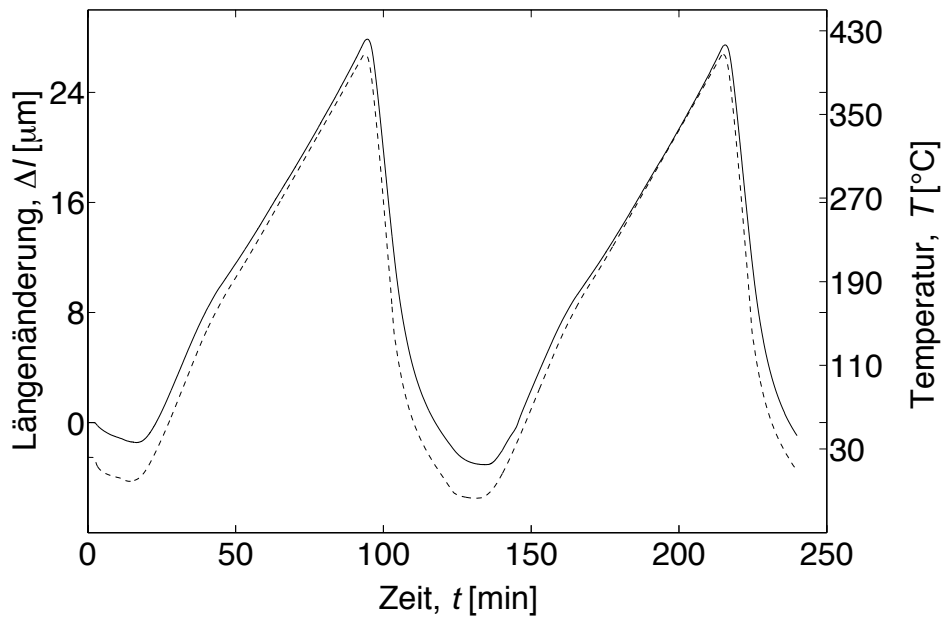
kann aus dem Verlauf der Kurven auch auf mechanische Eigenschaften rückgeschlossen werden. In beiden Abbildungen erkennt man die Erweichung der Probe ab einer Temperatur von ca.  $415^{\circ}\text{C}$ . Bei diesem Punkt scheint die Umwandlung des Glases in eine unterkühlte Schmelze abgeschlossen zu sein. Dies würde der Temperatur  $T_{g(\text{end})}$  aus den kalorimetrischen Messungen entsprechen. Die Ableitung der Kurve aus Abb. 5.18 in Abb. 5.20 zeigt die Erweichung deutlich. Die Länge der Probe nimmt im Folgenden kontinuierlich bis zu einer Temperatur von  $450^{\circ}\text{C}$  ab, dann ist wieder eine Festigkeitszunahme festzustellen. Die 1. Ableitung in Abb. 5.20 zeigt dies deutlich. Beginnend bei  $464^{\circ}\text{C}$  ist der scharfe Kristallisationspeak zu erkennen. Warum vor der eigentlichen Kristallisation die Viskosität der Schmelze zunimmt kann nicht abschließend beantwortet werden, ist aber vermutlich auf die Bildung stabiler Keime zurückzuführen. Bei einer Temperatur von  $464^{\circ}\text{C}$  beginnen diese dann mit hoher Geschwindigkeit zu wachsen. Da sich der Keimbildungsvorgang über einen Zeitraum von mehreren Minuten erstreckt ist mit einer hohen Keimdichte zu rechnen. Dies würde sich in einer geringen Korngröße der kristallinen Legierung widerspiegeln. In Tab. 4 sind die aus dieser Messung gewonnenen Daten mit den kalorimetrisch bestimmten verglichen. Unter Beachtung der unterschiedlichen Heizrate ist eine gute Übereinstimmung gegeben. Die Verschiebung der Werte mit der Heizrate ist auch aus der Literatur bekannt, siehe z.B. Ref. [6] wo für  $T_g$  eine ähnliche Abhängigkeit von der Heizrate bestimmt wird.

$T [^{\circ}\text{C}]$	$\alpha [10^{-6} \text{K}^{-1}]$
200	9,3
250	9,7
300	10,0
350	10,4

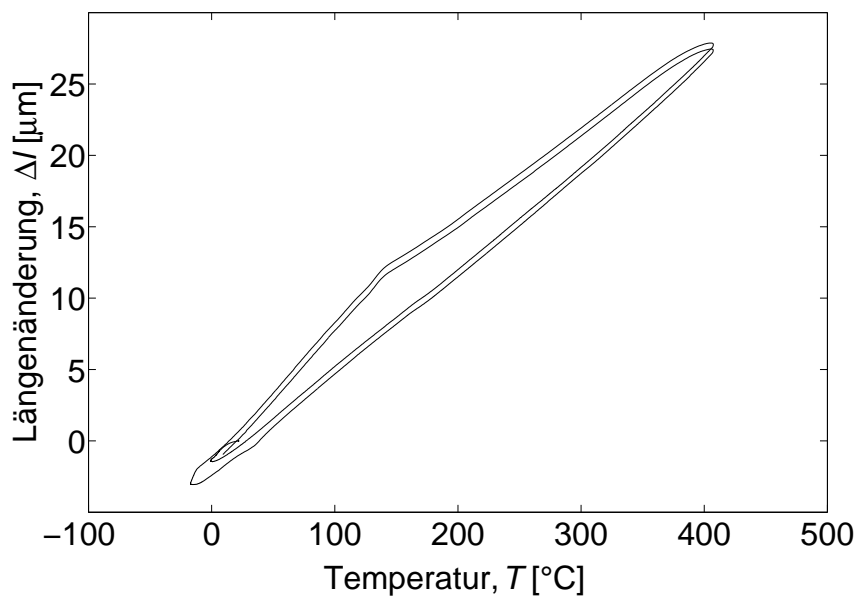
**Tabelle 5:** Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  von Probe 3. Der berechnete Fehler von  $\alpha$  beträgt  $\pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

---

Abschließend wurde noch für den Temperaturbereich zwischen 193 und 360°C der Ausdehnungskoeffizient bestimmt. Die Messwerte sind in Tab. 5 eingetragen, in Abb. 5.21 ist der Verlauf graphisch dargestellt. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit Ref. [6].

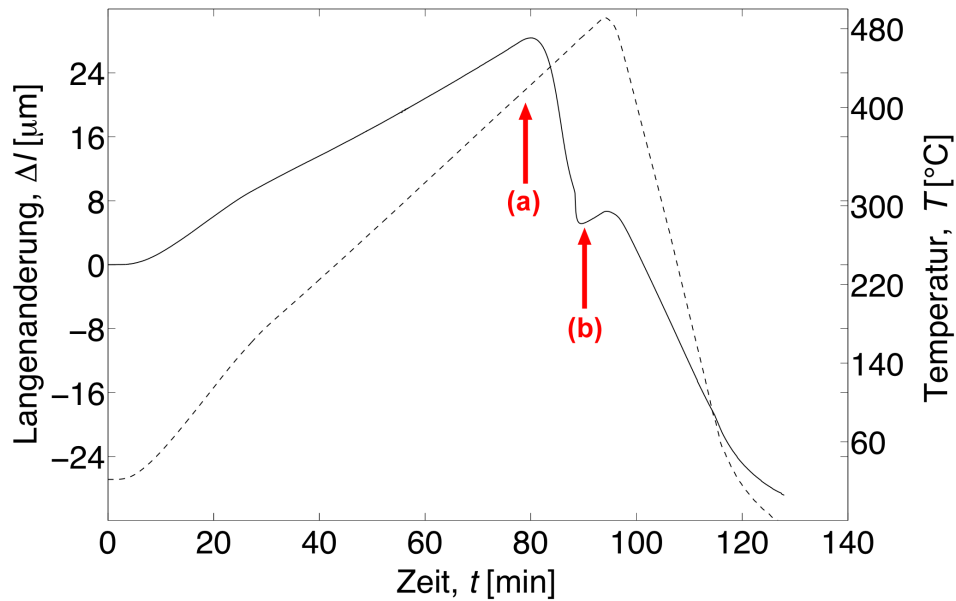


**Abbildung 5.16:** Längenänderung  $\Delta l$  bei zweimaligem Aufheizen von Probe 3 auf  $405^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ K min}^{-1}$  und sofortiger Abkühlung mit  $20\text{ K min}^{-1}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  und  $5\text{ K min}^{-1}$  bis auf  $0^{\circ}\text{C}$ . Die Längenänderung ist durchgezogen die Temperatur gestrichelt dargestellt.

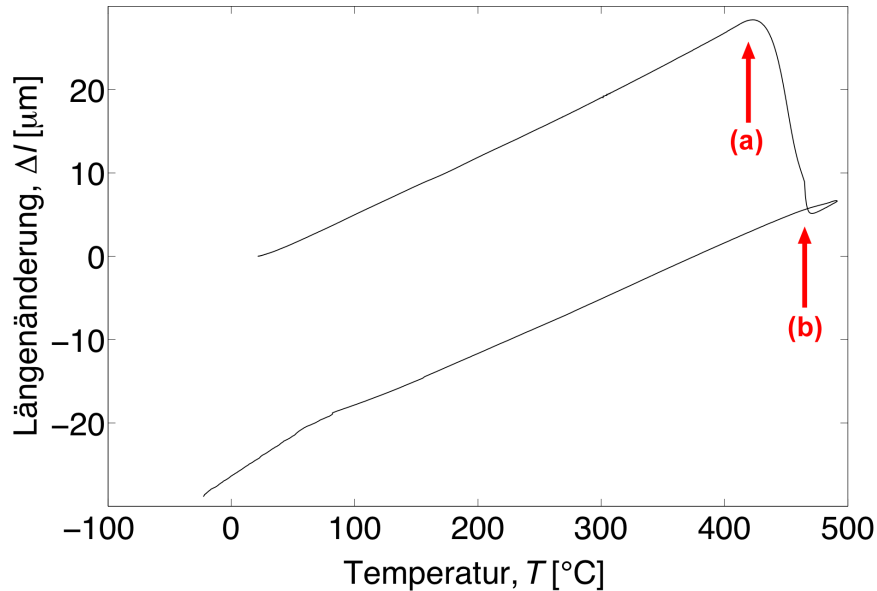


**Abbildung 5.17:** Messwerte aus Abb. 5.16 als Funktion der Temperatur. Die beiden Durchläufe haben annähernd denselben Verlauf, sind absolut aber um ca.  $0,6\ \mu\text{m}$  in Richtung der  $\Delta l$  Achse verschoben. Dabei ist der 1. Durchlauf jener mit den größeren Messwerten.

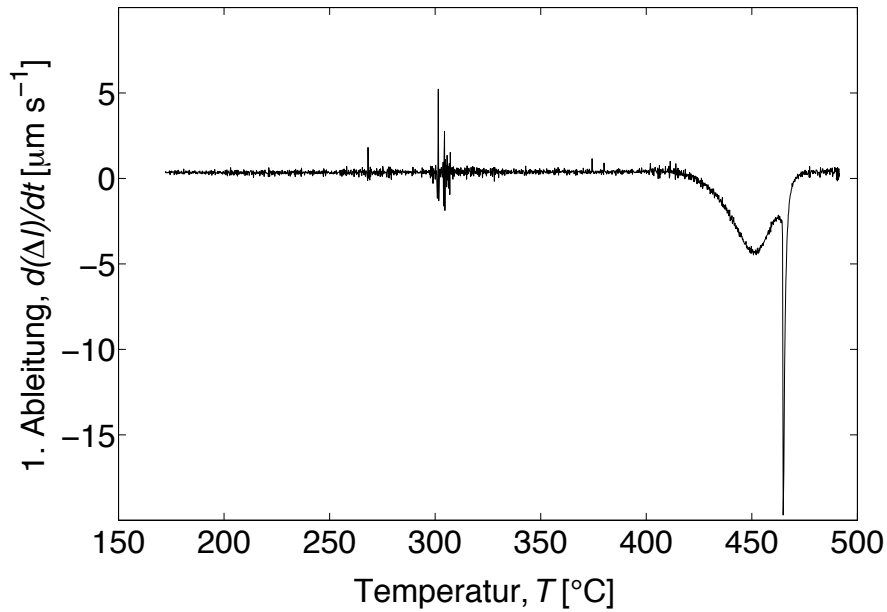




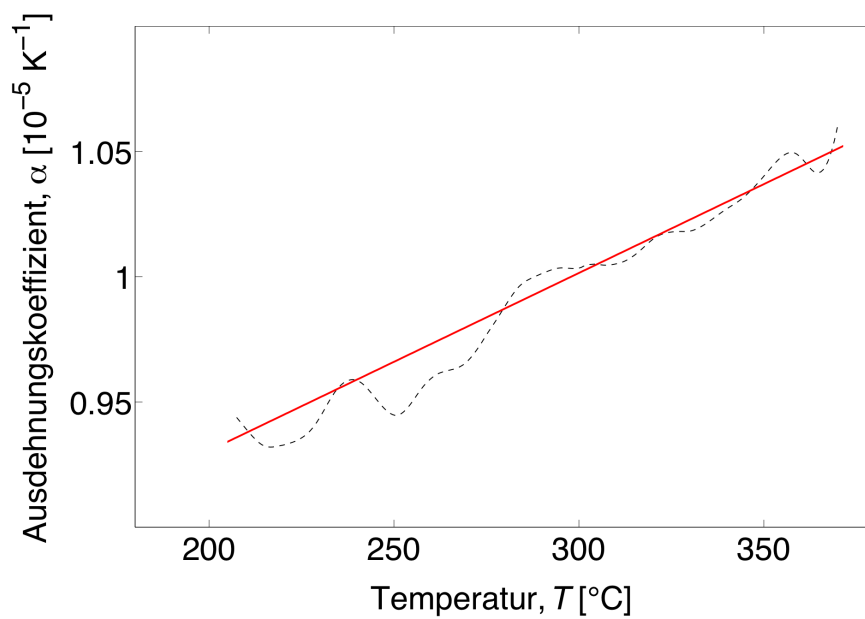
**Abbildung 5.18:** Längenänderung  $\Delta l$  von Probe 3 mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  bis  $490^\circ\text{C}$ . Erkennbar ist die Erweichung bei  $415^\circ\text{C}$  (a) und die abgeschlossene Kristallisation bei  $466^\circ\text{C}$  (b). Die Temperatur als Funktion der Zeit ist gestrichelt dargestellt (rechte Ordinate).



**Abbildung 5.19:** Längenänderung  $\Delta l$  aus Abb. 5.18 als Funktion der Temperatur. Auch hier ist die Erweichung (a) und die Kristallisation (b) gut zu erkennen.



**Abbildung 5.20:** Ableitung der Messwerte aus Abb. 5.18 für die Aufheizphase. Ab einer Temperatur von 450  $^{\circ}\text{C}$  ist eine Festigkeitszunahme festzustellen und bei 465  $^{\circ}\text{C}$  der markante Kristallisationspeak zu erkennen.



**Abbildung 5.21:** Der Ausdehnungskoeffizient von Probe 3 im Glaszustand für einen Temperaturbereich von 193 bis 360  $^{\circ}\text{C}$ . Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit Ref. [6]

### 5.2.5 Röntgenographische Korngrößenbestimmung

Der kristallisierte Teil von Probe 3 wurde röntgenographisch untersucht. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abb. 5.22 zu sehen. Als Parameter für die Messung wurden eine Schrittweite von  $0,02^\circ$ , eine Messzeit pro Schritt von 15,0174 s und ein Messbereich von  $20\text{-}120^\circ$  verwendet. Deutlich ist in dieser Abbildung der kristalline Charakter der Probe zu erkennen. Die Reflexe erscheinen außerdem stark verbreitert was auf eine geringe Korngröße schließen lässt.

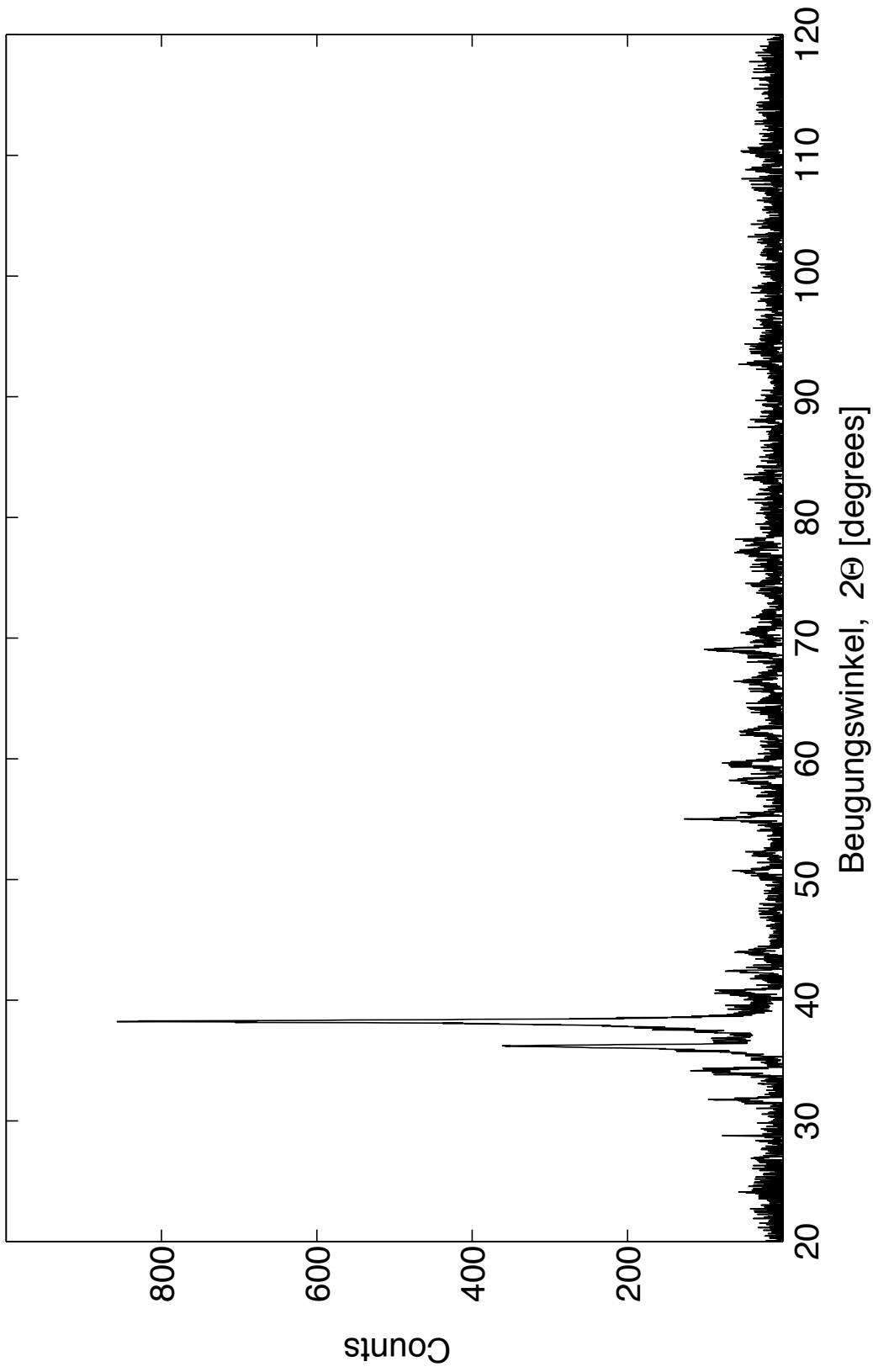
Die Verbreiterung der Röntgenreflexe tritt ab einer Korngröße von ca.  $0,5\ \mu\text{m}$  auf und kann mit der Scherrer Formel quantitativ in Zusammenhang mit der Korngröße gebracht werden:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM} \cdot \cos\Theta \quad (22)$$

Hierin ist  $D$  die mittlere Korngröße,  $K$  die Scherrer Konstante die hier mit 0,94 angenommen wurde,  $\lambda$  die Wellenlänge der Strahlung in diesem Fall ( $\text{CuK}_\alpha$ )  $1,5410\ \text{\AA}$ , FWHM (Full Width at Half Maximum) die Reflexbreite bei halber Reflexhöhe und  $\Theta$  der Streuwinkel beim betreffenden Reflex. Mit Hilfe dieser Beziehung konnte aus der Reflexverbreiterung in Abb. 5.22 die mittlere Korngröße zu:

$$D = (24 \pm 10)\ \text{nm}$$

bestimmt werden. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme einer hohen Keimdichte in der unterkühlten Schmelze bei der Kristallisation. Aufgrund des vermuteten komplexen Aufbaus der Legierung wurde auf eine Phasenanalyse nur mit Hilfe des Diffraktogramms verzichtet.



**Abbildung 5.22:** Röntgendiffraktogramm der kristallisierten Probe 3 ( $Zr_{59}Al_9Cu_{18}Ni_{11}Co_3$ ). Die verwendeten Parameter waren eine Schrittweite von  $0,02^\circ$ , eine Messzeit pro Schritt von 15,0174 s und ein Messbereich von  $20\text{-}120^\circ$ . Die Reflexverbreiterung deutet auf eine geringe Korngröße hin.

## 6 Zusammenfassung

Die Arbeit wurde im Rahmen eines Projekts, dass die Untersuchung freier Volumen in metallischen Massivgläsern zum Inhalt hat durchgeführt. Im ersten Teil der Arbeit stand die Adaptierung des vorhandenen Laserdilatometers im Mittelpunkt. Insbesondere die mögliche Messgenauigkeit und die Untersuchung gegebener Störeinflüsse waren hierbei von Interesse. Um die Tauglichkeit des Messsystems zu verifizieren wurden umfangreiche Messungen an einer Reinnickelprobe durchgeführt.

Im zweiten Teil der Arbeit stand die dilatometrische Untersuchung einiger metallischer Massivglasproben im Mittelpunkt. Einerseits wurden Messungen zum freien Volumen andererseits zum Umwandlungsverhalten der Gläser durchgeführt.

Im Kapitel Dilatometrie sind die Messergebnisse für die Wiederholgenauigkeit und den Langzeitdrift des Laserdilatometers, sowie die Erkenntnisse über verschiedene Fehlereinflüsse beschrieben. Ein besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Trennung aller vorkommenden Temperatureinflüsse gelegt um diese gegebenenfalls getrennt behandeln zu können. Durch die Anfertigung eines, an die in dieser Arbeit verwendete Probengeometrie angepassten, Probenhalters konnte das Problem des Verkippens der Proben gelöst werden. Die Beschreibung und Konstruktionszeichnung des Probenhalters ist im Abschnitt Dilatometrie – Probenhalter zu finden.

Als zentraler Punkt für das Funktionieren eines bei hohen Temperaturen arbeitenden Messsystems wurde der derzeit im Dilatometer verwendete Ofen genauer, auch in theoretischer Hinsicht betrachtet. Aus den theoretischen Ergebnissen für die Strahlungsleistung und die Probentemperatur kann in Zukunft ein modellbasiertes Regelsystem entworfen werden, welches das Potential der vorhandenen Strahlungsheizung voll ausnutzt.

Für die Testmessungen mit dem neuen Probenhalter wurde eine Reinnickelprobe mit einer Reinheit von 99,99+ % verwendet. Durch die hohe Reinheit der Probe bot es sich an, den Ausdehnungskoeffizienten und die Curie Temperatur zu bestimmen und mit

Literaturwerten zu vergleichen. Diese Ergebnisse sind im Kapitel Messungen – Nickel einzusehen. An der guten Übereinstimmung der Messwerte mit den Werten aus der Literatur zeigt sich die Leistungsfähigkeit des Messsystems.

An den von der Universität Ulm zur Verfügung gestellten metallischen Massivglasproben wurden unterschiedliche Messungen durchgeführt. Um die Proben in einen einheitlichen Zustand zu bringen, wurden diese einer Langzeitglühung über einen Zeitraum von 44 Tagen bei 310°C unterzogen (Durchführung siehe Kapitel Proben). Vor und nach dieser Glühung wurden Röntgendiffraktogramme angefertigt, siehe Kapitel Messungen – Röntgendiffraktometrie. Aufgrund der noch unzureichenden Probengeometrie konnten die geplanten Messungen zur Bildung von reversiblen freien Volumen in den Glasproben nicht im Laserdilatometer durchgeführt werden. Die Messungen wurden stattdessen mit dem Linseis LV75VX Schubstangendilatometer durchgeführt, siehe Kapitel Messungen- Probe 3 bzw. 4. In keiner der Messungen konnte die Bildung von freiem Volumen festgestellt, aber auch nicht widerlegt werden. Die Überlagerung von teilweise nicht zur Gänze geklärten Effekten verhinderte eine Auswertung der Ergebnisse in dieser Hinsicht.

Um das Verhalten der Proben bei den isothermen Messungen besser verstehen zu können wurden die charakteristischen Kenngrößen für den Glasübergang von Probe 3 im selben Messgerät bestimmt. Diese zeigen unter Beachtung der niedrigeren Heizrate gute Übereinstimmung mit den aus DSC Messungen bestimmten Werten. Die genauen Ergebnisse dieser Messungen sind im Abschnitt Messungen – Umwandlungsverhalten zu sehen. Abschließend wurde noch ein Diffraktogramm des kristallisierten Teils von Probe 3 aufgenommen. Dieses zeigt eine starke Reflexverbreiterung. Mittels Scherrerformel konnte daraus die mittlere Korngröße der Legierung zu 24 nm bestimmt werden, was die Annahme einer hohen Keimdichte in der unterkühlten Schmelze bestätigt, für Details siehe Messungen - Röntgenographische Korngrößenbestimmung.

## Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Univ. Prof. Dr. Roland Würschum der als Leiter des Instituts für Materialphysik der Technischen Universität Graz diese Arbeit ermöglicht hat. Weiters sei meinem Betreuer Herrn Univ.- Doz. Dr. Wolfgang Sprengel für seine Hilfsbereitschaft in allen erdenklichen Fragen gedankt. Generell gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Instituts für Materialphysik, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben, im speziellen Frau Dipl.-Ing. Eva Steyskal und Herrn Dipl.-Ing. Bernd Oberdorfer die mich in die Bedienung des Dilatomters eingeführt haben und auch sonst bei Fragen stets ein offenes Ohr hatten. Herrn Bernd Lorenzoni gebührt mein Dank für die Unterstützung bei der Inbetriebnahme des Laserdilatometers und für die Hinweise in Bezug auf mögliche Probleme. Diese waren für die Adaptierungen und Messungen von entscheidender Bedeutung. Für die prompte und unkomplizierte Bereitstellung der Glasproben sei Herrn Dr. Rainer K. Wunderlich vom Institut für Mikro- und Nanomaterialien der Universität Ulm gedankt.

Weiters möchte ich mich an dieser Stelle bei der Werkstatt des Instituts für Experimentalphysik für die Herstellung einiger Spezialteile für das Laserdilatometer und bei Herrn Univ.- Prof. Dr. Manfred Leisch für die Bereitstellung des Punktschweißgerätes bedanken.

Abschließend gebührt mein Dank all den Menschen die mich während meines Studiums unterstützt haben und natürlich meiner Familie, die es mir erst ermöglicht hat ein Universitätsstudium zu absolvieren.

Martin Luckabauer

---

## Literatur

- [1] M. Cohen and D. Turnbull, *Journal of Chemical Physics* **31**, 1164 (1959).
- [2] W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, *Nature* **187**, 869 (1960).
- [3] D. Turnbull and M. Cohen, *Journal of Chemical Physics* **34**, 120 (1961).
- [4] D. Turnbull and M. Cohen, *Journal of Chemical Physics* **52**, 3038 (1970).
- [5] M. Miller and P. Liaw, *Bulk metallic glasses: an overview* (Springer Science+Business Media, 2008).
- [6] Y. Zhang and H. Hahn, *Journal of Alloys and Compounds* **488**, 65 (2009).
- [7] A. Inoue, B. Shen, and C. Chang, *Intermetallics* **14**, 936 (2006).
- [8] K. Knorr, M. Macht, K. Freitag, and H. Mehrer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **250**, 669 (1999).
- [9] T. Zumkley, V. Naundorf, M. Macht, and G. Frohberg, *Scripta Materialia* **45**, 471 (2001).
- [10] *Advanced Metal Technology*: [http://www.am-technology.ch/fileadmin/medien/pdf/AMT\\_Leg-Datenblatt\\_Web.pdf](http://www.am-technology.ch/fileadmin/medien/pdf/AMT_Leg-Datenblatt_Web.pdf) (2010).
- [11] R. Busch and W. L. Johnson, *Applied Physics Letters* **72**, 2695 (1998).
- [12] A. Rehmet, K. Ratzke, F. Faupel, P. Eversheim, K. Freitag, U. Geyer, and S. Schneider, *Applied Physics Letters* **79**, 2892 (2001).
- [13] K. Knorr, M. Macht, K. Freitag, and H. Mehrer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **250**, 669 (1999).



- 
- [14] T. Zumkley, V. Naundorf, and M. Macht, *Zeitschrift für Metallkunde* **91**, 901 (2000).
- [15] F. Faupel, W. Frank, M. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Ratzke, H. Schober, S. Sharma, and H. Teichler, *Reviews of Modern Physics* **75**, 237 (2003).
- [16] H. Mehrer, *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes* (Springer Science+Business Media, 2007).
- [17] R. Cahn, B. Cantor, and M. Kijek, *Journal of Metals* **32**, 36 (1980).
- [18] M. Kijek, D. Palmer, and B. Cantor, *Acta Metallurgica* **34**, 1455 (1986).
- [19] J. Horvath, K. Freitag, and H. Mehrer, *Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials* **13**, 15 (1986).
- [20] P. Duine, J. Sietsma, and A. Vandenbeukel, *Physical Review B* **48**, 6957 (1993).
- [21] R. K. Wunderlich, M.-L. Vaillant, A. Caron, and H.-J. Fecht, *Advanced Engineering Materials* **10**, 1020 (2008).
- [22] K. Frenner, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart (1998).
- [23] A. G. Worthing, *Physical Review* **28**, 174 (1926).
- [24] P. J. Meschter, J. W. Wright, and C. R. Brooks, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 861 (1981).
- [25] K. Unger, *Bakkalaureatsarbeit*, Technische Universität Graz (2010).
- [26] F. Nix and D. MacNair, *Physical Review* **60**, 597 (1941).
- [27] T. Kollie, *Physical Review B* **16**, 4872 (1977).
- [28] F. Ye, W. Sprengel, R. K. Wunderlich, H.-J. Fecht, and H.-E. Schaefer, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **104**, 12962 (2007).

- 
- [29] H.-E. Schaefer, K. Frenner, and R. Würschum, *Physical Review Letters* **82**, 948 (1999).
- [30] R. K. Wunderlich, *Probenparameter der Glasproben*, Private Mitteilung (2010).
- [31] H. Kato, H. Igarashi, and A. Inoue, *Journal of Alloys and Compounds* **483**, 150 (2009).