



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Fakultät für Maschinenwesen
Institut für Werkstoffwissenschaft

Doktorarbeit

Strukturelle, thermische und mechanische Charakterisierung von
amorphen Eisenbasislegierungen und Glasmatrixkompositen

zum

Erlangen des akademischen Grades

DOKTORINGENIEUR

(Dr.-Ing.)

Vorgelegt von: Uwe Siegel
Geboren am: 24. November 1977 in Torgau

1. Gutachter: Prof. J. Eckert
2. Gutachter: Prof. W. Skrotzki
Tag der Abgabe: 01.12.2009
Tag der Verteidigung: 16.04.2010

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die von mir am heutigen Tage dem Prüfungsausschuss der Fakultät Maschinenwesen eingereichte Doktorarbeit zum Thema

“Strukturelle, thermische und mechanische Charakterisierung von amorphen Eisenbasislegierungen und Glasmatrixkompositen”

vollkommen selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Dresden, den 01.12.2009

Unterschrift:

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Jürgen Eckert und Frau Dr. Uta Kühn für die Vergabe des Promotionsthemas und dessen wissenschaftliche Betreuung während der Promotionszeit. Ebenfalls danke ich Prof. Werner Skrotzki für die Übernahme eines Gutachtens.

Bei Sven Donath, Michael Frey und Heiko Schulze bedanke ich mich vor allem für die Unterstützung bei der Herstellung der Vorlegierung sowie der Stab-, Band- und Splatproben. Sie halfen dabei passende Gießparameter zu finden und die Gießtechnologie zu verbessern. Auch bei vielen anderen technischen Fragestellungen standen sie mir jederzeit mit ihrer Erfahrung und ihrem Wissen zur Seite.

Für die Unterstützung bei Untersuchungen zur Mikrostruktur mittels Röntgendiffraktometrie danke ich Dr. Norbert Mattern, Dr. Helmut Ehrenberg, Birgit Opitz und Andrea Ostwaldt.

Die thermischen Messungen wie DSC und Viskositätsmessung wurden mit Unterstützung von Birgit Bartusch und Ute Wilke durchgeführt. Vielen Dank dafür.

Für die Einweisung am REM danke ich Dr. Albert Güth und Dr. Horst Wendtrock.

Ich danke Christine Mickel für die Einweisung am TEM und Dr. Thomas Gemming, Dr. Jürgen Thomas für weitere Messungen. Für die Probenpräparation danke ich Gabriele Scheider, Dina Lohse und Birgit Arnold.

Marina Gründlich und Kerstin Schröder danke ich für Tipps und Ratschläge bei der metallographischen Präparation.

Dr. Jörg Acker, Dr. Wolfgang Gruner, Andrea Voss, Anne Voidel, Ronny Bukan, Heike Bußkamp danke ich für die Durchführung der chemischen Analysen.

Für Hinweise und Tipps zur mechanischen Prüfung von metallischen Gläsern danke ich Hans-Jörg Klauf.

Bei Dr. Ralf Voigtländer, Marko Kaiser, Anne Job und Stefanie Gloge bedanke ich mich für die Unterstützung bei konstruktiven Aufgaben.

Mihai Stoica, Sergio Scudino und Simon Pauly danke ich für ihren kompetenten wissenschaftlichen Rat und interessante Diskussionen.

Außerdem gilt natürlich auch vielen anderen hier nicht genannten Personen meine Dank, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Beitrag dieser Arbeit	8
2	Grundlagen	9
2.1	Thermodynamik und Kinetik des Glaszustandes	10
2.2	Struktur metallischer Gläser	15
2.3	Thermisches Verhalten metallischer Gläser	17
2.4	Mechanisches Verhalten metallischer Gläser	20
2.5	Komposite auf Basis metallischer Gläser	23
2.5.1	Amorphe Matrix und kristalline Zweitphase	23
2.5.2	Amorphe Matrix mit amorpher oder gasförmiger Zweitphase	24
3	Probenpräparation	26
3.1	Herstellung der Vorlegierungen	26
3.2	Probenherstellung	27
3.2.1	Herstellung der Bandproben	27
3.2.2	Herstellung der Splatproben	28
3.2.3	Herstellung der Massivproben	29
4	Messmethoden und -bedingungen	32
4.1	Struktur und Gefügeuntersuchungen	32
4.1.1	Rasterelektronenmikroskopie	32
4.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie	32
4.1.3	Röntgendiffraktometrie	33
4.2	Thermische Analyse	33
4.2.1	Differenzwärmeflusskalorimetrie (DSC)	33
4.2.2	Thermomechanische Analyse (TMA)	34
4.3	Mechanische Untersuchungen	34
4.3.1	Druckversuch	34
4.3.2	Härtmessung	36
4.4	Chemische Analyse	36

4.4.1	Nasschemische Analyse	36
4.4.2	Nichtmetallanalyse	36
5	Charakterisierung der Ausgangslegierung	38
5.1	Literaturdaten	38
5.2	Chemische Zusammensetzung, Struktur und Gefüge	40
5.3	Thermisches und thermomechanisches Verhalten	44
5.4	Mechanisches Verhalten bei Raumtemperatur	47
5.5	Struktur und mechanische Eigenschaften nach thermischer Behandlung . .	51
6	Der Einfluss der Elemente Kobalt, Chrom und Molybdän auf die Glasbildungs-	57
	fähigkeit	
6.1	Thermische und strukturelle Eigenschaften der Legierungen $\text{Fe}_{82,9}\text{C}_{17,1}$, $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10,0}\text{B}_{7,5}$, $\text{Fe}_{79,0}\text{C}_{15,0}\text{B}_{6,0}$ und $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	58
6.2	Der Einfluss der Legierungselemente Kobalt, Chrom und Molybdän auf die thermischen, strukturellen und mechanischen Eigenschaften der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	67
6.2.1	Thermische Eigenschaften	68
6.2.2	Strukturelle Eigenschaften nach verschiedenen Wärmebehandlungs- schritten	77
6.2.3	Mechanische Eigenschaften	92
7	Entwicklung von in-situ Glasmatrixkompositen	96
7.1	ZrC- und TiC- Glasmatrixkomposite	96
7.2	NbC-Glasmatrixkomposite	102
7.3	Silber- und Kupfer-Glasmatrixkomposite	105
7.3.1	Silber-Glasmatrixkomposite	106
7.3.2	Kupfer-Glasmatrixkomposite	108
8	Zusammenfassung und Ausblick	112
	Literaturverzeichnis	116

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die wissenschaftliche Motivation, sich in der vorliegenden Arbeit mit der Entwicklung und Untersuchung von metallischen Gläsern auf Basis des Elements Eisen zu beschäftigen, entstand durch die noch relativ junge Geschichte und die besonders interessanten physikalischen Eigenschaften dieses Materials.

Im physikalischen Sinne wird unter Glas ein Material verstanden, das:

- a) strukturell keine Fernordnung aufweist und
- b) bei thermischer Beanspruchung einen Glasübergang zeigt.

Ist Bedingung b) nicht erfüllt, handelt es sich um ein amorphes Material und nicht um ein Glas. Das Wort Glas kommt aus dem germanischen “glasa” und bedeutet “das Glänzende” oder “das Schimmernde”. Aufgrund dieser optischen Eigenschaft übten oxidische Gläser schon vor Jahrtausenden eine Faszination auf Menschen aus.

Gegenstand dieser Arbeit ist metallisches Glas. Es ist für sichtbares Licht undurchlässig (Abb. 1.1). Diese Art von Glas, welches direkt aus flüssigen Metallschmelzen und nicht aus Oxidschmelzen hergestellt wird, erregte erstmal 1960 die Aufmerksamkeit der Wissenschaft. Damals untersuchte eine Gruppe um Duwez *et al.* am California Institute of Technology, Pasadena, unter anderem das Rascherstarrungsverhalten der Legierung $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$. Duwez's Mitarbeiter Klement wies damals mittels Röntgenbeugungsuntersuchung erstmals an dieser schmelzmetallurgisch hergestellten Goldlegierung eine amorphe Struktur nach [Kle60]. Jene Legierung war jedoch strukturell sehr instabil, sodass sie bereits nach 24 Stunden Auslagerung bei Raumtemperatur kristallisierte.

Die erste amorphe Legierung, deren Zusammensetzung hauptsächlich aus Eisen besteht (Eisenbasislegierung), entstand 1967 in der gleichen Forschungsgruppe [Duw67]. Die anfangs eher grundlagenorientierte Forschung fand Ende der 1980er Jahre ihre erste große Anwendung in Form von weichmagnetischen Spulenkernen. Diese bestehen aus amorphen/nanokristallinen Bändern der Legierungssysteme Fe-Si-B-Cu-Nb (Finemet) [Yos88], (Fe,Co)-Si-B (Metglas) [Lie93] und Fe-(Zr, Nb)-B (Nanoperm) [Suz90].

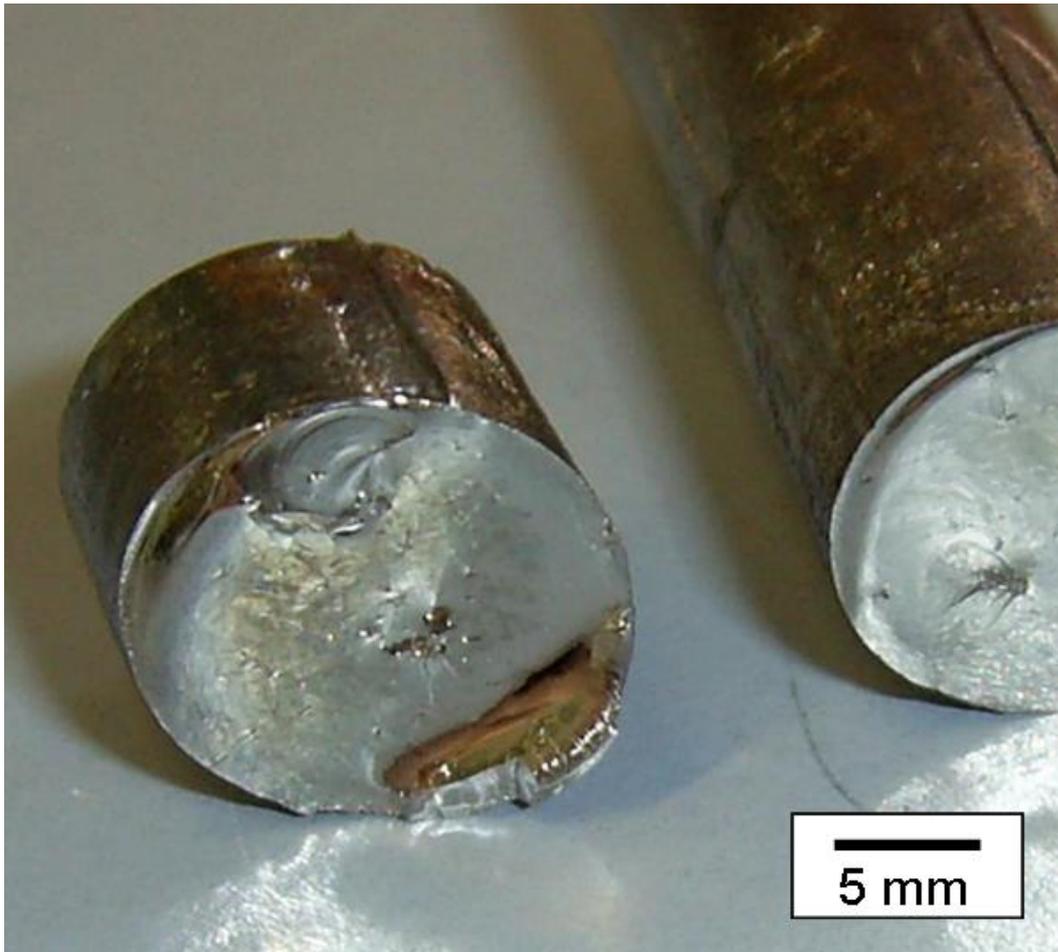


Abb. 1.1: Bruchfläche des metallischen Glases $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$

Im Jahr 1995 gelang es Inoue *et al.* erstmals eine amorphe Eisenbasislegierung mit einem Durchmesser von mindestens 1 mm, d.h. massiv amorph, zu gießen. Ab diesem Zeitpunkt rückten neben den sehr guten weichmagnetischen Eigenschaften auch die mechanischen Eigenschaften stärker in den Vordergrund. In den darauf folgenden Jahren wurde der kritische Gießdurchmesser r_c , d.h. der Durchmesser bis zu dem eine Stabprobe vollständig amorph erstarrt, bis auf mehrere Millimeter erweitert. Im Jahr 2004 stellten Ponnambalam *et al.* [Pon04a] und Lu *et al.* [Lu04] erstmals auch Stäbe mit Durchmessern im Zentimetermaßstab vollständig amorph her. Zum jetzigen Zeitpunkt liegt der maximale kritische Gießdurchmesser für eine amorphe Eisenbasislegierung bei 16 mm [She05b]. In Abbildung 1.2 ist die allgemeine Entwicklung des kritischen Gießdurchmessers für einige ausgewählte metallische Glassysteme gezeigt. Einen Überblick zur Entwicklung des kritischen Gießdurchmessers und der mechanischen Eigenschaften eisenbasierter amorpher Legierungen gibt Tabelle 1.1. Zusätzlich sind in der Tabelle 1.1 einige andere wichtige Meilensteine bei der Erforschung metallischer Gläser enthalten.

Tab. 1.1: Wichtige Meilensteine in der Geschichte der metallischen Gläser und Entwicklung des kritischen Gießdurchmesser r_c , der Bruchfestigkeit σ_f und plastischen Dehnung $\epsilon_{plast.}$ eisenbasierter amorpher Legierungssysteme

Legierungssystem	Jahr	r_c	σ_f MPa	$\epsilon_{plast.}$ %	Quelle
(Ni, Co)-P ¹	1950	nm	-	-	[Bre50]
Au-Si ²	1960	~ μm	-	-	[Kle60]
Fe-P-C ³	1967	50 μm	-	-	[Duw67]
Pd-Cu-Si ⁴	1969	1 mm	-	-	[Che69]
Fe-P-B ⁵	1971	<100 μm	-	-	[Yam71]
Fe-P-C-Si-Al	1974	25 μm	2100 (Zug)	-	[Pam74]
Ni-Fe-P-B-Al	1974	25 μm	2000 (Zug)	-	[Pam74]
Pd-Fe-P	1974	1-3 mm	-	-	[Che74]
Fe-P-C	1974	20-30 μm	-	-	[Fuj74]
Fe-(Si-B)/(P-C)	1976	~ μm	-	-	[Mas76]
Pd-Ni-P ⁶	1984	10 mm	-	-	[Kui84]
Fe-Si-B-Cu-Nb ⁷	1988	μm	-	-	[Yos88]
(Fe, Co)-Si-B ⁸	1993	μm	-	-	[Lie93]
Fe-(Zr, Nb)-B ⁹	1990	20 μm	-	-	[Suz90]
Fe-Si-B	1995	20-100 μm	3800	duktil ¹⁰	[Ino95c]
Co-Si-B	1995	30 μm	3600	duktil ¹⁰	[Ino95c]
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B) ¹¹	1995	20 μm	-	-	[Ino95b]
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B) ¹²	1995	1 mm	-	-	[Ino95d]
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995	-	-	-	[Ino02]
Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1995	-	-	-	[Ino02]
Fe-(Cr, Mo, Nb)-(Al, Ga)-(P, C, B)	1996	20 μm	-	-	[Ino96a]
Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996	-	-	-	[Ino02]
(Nd, Pr)-Fe-(Al, Si)	1996	1 mm	-	-	[Ino96b]
Fe-Co-Ni-Zr-B	1997	20 μm	-	-	[Ino97a]
Fe-Co-Zr-Mo-W-B	1997	6 mm	3800	-	[Ino97b]
Fe-(Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb, W)-B	1998	5 mm	-	-	[Ino98]
Fe-Co-Sm-B	1999	20 μm	3220 (Zug)	duktil ¹⁰	[Ino99]
Fe-Co-Ln-B	1999	20 μm	3220 (Zug)	duktil ¹⁰	[Zha99]
Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B) ¹³	1999	4 mm	-	-	[She99]
Fe-Co-Ln-B	2000	~ μm	-	-	[Zha00]
Fe-Ga-(P, C, B)	2000	1 mm	-	-	[She00]
Co-Fe-(Zr, Nb)-B	2000	1 mm	-	-	[Ito00]
Fe-Si-C-B	2000	0,5 mm	3800	-	[Ino00b]
Fe-Nb-B	2000	~ μm	-	-	[Ima00]
Fe-(Cr, Mo)-(Nb, Ta)-(C, B)	2001	20 μm	-	-	[Pan01]
(Fe-Co-Ni)-Si-B	2001	1,2 mm	2800	-	[Zha01]
Fe-B-Si-Nb	2003	1,5 mm	3250	0,3	[Ino03b]
Co-Fe-Ta-B	2003	2,0 mm	5185	-	[Ino03a]
Fe-Ga-P-C-B-Si	2003	2,0 mm	3160	0,5	[Ino03b]
Fe-Mn-Mo-(Cr, C, B, W)	2003	4,0 mm	3000	-	[Pon03]
Fe-B-Si-Nb	2004	2,0 mm	4000	1,9	[Ami04]
(Fe, Co)-B-Si-Nb	2004	4,0 mm	4250	-	[Ino04a]
Fe-Cr-Mo-(Y, Ln)-(C, B) ¹⁴	2004	12 mm	-	-	[Pon04a]
Fe-(Cr, Mo, Mn)-(C, B)-Y	2004	12 mm	~ 3000	-	[Lu04]

(Co-Fe-Ta-B)-Mo	2005	1,5 mm	5545	-	[She05a]
(Co-Fe-Ta-B-Mo)-Si	2005	2,5 mm	4915	-	[She05a]
Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y ¹⁵	2005	16 mm	-	-	[She05b]
(Fe-Co)-Cr-Zr ¹⁶	2006	50 μm	-	duktil ¹⁰	[Mas06]
(Fe-Co)-(Cr, Mo)-(C, B)-Tm	2006	10 mm	4000	-	[Ami06]
Fe-Co-B-Si-Nb	2006	4,0 mm	4250	-	[Ino06]
Co-Fe-Ta-B-Mo	2006	1,5 mm	5545	-	[Ino06]
Co-Fe-B-Si-Nb	2006	4,0 mm	4170	-	[Cha06]
Fe-Mo-C-B-Er	2006	2,0 mm	~4200	0,8	[Gu06]
(Fe-Co)-B-Si-Nb-Cu	2006	2,0 mm	4050	0,6	[She06a]
Fe-Co-Ni-B-Si-Nb	2006	2,5 mm	4225	0,5	[She07]
Fe-Ni-P-B	2007	1,6 mm	2800	5,21	[Yao07]
(Fe-Co)-Cr-Zr-Ti-B	2007	0,5 mm	-	-	[Mas07]
Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B	2007	2,0 mm	3230	0,3	[Sto07]
Fe...Überblick	2007	2,0 mm	>4000	0,8	[Gu07]
Fe-Ni-Cr-Si-B	2007	2,0 mm	2930	4,0	[Lee07]
Fe-Mo-P-C-B	2007	2,0 mm	>3000	4,0	[Zha07]
Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y	2007	12 mm	-	-	[Qia07]
Fe-Ni-Mo-P-C-B	2008	5,0 mm	>3000	2,0	[Liu08]
Fe-Mo-P-C-B	2008	3,0 mm	>3000	3,0	[Gu08a]
Fe-Cr-Mo-B-C-Y	2008	12 mm	-	-	[Per08]
Fe-Cr-Mo-C-B-P	2008	2,0 mm	3400	3,2	[Gu08b]
Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Er	2008	2,0 mm	-	-	[Lew08]
(Fe-Mo-Ni-Cr)-P-(C-B)	2009	2,0 mm	-	() ¹⁷	[Dem09]

¹ Herstellung per Elektrodeposition, ² erstes metall. Glas aus der Schmelze, ³ erste amorphe Eisenbasislegierung, ⁴ erstes massiv amorphes Material ($\varnothing > 1$ mm), ⁵ Plasmaschmelzverfahren, ⁶ erstes metallisches Glas mit $\varnothing > 10$ mm (gfluxed mit B_2O_3), ⁷ Finemet, ⁸ Metglas, ⁹ Nanoperm, ¹⁰ Drähte, Biegetest 180°, dickenabhängig, ¹¹ erstmals $\Delta T_x > 60$ K bei amorphen Eisenbasislegierungen, ¹² erstes metallisches Glas auf Eisenbasis mit $r_c > 1$ mm, ¹³ gefluxed mit B_2O_3 , ¹⁴ erstes metallisches Glas auf Eisenbasis mit ($\varnothing > 10$ mm), ¹⁵ bisher höchster kritischer Gießdurchmesser für amorphe Eisenbasislegierungen, ¹⁶ metalloidfreie amorphe Eisenbasislegierung, ¹⁷ Kerbplastizität (qualitativ)

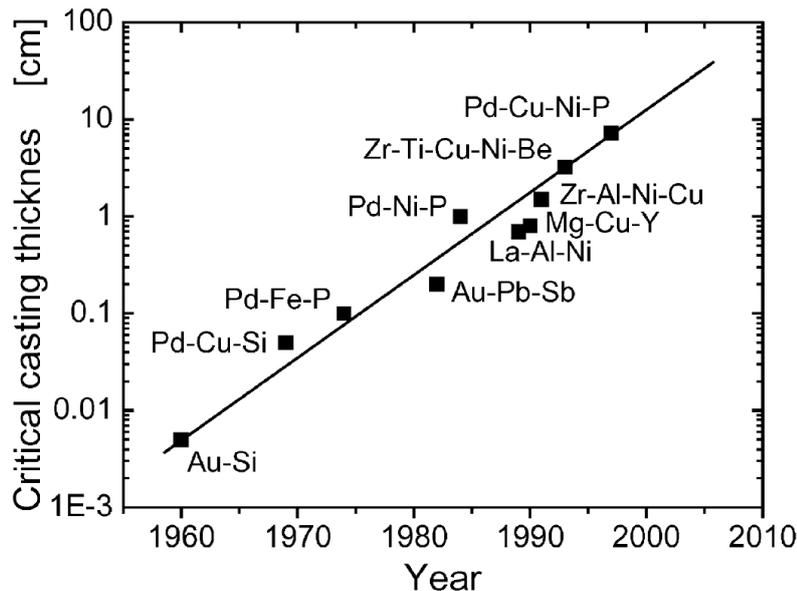


Abb. 1.2: Entwicklung des kritischen Gießdurchmessers metallischer Gläser [Loe03]

Die amorphen Eisenbasislegierungen besitzen einzigartige Eigenschaften. Neben dem bereits genannten Weichmagnetismus ($B_c \sim 1,5$ T, $H_c < 10$ A/m, $\mu_r \sim 10^5$, Abb. 1.3) zeichnen sie sich durch eine hohe elastische Stauchgrenze (> 3 GPa, Abb. 1.4 a), Härte (~ 10 GPa, Abb. 1.4 b) und Glasübergangstemperatur T_g (~ 800 K, Abb. 1.5 b) im Vergleich zu anderen amorphen Legierungssystemen und kristallinen Eisenbasislegierungen (z.B. Stahl) aus [Lu04].

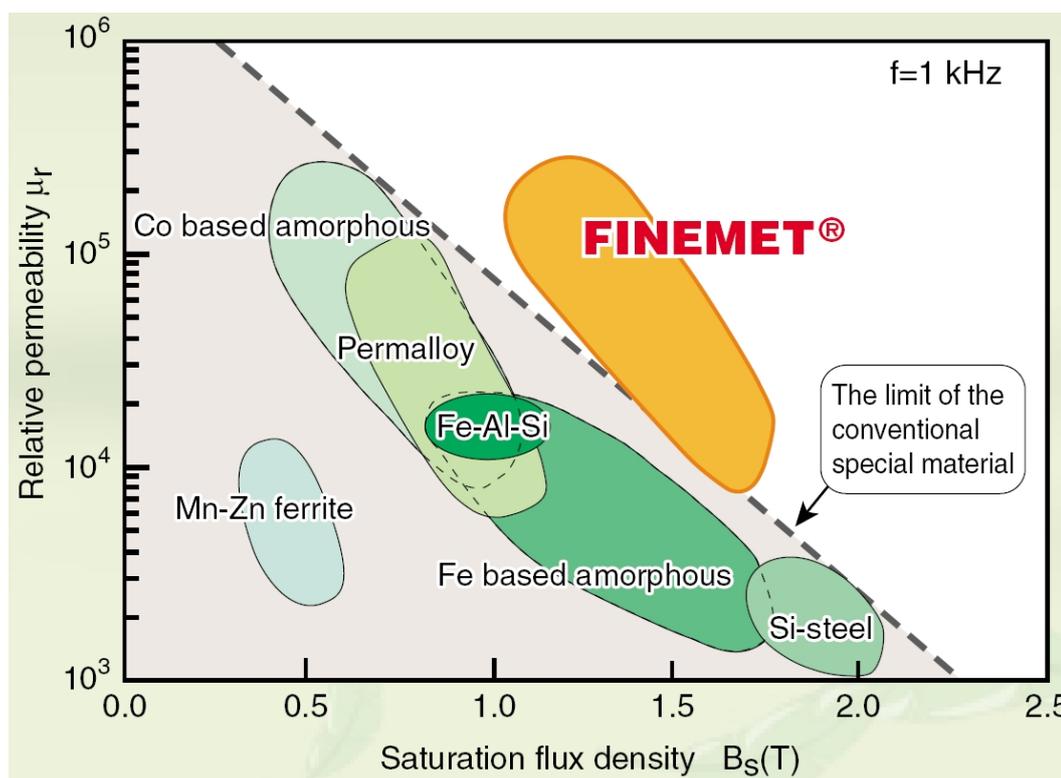
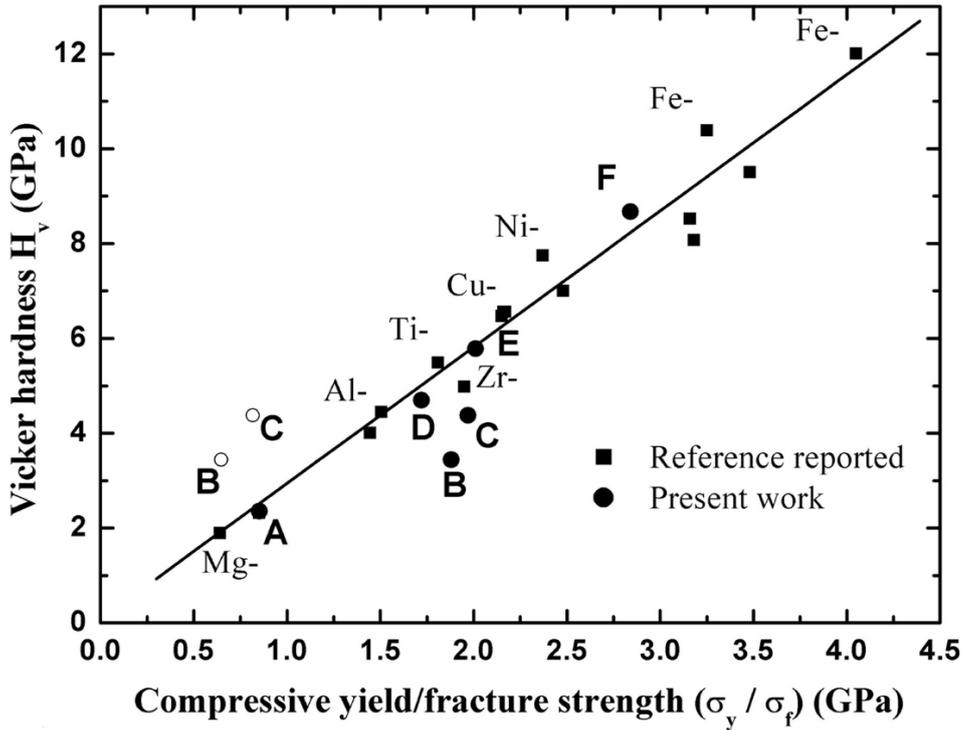
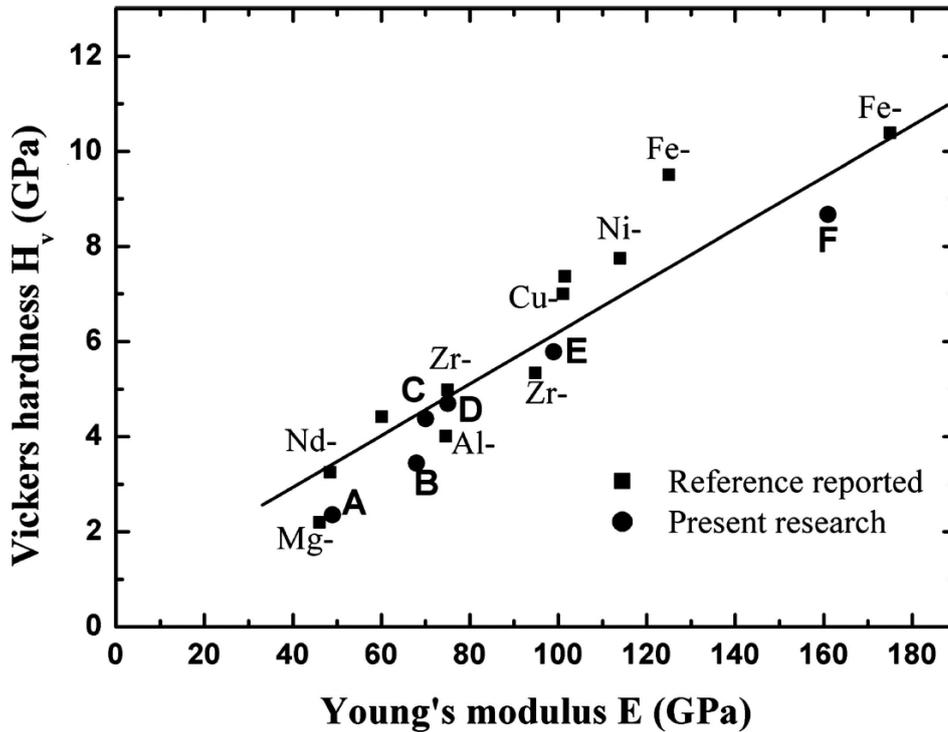


Abb. 1.3: Beziehung zwischen relativer Permeabilität und Sättigungsmagnetisierung verschiedener weichmagnetischer Werkstoffe [Lee03, Ino04b]

Diesen Vorteilen steht die nicht vorhandene oder geringe Plastizität bzw. hohe Sprödigkeit der Legierungen gegenüber. Abbildung 1.5 a zeigt das Quadrat aus dem Quotienten aus Bruchzähigkeit K_{IC} und Stauchgrenze σ_y über der gemessenen plastischen Verformungszone aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass amorphe Eisenbasislegierungen im Vergleich zu anderen amorphen Basislegierungen die höchsten Festigkeiten aber auch die geringsten Bruchzähigkeiten und die kleinste plastische Verformungszone aufweisen. Diese Arbeit wurde durch den Nachteil der fehlenden oder geringen plastischen Verformbarkeit von amorphen Eisenbasislegierungen motiviert. Über ein besseres Verständnis zur Wirkung der Legierungselemente in amorphen Eisenbasislegierungen auf die Struktur, das Gefüge, die thermischen und mechanischen Eigenschaften soll die Voraussetzung geschaffen werden, diesen Nachteil durch Bildung von Glasmatrix-Kompositen zu überwinden.

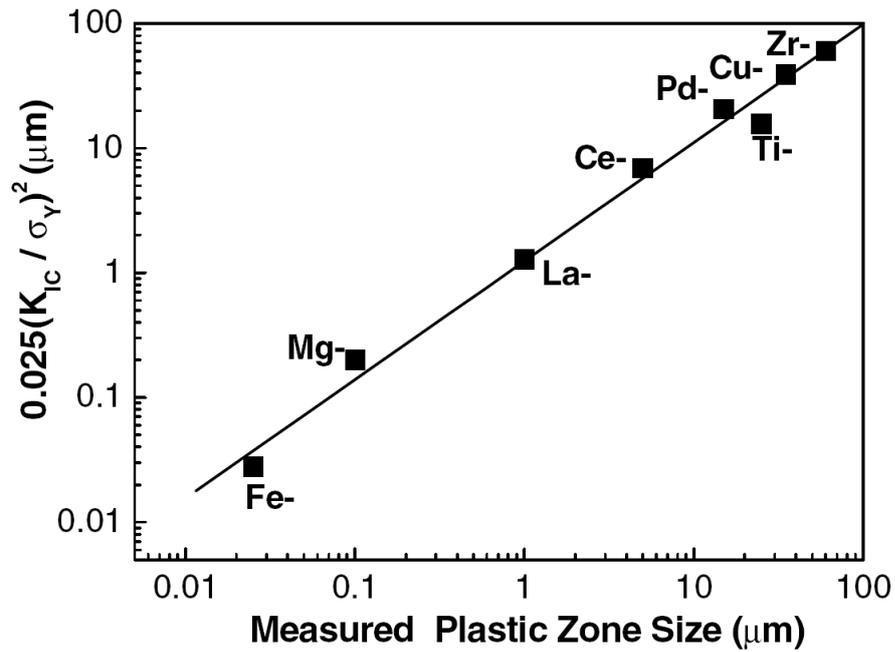


(a)

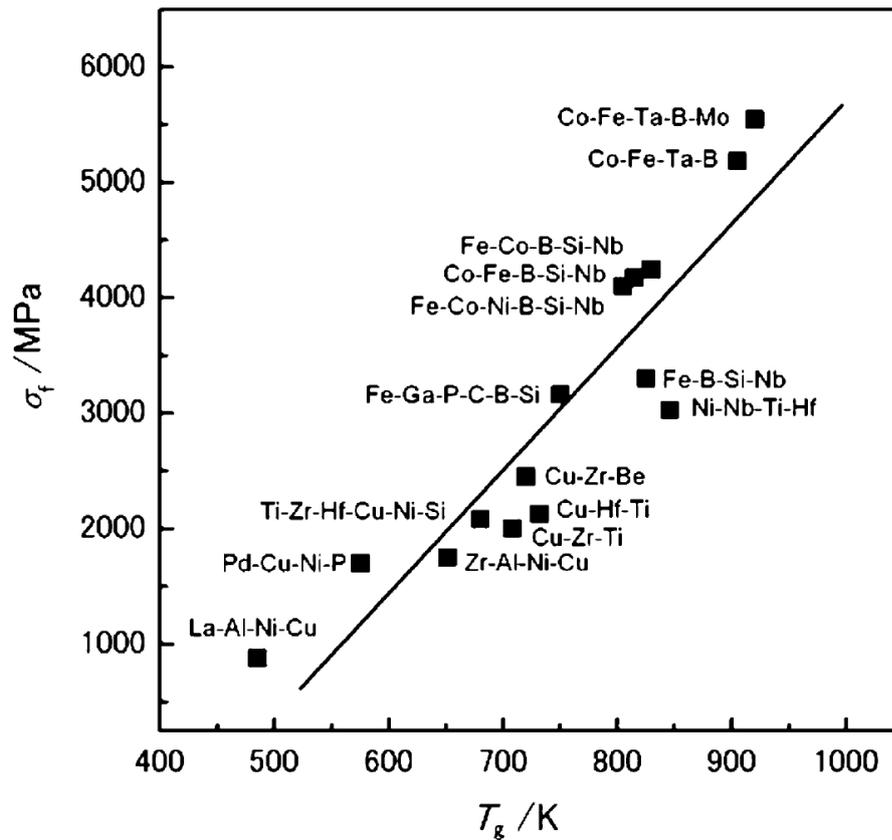


(b)

Abb. 1.4: a) Härte H_V und Stauchgrenze σ_y bzw. Bruchfestigkeit σ_f und b) Härte H_V und E-Modul E metallischer Gläser im Vergleich. Die angegebene Elemente (z.B. Fe-) markieren verschiedene amorphe Legierungsgruppen, die dieses Element als Hauptelement enthalten. Die Buchstaben A-E repräsentieren Legierungen mit dem Hauptelement A=Mg, B=Ti, C=Ti, D=Zr, E=Cu und F=Fe [Pan05].



(a)



(b)

Abb. 1.5: a) Bruchzähigkeit K_{IC} und plastische Zone und b) Bruchfestigkeit σ_f und Glasübergangstemperatur T_g metallischer Gläser im Vergleich. Die angegebene Elemente (z.B. Fe-) markieren verschiedene amorphe Legierungsgruppen, die dieses Element als Hauptelement enthalten [Xi05, Ino06].

1.2 Beitrag dieser Arbeit

Gegenstand dieser Arbeit ist die Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung verschiedener glasbildender Eisenbasislegierungen, mit dem Ziel:

- durch umfangreiche Charakterisierung der Startlegierung $\text{Fe}_{44,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}\text{Mo}_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$ (at.%) Möglichkeiten zu evaluieren mit dieser Legierung Komposite aus amorpher Matrix und kristalliner Zweitphase herzustellen
- den Einfluss der Legierungselemente Kobalt, Chrom und Molybdän auf die strukturellen, thermischen und mechanischen Eigenschaften des Startlegierungstyps zu bestimmen und
- auf Grundlage der Startlegierung Glasmatrixkomposite mit Zusatzelementen herzustellen

Die Erkenntnisse sollen als Grundlage für die Verbesserung der plastischen Eigenschaften der hochfesten aber auch außerordentlich spröden amorphen Eisenbasislegierungen dienen. Für den Beginn der Forschungsarbeiten wurde die von Lu *et al.* publizierte Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{44,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}\text{Mo}_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$ at. % und einem kritischen Gießdurchmesser von 12 mm gewählt [Lu04], da aufgrund der hohen Anzahl von Legierungselementen, stark unterschiedlichen Atomgrößen und dem internen Sauerstoffgetter Yttrium zu erwarten ist, dass die Glasbildungsfähigkeit auch nach Legierungsmodifikationen hoch bleibt. Dadurch ist es möglich, die Auswirkungen von Zusammensetzungsveränderungen auf die Eigenschaften der amorphen Legierungen und Glasmatrixkomposite zu studieren.

Als erstes wurde die Startlegierung umfangreich strukturell, thermisch und mechanisch charakterisiert (Kapitel 5). Daran schließt sich die Untersuchung des Einflusses der Elemente Kobalt, Chrom und Molybdän auf die thermischen, strukturellen und mechanischen Eigenschaften an (Kapitel 6). Das Kapitel 7 hat zum Ziel zu zeigen, welche Arten von Glasmatrixkompositen auf der Basis der Startlegierung herstellbar sind. Es wurden Komposite mit Zirkoniumkarbid, Titankarbid, Niobkarbid, Silber und Kupfer hergestellt und charakterisiert.

2 Grundlagen

Metallische Gläser stellen eine sehr junge Materialklasse dar. Deshalb basieren die Grundlagen für die Erforschung metallischer Gläser weitestgehend auf empirischen Erkenntnissen. Das heißt, dass es nicht möglich ist, die Glasbildungsfähigkeit oder bestimmte Eigenschaften auf Basis einer grundlegenden Theorie vorherzusagen. Die Empirie (griechisch *embiría* - die Erfahrung) stellt im wissenschaftlichen Sinne eine auf methodischem Weg (Induktion, Analogie, Beobachtung und Versuche) gewonnene Erfahrung dar. Die bekanntesten und vielzitiertesten empirischen Regeln für gute Glasbildungsfähigkeit sind die drei empirischen Regeln nach Inoue *et al.* [Ino95a, Ino00a]. Sie lauten: 1. die drei Hauptelemente der Legierung müssen eine große negative Mischungsenthalpie in der flüssigen Phase besitzen, 2. die Legierung muss mindestens vier Elemente enthalten und 3. diese Elemente müssen deutlich voneinander abweichende Atomdurchmesser ($\Delta d_{Atom} > 12\%$) aufweisen. Da es sich um empirische Regeln handelt, treffen sie nicht auf alle Legierungssysteme zu. Für Zirkonium- und Aluminiumbasislegierungen wurden sie aber weitestgehend als gültig bestätigt [Kaz05]. Mischungsenthalpien für die flüssige Phase finden sich bei Takeuchi *et al.* [Tak05]. Häufig werden in Veröffentlichungen auch Mischungsenthalpien nach Boer *et al.* angegeben [dB88]. Diese beziehen sich jedoch auf die feste Phase und sollten deshalb nicht für die Überprüfung der ersten empirischen Regel nach Inoue *et al.* genutzt werden.

Neben diesen drei sehr bekannten Regeln gibt es viele weitere empirische Regeln als Grundlage für die Vorhersage von Eigenschaften metallischer Gläser, die aus strukturellen, thermischen und mechanischen Analysen gewonnen werden können. Die Abschnitte 2.2-2.4 befassen sich eingehender mit diesen Regeln. Zum Abschluss werden grundlegende Möglichkeiten der Kompositbildung in metallischen Gläsern dargestellt. Um ein Verständnis für die prinzipielle Entstehung des Glaszustandes zu geben, soll den empirischen Erkenntnissen der Abschnitt 2.1 vorangestellt werden. Die in ihm enthaltenen thermodynamischen und kinetischen Grundlagen vervollständigen das Bild zum Stand der aktuellen Forschung auf dem Gebiet der metallischen Gläser.

2.1 Thermodynamik und Kinetik des Glaszustandes

Jedes Glas ob anorganisch-nichtmetallisch oder metallisch weist zwei Charakteristiken auf. Es besitzt erstens nur eine kurzreichweitige atomare Ordnung und zweitens ein zeit- und temperaturabhängiges Glasübergangsverhalten. Eine kurzreichweitige Atomanordnung wird Strukturelement (z.B. Tetraeder, Isokaeder,...) genannt (Abb. 2.1). Durch nicht-periodische Vernetzung dieser Strukturelemente entsteht die amorphe Struktur des Glases. Der Glasübergang als zweites wichtiges Charakteristikum unterscheidet den amorphen Festkörper vom Glas.

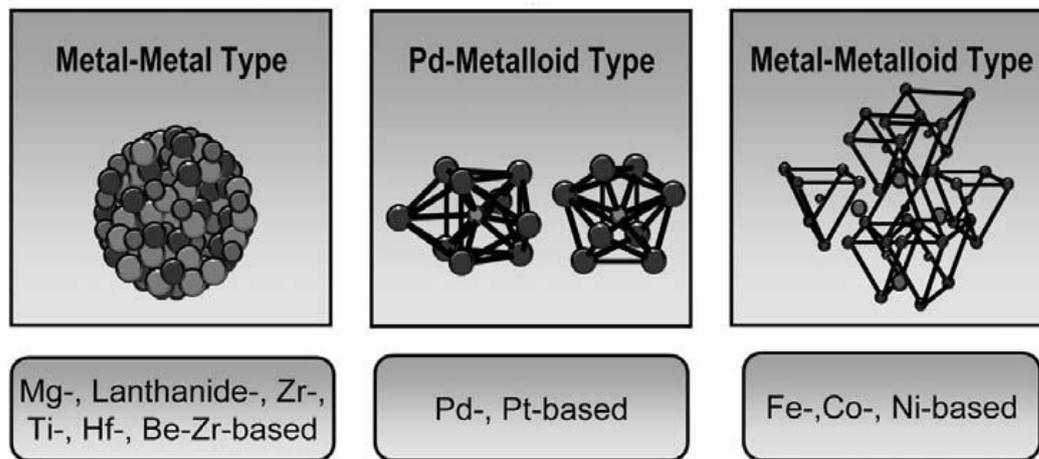


Abb. 2.1: Strukturelemente in verschiedenen glasbildenden Systemen [Ino02]

Soll der zeitlich veränderliche amorphe Zustand der Schmelze in den zeitlich unveränderlichen amorphen Zustand des Festkörpers überführt werden, ist es erforderlich, Kristallisationsprozesse während der Erstarrung der Schmelze zu unterdrücken. Die Kristallisation ist abhängig von Bildung und Wachstum kristalliner Keime. Inoue *et al.* beschreibt die Keimbildungsrate I und die Keimwachstumsrate U nach Gleichung 2.1 und 2.2 [Ino95a]. An den Gleichungen ist erkennbar, dass die Keimbildungsrate I von der Viskosität η , der Form b des Keims, den dimensionslosen Parametern α und β und der normierten Temperatur T_r abhängt. Die Parameter α und β sind Funktionen der Grenzflächenenergie σ zwischen fester und flüssiger Phase, der Kristallisationsenthalpie H_f , dem atomaren Volumen V und der Kristallisationsentropie S_f mit den Konstanten R (ideale Gaskonstante) und der Avogadrozahl N_0 (Gl. 2.3-2.4). Die normierte Temperatur T_r ist der Quotient aus aktueller Temperatur T und Schmelztemperatur T_m . Die Keimwachstumsrate U hängt ebenfalls von der Viskosität η , der normierten Temperatur T_r und dem Parameter β ab. Zusätzlich kommt noch der Einfluss des Anteils an Keimbildungsstellen f an der Wachstumsfront der Keime hinzu.

$$I = \frac{10^{30}}{\eta \cdot e^{\frac{-b \cdot \alpha^3 \cdot \beta}{T_r \cdot (1 - T_r)^2}}} [cm^{-3} s^{-1}] \quad (2.1)$$

$$U = \frac{10^2 \cdot f}{\eta \cdot \left[1 - e^{\frac{-\beta \cdot \Delta T_r}{T_r \cdot (\frac{T}{T_m})}} \right]} [cm s^{-1}] \quad (2.2)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt[3]{N_0 \cdot V} \cdot \sigma}{\Delta H_f} \quad (2.3)$$

$$\beta = \frac{\Delta S_f}{R} \quad (2.4)$$

Für die Entstehung eines Glases ist eine niedrige Keimbildungs- und Keimwachstumsrate günstig. Beide Raten sinken, wenn die Viskosität und die Parameter α und β steigen. Der Parameter α steigt bei einer hohen Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase und niedriger Kristallisationsenthalpie. Sind an der Erstarrung viele unterschiedlich große Atome beteiligt, entstehen strukturell komplizierte, dicht gepackte Cluster mit großer Grenzfläche und demzufolge hoher Grenzflächenenergie. Die Kristallisationsenthalpie setzt sich als Summe aus innerer Energie U und der Volumenarbeit pV zusammen. Ändert sich das Volumen zwischen Schmelze und Kristall kaum ist demzufolge auch die Kristallisationsenthalpie gering. Die innere Energie wird gering wenn die Bindungsenergie der beteiligten Atome niedrig ist, was sich deutlich an den tiefen Schmelztemperaturen metallischer Gläser zeigt.

Qualitativ kann die Schmelztemperatur durch den Schnittpunkt der Freien Enthalpiekurven des Kristalls und der Schmelze beschrieben werden (Abb. 2.2)

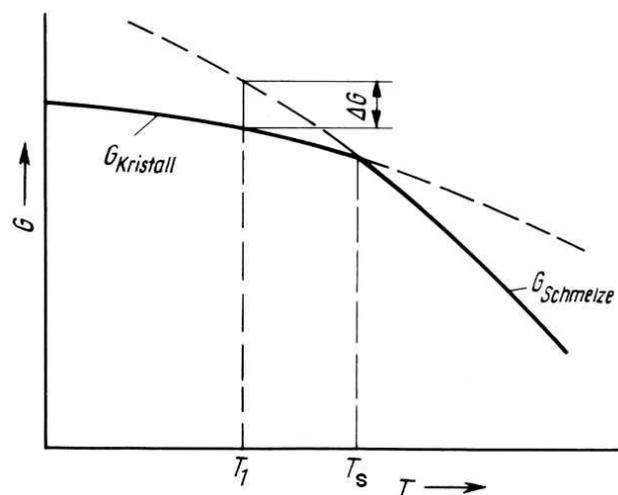


Abb. 2.2: Abhängigkeit der Freien Enthalpie G des flüssigen und kristallinen Zustands von der Temperatur. T_1 =Temperatur der unterkühlten Schmelze, T_S =Schmelztemperatur, ΔG =potentielle Energie für die Keimbildung [Sch96]

Oberhalb der Schmelztemperatur T_S ist der flüssige Zustand thermodynamisch stabil. Am Schmelzpunkt befinden sich flüssige und feste Phase im thermodynamischen Gleichgewicht. Es bilden sich erste Keime, die jedoch noch nicht wachstumsfähig sind. Für die Bildung von wachstumsfähigen Keimen ist eine Unterkühlung der Schmelze um $\Delta T = T_S - T_1$ notwendig. Dadurch steht im System genügend überschüssige Energie ΔG für Bildung und Wachstum von Keimen bereit (Gl. 2.5).

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_G \quad (2.5)$$

ΔG setzt sich aus zwei Energiebeiträgen zusammen. Die Freie Bildungsenthalpie $-\Delta G_V$ wird bei der Kristallisation frei, da unterhalb T_S der kristalline Zustand eine geringere Freie Enthalpie hat als der flüssige Zustand.

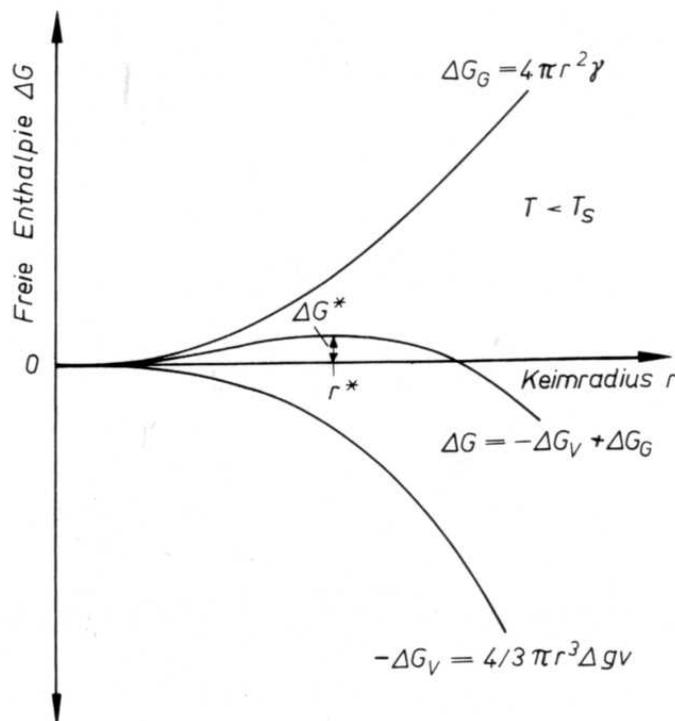


Abb. 2.3: Freie Bildungsenthalpie G als Funktion des Keimradius r unterhalb von T_S [Sch96]

Die Freie Grenzflächenenthalpie ΔG_G muss dagegen aufgebracht werden, um eine Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase aufzubauen. Abbildung 2.3 zeigt den Verlauf von G über dem Keimradius bei einer bestimmten Temperatur unterhalb von T_S . Wird Kugelform für den Kristallkeim angenommen, wird aus Gleichung 2.5

$$\Delta G(r) = -\frac{3}{4}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.6)$$

mit r als Kugelradius, Δg_v als Freie Bildungsenthalpie pro Volumeneinheit und γ als

Grenzflächenenergie. Aus $d(\Delta G)/dr=0$ ergibt sich der kritische Keimradius

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta g_V} \quad (2.7)$$

ab dem ein Keim unter Verringerung der Freien Enthalpie des Systems wachsen kann. In Abhängigkeit von Δg_V kann dieser Keimradius unterschiedlich groß sein, da Δg_V eine Funktion der Unterkühlung ist. Wird r^* in Gleichung 2.5 eingesetzt, ergibt sich die Mindestenergie $\Delta G(r^*)$,

$$\Delta G(r^*) = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma^3}{(\Delta g_V)^2} \quad (2.8)$$

bei der homogene Keimbildung (Keimbildung ohne Fremdkeime) und stabiles Keimwachstum stattfinden können. Mit zunehmender Unterkühlung ΔT sinkt der kritische Keimradius und die Keimbildungsrate erhöht sich. Steigt die Unterkühlung weiter, durchläuft die Keimbildungsrate ein Maximum und fällt danach wieder ab, da mit sinkender Temperatur die Viskosität der Schmelze ansteigt. Sehr hohe Unterkühlungen von Metallschmelzen mittels Rascherstarrung können demzufolge dazu führen, dass die Keimbildung unterdrückt wird und amorphe Metalle entstehen. Besonders Legierungssysteme mit sehr tief schmelzenden Eutektika können weit unterkühlt werden, da hier der flüssige Zustand bis zu verhältnismäßig tiefen Temperaturen erhalten bleibt. Ist ein System leicht zu unterkühlen äußert sich dies in einer niedrigen kritischen Kühlrate R_C . Chen *et al.* hat für eine amorphe Eisenbasislegierung die kritische Kühlrate über die Barandiaran–Colmenero-Gleichung bestimmt (Gl. 2.9) [Che06]. Darin steht R für die Kühlrate, T_{XC} für den onset der Erstarrungstemperatur in Abhängigkeit von der Kühlrate und T_1 für die Liquidustemperatur.

$$\ln R = \ln R_C - \frac{R}{(T_1 - T_{XC})^2} \quad (2.9)$$

Weiter messmethodische Ansätze für die Bestimmung der Kühlrate gibt es von Barandiaran *et al.*, Hng *et al.*, Li *et al.* und Pryds *et al.* [Bar81, Hng96, Li97, Pry00]. Uhlmann *et al.* berichtet über die theoretische Bestimmung der kritischen Kühlrate [Uhl72].

Sind bereits Keime im System vorhanden (z.B. Metalloxide in der Metallschmelze oder die Schmelztiegelwand) verringert sich die zur Keimbildung notwendige Oberflächenenergie, da in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel zwischen Fremdkeim und Schmelze weniger Oberfläche bis zur kritischen Keimgröße gebildet werden muss. Durch Fremdkeime wird somit stabiles Keimwachstum bei geringerer Unterkühlung möglich. Da die Keimbildungsrate bei der Herstellung amorpher Legierungen möglichst gering sein soll, sind Fremdkeime, wie z.B. Metalloxide, unerwünscht. Die homogene Keimbildung kann nur durch schnelle Abkühlung unterdrückt werden. Durch Raschabkühlung steigt die Viskosität der Schmelze schnell an und die zur Keimbildung und zum Keimwachstum nötigen Diffusionsprozesse werden behindert. Die Stokes-Einstein-Beziehung mit D als Diffusionskonstante, R als

allgemeine Gaskonstante und η als Viskosität stellt diesen Zusammenhang dar:

$$D \sim \frac{RT}{\eta} \tag{2.10}$$

Erste systematische Untersuchungen über das Abkühlverhalten und insbesondere das Glasbildungsverhalten hat Tammann durchgeführt [Tam03, Tam33]. Er stellte fest, dass bei silikatischen Glasschmelzen, d.h. einem Material mit sehr guten Glasbildungseigenschaften, die Maximalraten für Keimbildung (KZ) und Keimwachstum (KG) bei unterschiedlichen Temperaturen liegen. Abbildung 2.4 zeigt die Keimbildungs- und Keimwachstumsrate in Abhängigkeit von der Unterkühlung am Beispiel eines typischen silikatischen Glases.

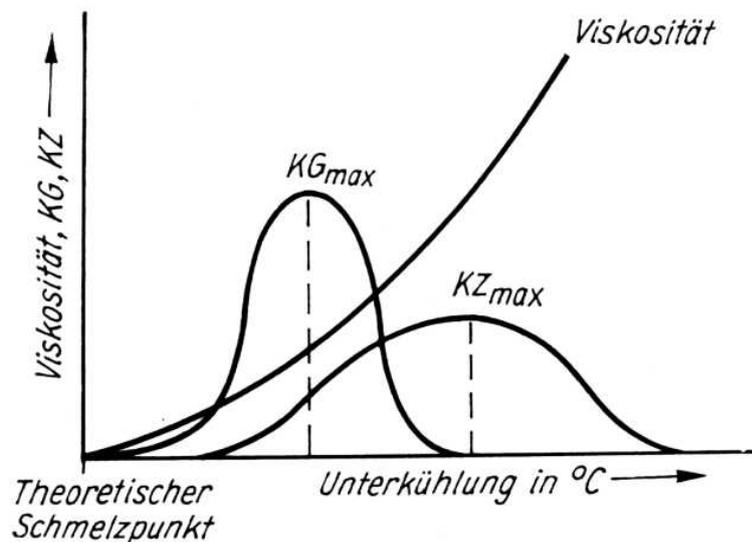


Abb. 2.4: Abhängigkeit der Keimbildungsrate (KZ) und der Keimwachstumsrate (KG) von der Unterkühlung [Vog79]

Liegen beide Maxima bei gleicher Temperatur, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass die Schmelze kristallin erstarrt. Weitere Eigenschaften und physikalische Größen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abbildung 2.5 [Sch96].

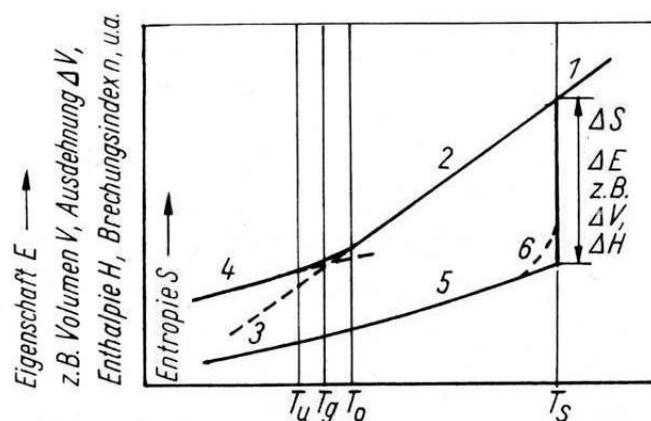


Abb. 2.5: Eigenschafts-Temperatur-Kurven von Gläsern [Sch96]

In Abbildung 2.5 ist der Verlauf der Entropie S eines kristallin und amorph erstarrenden Systems dargestellt. Oberhalb des Schmelzpunktes T_S ist der Entropieverlauf für beide Systeme gleich. Bei kristalliner Erstarrung findet ein abrupter Übergang zwischen schmelzflüssigem Zustand (Kurvenabschnitt 1) und kristallinem Zustand (Kurvenabschnitt 5) statt. Die Entropie sinkt sprunghaft um ΔS . Der Kurvenabschnitt 6 soll verdeutlichen, dass die Bildung der Kristalle zeitabhängig ist. Nach der Kristallisation nimmt die Entropie nur noch durch die Verringerung der Wärmeschwingungen langsam ab. Wird ab T_S die Kristallisation unterdrückt, findet eine glasartige Erstarrung unter kontinuierlicher Abnahme der Entropie statt (Kurvenabschnitte 1, 2 und 4). Dabei geht das System zuerst in den Zustand der unterkühlten Schmelze (T_S bis T_g) und dann in den Glaszustand (Kurvenabschnitt 4) über. Nach dem Glasübergang T_g , der per Definition auf eine Viskosität von 10^{12} Pas festgelegt wurde, ist eine weitere Umordnung der Atome kaum noch möglich [Jae86]. Die Entropieabnahme verläuft deshalb nicht im thermodynamischen Gleichgewicht entlang von Kurvenabschnitt 3, sondern entlang von Kurvenabschnitt 4. Der weitestgehend ungeordnete Zustand der Atome in der Flüssigkeit, d.h. die amorphe Struktur, bleibt erhalten. Über bestimmte Messverfahren, wie dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) oder Dilatometrie, lassen sich temperaturabhängige Eigenschaften, wie die Änderung der Wärmekapazität oder die Längenausdehnung von Festkörpern messen. Diese Eigenschaftsänderungen korrelieren mit der Entropieänderung und sind deshalb in Abb. 2.5 ebenfalls mit angegeben.

2.2 Struktur metallischer Gläser

Die Struktur metallischer Gläser ist amorph. Das heißt, die Atome besitzen zueinander ein Nahordnung. Die Art der Bindung kann wie bei kristallinen Strukturen in kovalent, ionisch und metallisch unterschieden werden. Die kovalente und ionische Bindung gehören zu den sehr festen Bindungen. Typische Vertreter für diese Bindungsarten sind Diamant (kovalent) und NaCl (ionisch). Werkstoffe deren Atome kovalent oder ionisch gebunden sind (z.B. Keramiken) zeichnen sich durch relativ hohe Härte, Verschleißbeständigkeit und Sprödigkeit aus. Somit ist neben der fehlenden Kristallstruktur auch der kovalente Bindungsanteil in metallischen Gläsern für deren hohe Festigkeit und Sprödigkeit verantwortlich. Für die Charakterisierung der Bindungsarten gibt es verschiedene Messmethoden. Die kovalente Bindung kann mittels Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (integrated crystal orbital Hamiltonian population (COHP) gemessen werden [Dro93]. Metallische Bindungen werden anhand der Zustandsdichte am Fermilevel (VASP Methode) bewertet [Kre99, Kre96, Per92]. Über die Quantifizierung der Ladungsübertragung (ebenfalls VASP Methode) kann die ionische Bindung charakterisiert werden. Anwendung finden diese Messmethoden z.B. für die Erklärung plastischen Verhaltens in amorphen Eisenbasislegierungen. Gu *et al.* begründet die in der amorphen Legierung $\text{Fe}_{71}\text{Mo}_5\text{P}_{12}\text{C}_{10}\text{B}_2$ gefundene

plastische Verformbarkeit von 3% mit der Zunahme des metallischen Bindungscharakters durch Phosphor anstelle von Kohlenstoff und Bor [Gu08a, Gu08b]. Der Nachweis erfolgt über VSAP und COHP. Im Verlauf dieser Arbeit wurde versucht dieses Ergebnis zu reproduzieren. Es gelang jedoch nicht. In der vorliegenden Arbeit wird die Veränderung der Bindungsartanteile ausschließlich qualitativ bewertet. Für fortführende mehr grundlagenorientierte Arbeiten können die angesprochenen Messmethoden jedoch von Interesse sein.

Die durch verschieden ausgeprägte Bindungsarten miteinander verknüpften Atome können in einem metallischen Glas als raumfüllendes Polyedernetzwerk beschrieben werden [She06b]. Nach diesem Modell werden die Mittelpunkte der atomaren Cluster wenn vorhanden von den Metalloiden besetzt. Die atomaren Cluster selbst sind durch einzelne Metallatome, Clusterkanten oder Clusterflächen miteinander verbunden (Abb. 2.6).

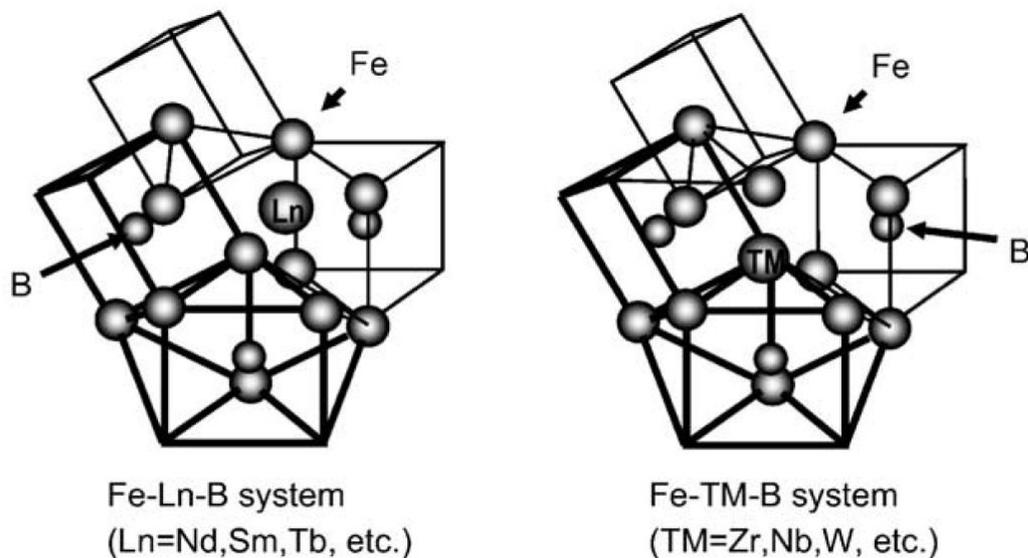


Abb. 2.6: Strukturmodell metallischer Gläser auf Eisenbasis [Ino04b]

Eine besonders hohe Glasbildungsfähigkeit wird dem System zugeschrieben, wenn diese Cluster zu einer definierten kurz- und mittelreichweitigen Ordnung führen [Kaz05, Mac02, Tan03]. Die Wechselwirkungen aus intercluster Metall-Metalloid-Verbindungen und Intracluster Metall-Metall-Verbindungen bestimmen vor allem die thermischen und mechanischen Eigenschaften von metallischen Gläsern [Gu08a].

Neben der strukturellen Anordnung der Atome ist auch die Dichte der Struktur, die sogenannte Packungsdichte ein entscheidender Faktor für die Glasbildungsfähigkeit. Für die Entstehung einer amorphen Struktur ist eine möglichst hohe Packungsdichte erforderlich [Ega03, Pan04]. Diese kann durch Kombination verschieden großer Atome erreicht werden. Das Zulegieren von Atomen, die größer sind als die Atome des Hauptelements erhöhen die elastische Spannung zwischen den Atomen. Das hat zur Folge, dass die Diffusion

behindert wird und die thermische Stabilität steigt. Kleinere Atome füllen strukturelle Lücken auf und erhöhen somit die Packungsdichte. In Eisenbasislegierungen werden große Atome in Form von Yttrium und den Lanthaniden hinzugegeben. Sie erhöhen nachweislich die Glasbildungsfähigkeit [Gu06, Pon04a]. Theoretische Berechnungen zur idealen Atomgrößenverteilung für eine hohe Packungsdichte in metallischen Gläsern hat Senkov *et al.* durchgeführt [Sen01]. Für amorphe Eisenbasislegierungen ist diese Verteilung in Abb. 2.7 dargestellt.

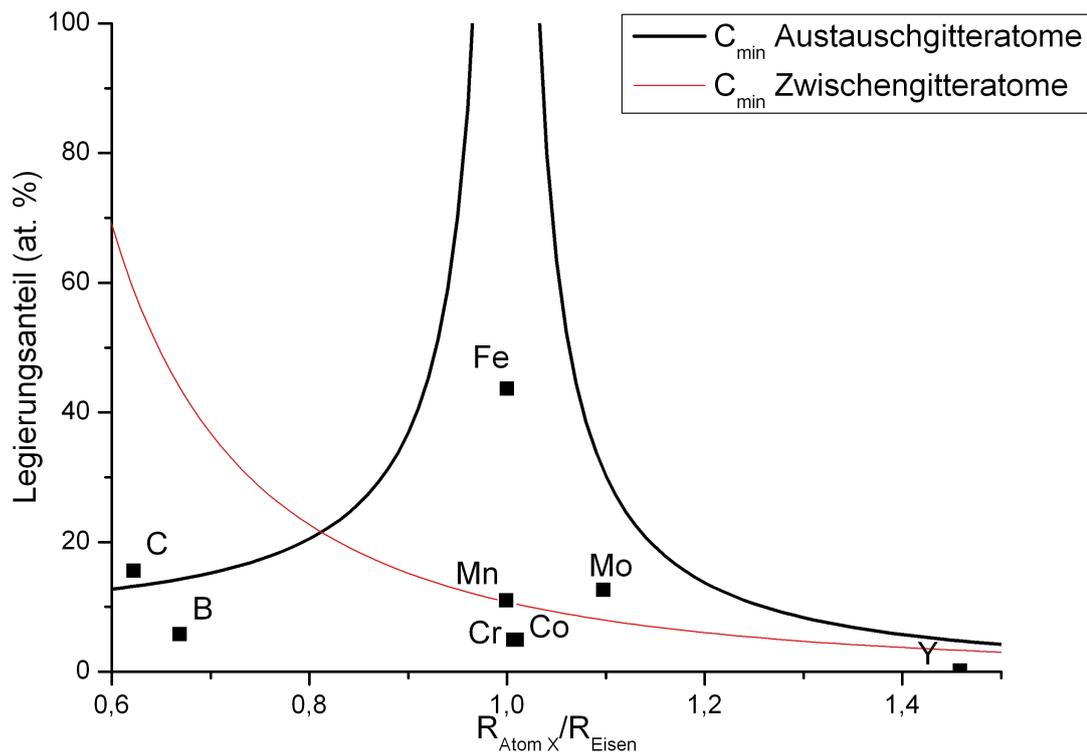


Abb. 2.7: Ideale Atomgrößenverteilung für eine amorphe Eisenbasislegierung. Es stellt den Anteil der verschiedenen großen Atome über dem Radienverhältnis des Legierungsatoms zum Basisatom dar. Für die in dieser Arbeit untersuchte Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ sind die atomaren Anteile eingezeichnet.

2.3 Thermisches Verhalten metallischer Gläser

Metallische Gläser werden zur Bestimmung thermischer Kennwerte mittels DSC charakterisiert. Die wichtigsten Kennwerte sind dabei die Glasübergangstemperatur T_g , die Kristallisationstemperatur T_x , die Solidus-/Schmelztemperatur T_s/T_m und die Liquidustemperatur T_l . Sie sind in Abbildung 2.8 durch Pfeile in der DSC Kurve markiert.

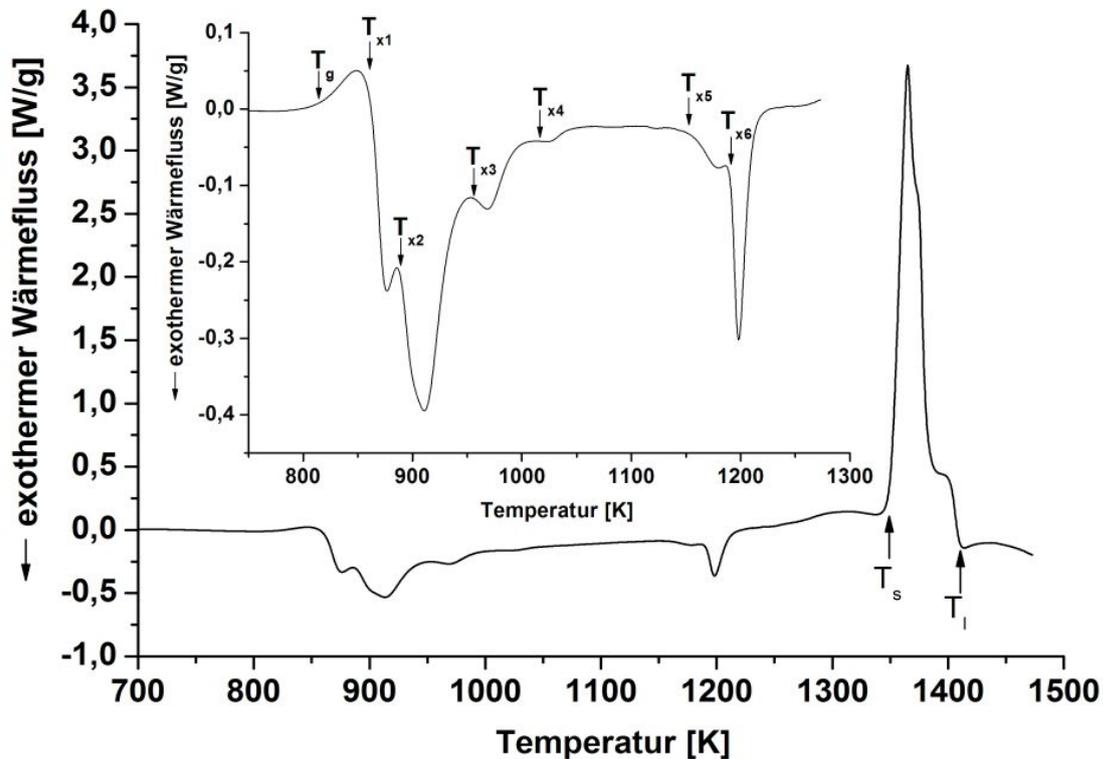


Abb. 2.8: DSC-Kurve der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$

Aus diesen Temperaturen lassen sich verschiedene Parameter zur Beurteilung der Glasbildungsfähigkeit oder der thermischen Stabilität eines metallischen Glases ableiten. Außerdem gibt es direkte Korrelationen zwischen den charakteristischen Temperaturen und anderen Eigenschaften. Abbildung 2.9 stellt z.B. einen Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur T_g und der Druckfestigkeit her.

Die aus den charakteristischen Temperaturen ableitbaren Parameter sind die reduzierte Glasübergangstemperatur $T_{rg} = T_g/T_1$, der Bereich der unterkühlten Schmelze $\Delta T_x = T_x - T_g$ und der γ -Parameter ($\gamma = T_x/(T_g + T_1)$). Für die Vergleichbarkeit der Berechnungen sind die Temperaturen in Kelvin einzusetzen.

Die reduzierte Glasübergangstemperatur T_{rg} wurde schon 1969 von Turnbull *et al.* mit der Glasbildungsfähigkeit korreliert [Tur69]. Er fand heraus, dass die Glasbildungsfähigkeit besonders hoch ist wenn $T_{rg} > 2/3$ wird. In aktuelleren Untersuchungen wird dieser Parameter kontrovers diskutiert. Einerseits ist nicht festgelegt, ob die Glasübergangstemperatur für die Berechnung durch die Schmelztemperatur T_m (wie bei Turnbull *et al.*) oder durch die Liquidustemperatur T_1 dividiert wird und andererseits ist dieser Parameter auch nicht universell sondern meist nur innerhalb einer Legierungsgruppe mit gleichem Basiselement gültig [Lu00, Li97]. Einigkeit herrscht jedoch darüber, dass es für eine hohe Glasbildungs-

fähigkeit günstig ist wenn T_g relativ nah am Schmelzintervall der Legierung liegt. Auch der Kennwert ΔT_x ist nicht universell für die Beurteilung der Glasbildungsfähigkeit sondern legierungsabhängig [Li07b]. Er sagt z.B. sehr gut das Glasbildungsvermögen für das Legierungssystem Fe-(Co, Cr, Mo, Ga, Sb)-P-B-C voraus (hohes ΔT_x =hohe Glasbildungsfähigkeit) [She99]. Für die Beurteilung des Legierungssystems Zr-Ti-Ni-Cu-Be ist er jedoch nicht geeignet. In letzterem Fall ist die Glasbildungsfähigkeit besser zu T_{rg} zu korrelieren (hohes T_{rg} =hohe Glasbildungsfähigkeit) [Wan01].

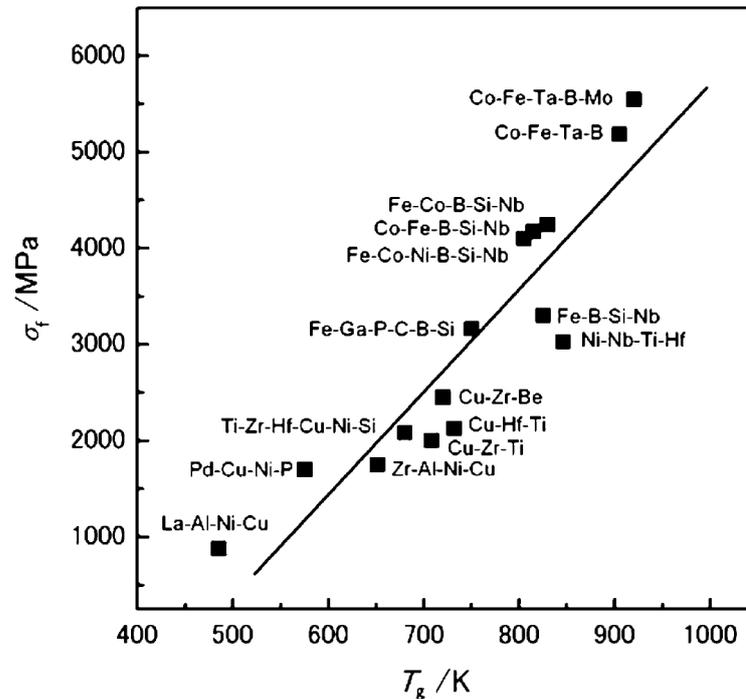


Abb. 2.9: Beziehung zwischen der Glasübergangstemperatur T_g und der Druckfestigkeit σ_f von metallischen Gläsern [Ino06]

Der γ -Parameter wurde 2002 erstmals von Lu *et al.* zur Beurteilung der Glasbildungsfähigkeit veröffentlicht [Lu02, Lu03a, Lu07]. Es wird anhand von 40 Legierungen mit unterschiedlichen Basiselementen gezeigt, dass der γ -Parameter im Vergleich zu T_{rg} und ΔT_x wesentlich besser die Glasbildungsfähigkeit vorhersagt, da er T_g , T_x und T_l mit berücksichtigt. Du *et al.* korreliert den Parameter $\gamma_m = (2T_x - T_g) / T_l$ zur kritischen Kühlrate [Du07b, Du07a] und kann damit auch gute Vorhersagen für die Glasbildungsfähigkeit treffen. Auch hier gilt wieder, je höher der γ -Parameter desto höher ist auch die Glasbildungsfähigkeit.

Eine Übersicht welcher Parameter für welche Legierungssysteme die beste Vorhersagezuverlässigkeit für die Glasbildungsfähigkeit auf Grundlage thermischer Untersuchungen hat ist bei Lian *et al.* zu finden [Lia08]. Eine Zusammenfassung zu allen bekannten Parametern gibt Jindal *et al.* [Jin09].

2.4 Mechanisches Verhalten metallischer Gläser

Metallische Gläser zeichnen sich im Vergleich zu ihren kristallinen Varianten durch besondere mechanische Eigenschaften aus. Sie besitzen bei Raumtemperatur eine hohe elastische Dehngrenze, hohe Härte und meist geringe makroskopische plastische Verformbarkeit verbunden mit einer relativ geringen Dichte [Pan05, Ino00a, Gu06, Hof08, Sch05, Sch07b]. Das mechanische Spannungs-Dehnungs-Verhalten kristalliner Legierungen ist in Abbildung 2.10 den Bruchfestigkeiten und Härten metallischer Gläser gegenübergestellt.

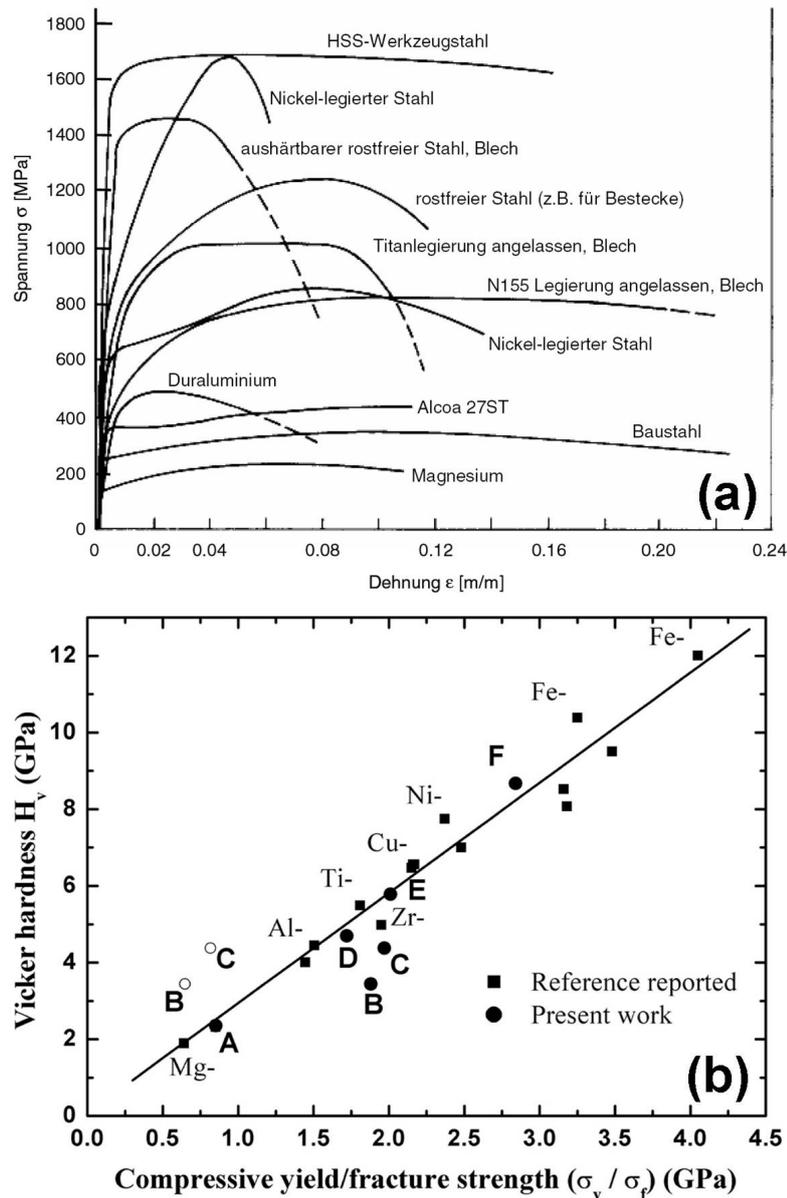


Abb. 2.10: a) Spannungs-Dehnungskurven verschiedener kristalliner Werkstoffe [Got98], b) Härte und Druckfestigkeit bzw. Bruchfestigkeit metallischer Gläser im Vergleich. Die Elementabkürzungen markieren die Position einer Gruppe von amorphen metallischen Legierungen, die dieses Element als Hauptelement beinhalten. Die Buchstaben A-E repräsentieren Legierungen mit dem Hauptelement A=Mg, B=Ti, C=Ti, D=Zr, E=Cu und F=Fe [Pan05]

Die mechanischen Eigenschaften metallischer Gläser sind im Vergleich zu kristallinen Legierungen vorrangig auf das Fehlen von Versetzungen und Korngrenzen zurückzuführen. Versetzungen und deren Bewegungsfähigkeit bestimmt in kristallinen Materialien die Elastizitätsgrenze und das plastische Verformungsvermögen. In metallischen Gläsern sind bei Raumtemperatur für die plastische Verformbarkeit die Aktivität sogenannter “shear transformation zones” (STZs) und Umverteilungsmechanismen im freien Volumen der amorphen Struktur entscheidend. Die STZs gehen historisch auf Argon *et al.* zurück [Arg79]. Das Modell des freien Volumens wurde von Cohen *et al.* und Polk *et al.* entwickelt und von Spaepen auf die Deformation metallischer Gläser angewandt [Coh59, Pol72, Spa77]. STZs sind atomare Cluster (einige 100 Atome) die aufgrund von Scherspannungen inelastisch verformt werden. Ordnen sich STZs aneinander wird von einem Scherband gesprochen. Konzentrieren sich Schubspannungen nur in einem oder wenigen Scherbändern kommt es zu einem makroskopischen Sprödbuch entlang des kritischen Scherbandes. Die lokale plastische Verformung innerhalb des Scherbandes ist dann nur anhand typischer plastischer Bruchflächenmuster (vein-like-pattern) nachweisbar. Im Gegensatz zu den STZs geht der Verformungsmechanismus aufgrund des freien Volumens auf die Bewegung einzelner Atome zurück. Diese können bei entsprechend hoher Aktivierungsenergie über Lücken im amorphen Polyedernetzwerkes springen und damit zur plastischen Verformbarkeit beitragen.

Die elastischen Eigenschaften von metallischen Gläsern beruhen auf der atomaren Bindungsstärke und können über den E-Modul und die Querkontraktionszahl ν beschrieben werden. Nach Schuh *et al.* liegt der E-Modul metallischer Gläser aufgrund der fehlenden Fernordnung im Vergleich zu ihren kristallinen Varianten um ca. 6 % niedriger [Sch07b]. Die Querkontraktionszahl ν (auch Poissonzahl genannt) verknüpft die Querdehnung ϵ_{quer} mit der Längsdehnung $\epsilon_{längs}$ und die verschiedenen Module, d.h. den E-Modul E , den Schermodul G und den Bulkmodul K miteinander (Gl. 2.11).

$$\nu = \frac{\epsilon_{quer}}{\epsilon_{längs}} = \frac{E}{2G} - 1 = \frac{3K - E}{6K} = \frac{3K - 2G}{6K + 2G} \quad (2.11)$$

Für spröde Werkstoffe ist diese Zahl ν relativ niedrig (z.B. Siliziumcarbid: $\nu=0,17$) und für duktile Werkstoffe relativ hoch (z.B. Blei: $\nu=0,44$). Gewöhnliche Metalle wie Eisen, Kupfer oder Titan haben eine Querkontraktionszahl von ca. 0,3. Um die Querkontraktionszahl mit dem elastisch-spröden bzw. plastischen Verhalten von metallischen Gläsern in Verbindung zu setzen, hat Lewandowski *et al.* für 10 BMG-Legierungen das G/K-Verhältnis bzw. das Poisson-Verhältnis bestimmt [Lew05]. Es wurde herausgefunden, dass der spröd/duktile Übergang bei G/K-Werten von 0,41-0,43 bzw. ν -Werten von 0,31-0,32 stattfindet. Das heißt, für die Verbesserung des plastischen Verhaltens metallischer Gläser ist z.B. mittels Legierungsmodifikation ein Poissonverhältnis von größer 0,31-0,32 anzustreben. Die erforderlichen ν -Werte für plastisches Verhalten wurden von Gu *et al.* bei der Untersuchung

duktiler amorpher Eisenbasislegierungen bestätigt [Gu08a, Gu07, Gu06]. Er fand zusätzlich heraus, dass bei $\nu > 0,32$ Scherbänder leichter initiiert und vervielfältigt werden können, was wie bereits erwähnt die lokale Scherdeformation verhindert und somit makroskopisch plastische Verformung ermöglicht. Chen *et al.* hat den allgemeinen Zusammenhang zwischen ν und Plastizität bereits 1975 erkannt und vermutet, dass für plastisches Verhalten metallischer Gläser ein Wert von $\nu \sim 0,4$ erforderlich ist [Che75]. Metallische Gläser mit sehr hohem ν -Wert wie z.B. $\text{Pt}_{57,5}\text{Cu}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}\text{P}_{22,5}$ mit $\nu = 0,42$, können bei Raumtemperatur bis zu 20 % plastisch verformt werden [Sch04]. Höhere plastische Verformungen sind für metallische Gläser im Bereich der unterkühlten Schmelze (T_g bis T_x) erreichbar. Abbildung 2.11 zeigt eine im Bereich der unterkühlten Schmelze um 1624 % verformte Probe [Wan05].



Abb. 2.11: Eine um 1624 % superplastisch verformte Probe der Legierung $\text{Zr}_{41,25}\text{Ti}_{13,75}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12,5}\text{Be}_{22,5}$ (at. %) [Wan05]

Die Härte von metallischen Gläsern ist auch eine Funktion der plastischen Verformbarkeit, da sie anhand eines plastischen Eindrucks in den Werkstoff bestimmt wird. Weiterhin hängt die Härte metallischer Gläser nach Figueroa *et al.* von der durchschnittlichen Außenelektronenzahl e aller in der Legierung vorhandenen Übergangsmetalle a ab (e/a -Verhältnis) [Fig05]. Er beweist diesen Zusammenhang anhand der Legierung $\text{Fe}_{82-x}\text{Cr}_8\text{Si}_{10}\text{B}_x$. Mit steigendem B-Gehalt sinkt der Fe-Gehalt. Demzufolge erniedrigt sich auch die Zahl der Außenelektronen pro Übergangsmetall. Daraus resultiert ein Anstieg in der Härte. Verduzco *et al.* hat ebenfalls den Einfluss des e/a Verhältnisses auf die mechanischen Eigenschaften eisenbasierter amorpher Legierungen untersucht [Ver03]. Einen deutlichen Zusammenhang zwischen Härte und e/a hat er nicht bestätigen können, dafür aber eine Korrelation mit der Zugfestigkeit gefunden, die mit sinkendem e/a -Verhältnis steigt. Ein sinkendes e/a -Verhältnis wird mit der Zunahme des kovalenten Bindungscharakters interpretiert. Diese Idee geht auf Donald *et al.* zurück [Don80].

2.5 Komposite auf Basis metallischer Gläser

Der Begriff Komposit beschreibt einen Verbundwerkstoff. In dieser Arbeit besteht das Gefüge des Komposits aus einer glasartigen Matrix und einer darin eingebetteten kristallinen Zweitphase. Ziel der Kompositbildung ist es, die hohen Festigkeiten der metallischen Gläser mit einer möglichen Duktilität der Zweitphase zu kombinieren. Im Allgemeinen wird zwischen ex-situ und in-situ-Kompositen unterschieden. Ex-situ Komposite werden durch Infiltration des metallischen Glases in eine Zweitphase oder durch mechanisches Legieren und anschließendes Kompaktieren (z.B. Heißpressen) hergestellt. In-situ-Komposite entstehen aus der Legierung selbst. Dies kann entweder während des Gießprozesses oder durch Nachbehandlung der bereits erstarrten Legierung geschehen. In dieser Arbeit werden in-situ Komposite entwickelt und charakterisiert. Abbildung 2.12 zeigt die verschiedenen Prozessrouten nach Eckert *et al.* [Eck07].

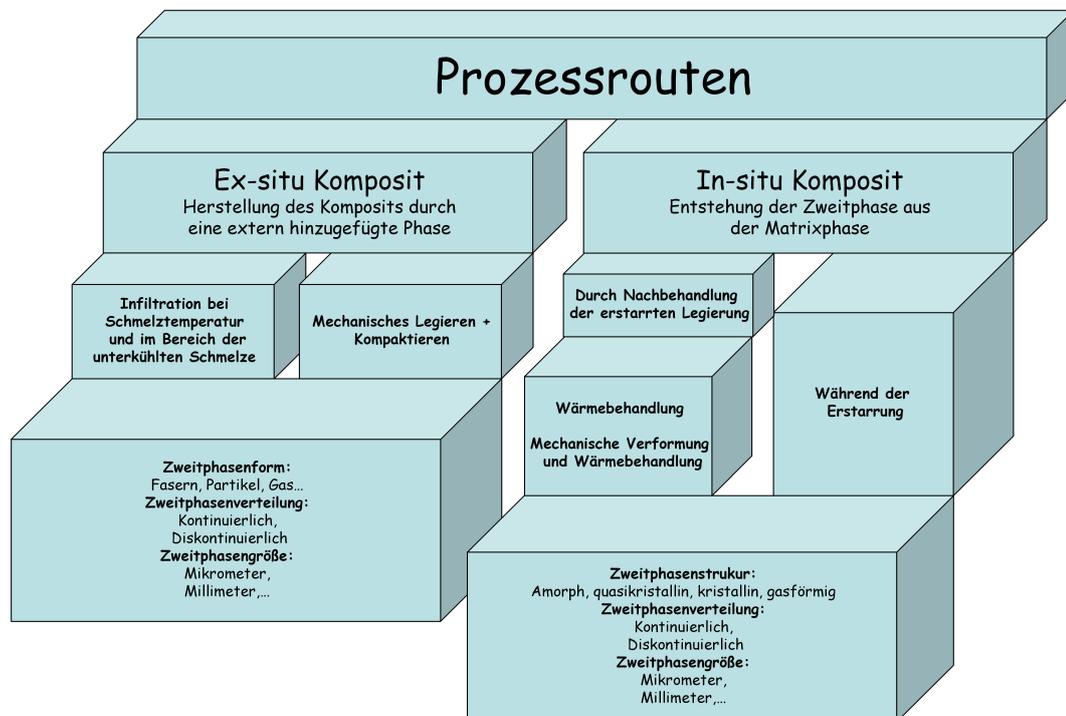


Abb. 2.12: Verschiedene Prozessrouten für die Herstellung von Kompositen auf Basis von metallischen Gläsern

2.5.1 Amorphe Matrix und kristalline Zweitphase

Von allen Möglichkeiten, Komposite auf Basis von metallischen Gläsern herzustellen, ist die Variante bestehend aus amorpher Matrix und kristalliner Phase die Häufigste. Komposite aus zwei amorphen Phasen und aus amorpher und gasförmiger Phase existieren auch. Sie sind jedoch weniger bekannt. Besonders intensiv erforscht sind Komposite auf Basis von Zirkonium.

Conner *et al.* synthetisierte Komposite aus dem metallischen Glas $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ und Stahl- bzw. Wolframdrähten [Con98, Con00]. Dieser Werkstoff weist eine Stauchgrenze von ca. 2000 MPa bei einer plastischen Dehnung von bis zu 17% auf. Choi-Yim *et al.*, der wie Conner ebenfalls zur Gruppe um Johnson gehört, führte ähnliche Versuche mit der Legierung $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15,4}Ni_{12,6}$ (Vit106) und Wolfram-, Tantal- und Molybdändrähten/-partikeln bzw. Wolfram- und Titankarbid durch [CY02b, CY02a, Con99, CY97]. Die mechanischen Messungen sind vergleichbar mit denen von Conner *et al.* und zeigen eine Verbesserung der Plastizität. Fan *et al.* beschreibt ein Komposit auf der Basis von $(Zr_{70}Ni_{10}Cu_{20})_{90}Al_{10}$ [Fan02]. Diese Legierung modifiziert er mit Tantal. Die plastische Dehnung steigt dadurch von nahezu null auf über 15%. Vom gleichen Autor gibt es auch eine Kompositentwicklung durch Kristallisation der Legierung $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ im Bereich der unterkühlten Schmelze [Fan00]. Auch hier steigt die Plastizität auf ca. 3%. Kato *et al.* zeigt die Verbesserung der plastischen Eigenschaften einer amorphen Legierung mittels Zirkoniumkarbid [Kat00]. Die Legierung $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ wird mit 15 vol.% ZrC modifiziert und erreicht plastische Dehnungen von 4%. Hays *et al.* synthetisierte ein in-situ Komposit mittels der Legierung $(Zr_{75,00}Ti_{18,34}Nb_{6,66})_{75}(Be_9Cu_5Ni_4)_{25}$ [Hay00]. Es besteht aus amorpher Matrix und einer kubisch raumzentrierten β -Phase. Die Stauchgrenze wird mit 1,3 GPa angegeben. Die Festigkeit erreicht Werte um 1,7 GPa bei einer plastischen Dehnung von ca. 7%. Auch auf dem Gebiet der amorphen Aluminiumlegierungen sind Komposite herstellbar. Kim *et al.* stellt auf Basis der Legierung $Al_{88}Y_2Ni_9Mn_1$ ein Komposit aus amorpher Matrix und kubisch raumzentrierten Aluminiumpartikeln her [Kim90]. Ebenfalls sind Komposite auf Grundlage von amorphen Kupferbasislegierungen möglich. Sun *et al.* synthetisierte ein Komposit aus der amorphen Legierung $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ und TiC Partikeln [Sun06]. Die plastische Dehnung auf Grund der Kompositbildung ist mit 0,5% gering aber im Vergleich zum absolut spröden Verhalten des Ausgangszustands eine Verbesserung. Kim *et al.* verbesserte die plastischen Eigenschaften von amorphen Kupferbasislegierungen durch Zugabe von Tantal [Kim03]. Kompositentwicklungen mittels amorpher Zr-Cu-Legierungen sind von Kühn *et al.* und Pauly *et al.* bekannt [Kue04, Pau09]. Auch in diesen Arbeiten ist eine Verbesserung der plastischen Eigenschaften durch eine kristalline Zweitphase festgestellt worden.

2.5.2 Amorphe Matrix mit amorpher oder gasförmiger Zweitphase

Neben den Kompositen aus amorpher Matrix und kristalliner Zweitphase gibt es auch weniger bekannte Komposite aus amorpher Matrix und amorpher Zweitphase bzw. gasförmiger Zweitphase. Amorph-amorph-Komposite wurden durch Arbeiten von Kündig *et al.* erstmals bekannt. Er synthetisierte aus der Legierung $La_{24,5}Zr_{27,5}Al_{25}Cu_{10}Ni_{10}$ durch Rascherstarung mittels Meltspinning ein Gefüge aus einer La-reichen und einer Zr-reichen amorphen

Phase [Kün04]. Voraussetzung dafür ist die positive Mischungsenthalpie der Elemente Lanthan und Zirkonium zueinander. Da Niob und Yttrium auch eine positive Mischungsenthalpie zueinander haben und das System Ni-Nb als Glasbildner bekannt ist, entwickelte Mattern *et al.* daraus die ebenfalls zweiphasig amorphe Legierung $\text{Ni}_{58,5}\text{Nb}_{20,25}\text{Y}_{20,25}$. Mechanische Tests liegen für diese Systeme bisher nicht vor, da diese Legierungen nur als dünne Bänder herstellbar sind.

Metallisches Glas mit gezielt eingebrachter Porosität wurde von Wada *et al.* hergestellt [Wad05, Wad04]. Dabei wird die Schmelze in einem Quarzglasrohr mehrere Stunden unter Gasüberdruck (z.B. Wasserstoff) gehalten und dann in Wasser oder Öl abgeschreckt. Es entsteht ein Gefüge wie es in Abb. 2.13 zu sehen ist. Die Folge dieser von Wada *et al.* gezielt eingebrachten Porosität ist eine Steigerung der plastischen Verformbarkeit von null auf 3,7%.

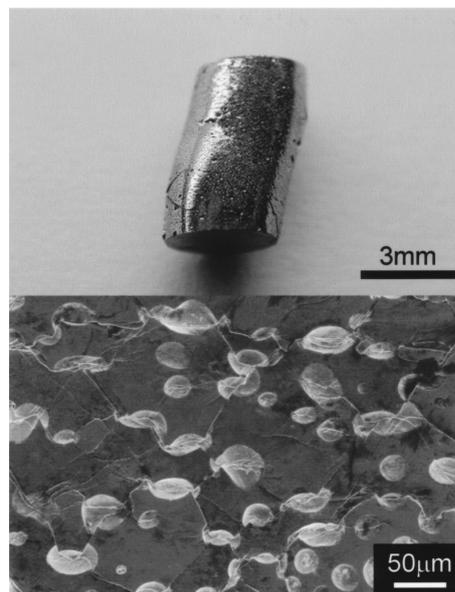


Abb. 2.13: $\text{Pd}_{42,5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7,5}\text{P}_{20}$ mit fein im Gefüge verteilten Poren [Wad05]

Schäume aus metallischem Glas wurden von Schroers *et al.* und Brothers *et al.* entwickelt [Sch03, Bro05b, Bro05a, Bro05c]. Schroers mischte dazu die Legierung $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$ mit hydriertem B_2O_3 , welches bei Reduzierung des Gasdruckes während des Schmelzens Gas freisetzt. Dadurch entstehen Poren in einer Größe von 0,1-1 mm. Die Dichte des Schwamms beträgt nur noch 24% der Ausgangsdichte der Legierung $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$. Brothers *et al.* nutzt die Infiltrationsmethode für die Herstellung seiner Schwämme. Dafür wird als erstes ein poröser Sinterkörper aus BaF_2 hergestellt in den anschließend das schmelzflüssige metallische Glas Vit 106 unter Druck infiltriert und dann in Wasser abgeschreckt wird. Zum Schluss wird BaF_2 im Ultraschallbad in einer Säure wieder herausgelöst und es verbleibt der amorphe Schaumkörper. Auch diese Schaumkörper haben im Vergleich zum Ausgangsmaterial ein höheres plastisches Verformungsvermögen.

3 Probenpräparation

3.1 Herstellung der Vorlegierungen

Für die Herstellung der Vorlegierung wurden reine Elemente und Vorlegierungen aus reinen Elementen genutzt. Die Bezugsquellen und Reinheiten der Elemente finden sich in Tabelle 3.1. Vor dem Einsatz sind die Elemente durch Sandstrahlen gereinigt worden.

Tab. 3.1: Hersteller und Reinheiten der eingesetzten Elemente

Element	Reinheit [m.%]	Hersteller
Fe	99,90	Womet GmbH
Co	99,90	Zambia
Cr	99,80	Womet GmbH
Mo	99,90	Haines & Maassen
Mn	99,80	Womet GmbH
C	99,50	Goodfellow GmbH
B	>99,00	Osnabruegge advanced materials
Y	99,9	ChemPur Karlsruhe
Ag	99,9	Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt AG
Cu	99,99	Goodfellow GmbH
Nb	99,80	E. Wagener GmbH
Zr	99,50	ATI Wah Chang
Ti	99,99	Goodfellow GmbH

Die Vorlegierungen wurden mittels Lichtbogenofen (Firma Heraeus) und Induktionsofen (Firma Balzers) unter Schutzgas (Argon 4.8) in mehreren Schritten hergestellt. Zuerst sind im Induktionsofen bei ca. 15 kW Leistung die Elemente Eisen, Kobalt, Chrom, Molybdän, Kohlenstoff und je nach Legierung auch Niob, Titan und Zirkonium in einem Al_2O_3 -Tiegel legiert worden. Dieser Schmelzschrift dauert für 200 g Legierung ca. 15 Minuten, da der Kohlenstoff zunächst auf der Schmelze schwimmt und sich nur langsam löst. Diese 15-minütige Zeitspanne ist der Grund dafür, dass die Elemente Bor (in Form von $\text{Fe}_{46}\text{B}_{54}$ at. %) und Mangan erst im Anschluss hinzulegiert werden, da sie stark zum Abdampfen neigen. Das Zulegieren von Bor und Mangan dauert in der Induktionsanlage nur ca. zwei Minuten, da sich beide Elemente gut in der Legierung lösen. Zum Schluss wird Yttrium in Form einer im Lichtbogenofen hergestellten $\text{Fe}_{34}\text{Y}_{66}$ -Vorlegierung (at. %) direkt in die flüssige Schmelze gegeben. Die Zugabe von Yttrium erhöht signifikant die Viskosität der

Schmelze. Sie wird teigartig und bekommt eine Schlackeschicht. Der Abguss der Schmelze erfolgt in eine Kupferkokille mit 10 mm Innendurchmesser.

3.2 Probenherstellung

3.2.1 Herstellung der Bandproben

Rascherstarrte Proben in Form von Bändern mit ca. 15-30 μm Dicke und 2-3 mm Breite wurden in einer Meltspinnanlage der Firma Bühler hergestellt. Bei dieser Technik wird die Schmelze auf ein schnell rotierendes Kühlrad gespritzt und dabei rasch abgekühlt. Die Abkühlraten betragen ca. 10^5 - 10^6 K/s [Owe85]. Abbildung 3.1 zeigt eine Prinzipskizze des Verfahrens und ein Foto der Anlage.

Um die Vorlegierung im Meltspin-Verfahren zu verarbeiten, ist sie in Bruchstücke zerschlagen worden. Mit diesen Bruchstücken wurde die Quarzglasdüse, die zum Aufschmelzen der Legierung dient, gefüllt. Danach wurde der Rezipient auf mindestens $5 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert, damit während des anschließenden Schmelzens möglichst wenig Sauerstoff von der Schmelze aufgenommen werden kann. Vor dem Aufschmelzen wurde der Rezipient mit 400 mbar Argon geflutet, um das Abdampfen von Legierungselementen weitgehend zu vermeiden.

Tab. 3.2: Gießparameter Meltspinverfahren

Parameter	Wert
Masse	5-7 g
Gießtemperatur	1300 °C
Rezipientendruck	400 mbar
Auspressdruck	600 mbar
Düsenmaterial	Quarzglas
Düsenbeschichtung	Bornitrid
Arbeitsgas	Ar 4.8
Kühlradgeschwindigkeit	3060 rpm
Kühlradmaterial	Kupferlegierung

Das Aufschmelzen erfolgte über eine wassergekühlte Induktionsspule mit Leistungen zwischen 15 kW und 23 kW. Nachdem die Legierung aufgeschmolzen war, wurde der Argondruck in der Düse schlagartig erhöht und somit die Schmelze auf das Kühlrad aufgespritzt. Das Kühlrad hat einen Durchmesser von 20 cm und eine Breite von 4 cm und besteht aus einer Kupfer-Basislegierung, da Kupfer eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit (401W/mK) hat. Die Oberfläche des Rades ist feingeschliffen, um das Benetzungsverhalten zu verbessern und eine glatte Bandoberfläche zu erhalten. Die Düsenöffnung der Quarzglasdüse hat einen Durchmesser von 0,5 mm. Der Abstand zwischen Düse und Walze beträgt ebenfalls 0,5 mm.

Das Rad hat eine Geschwindigkeit von ca. 50 m/s. Tabelle 3.2 zeigt die Gießparameter für jede Legierung.

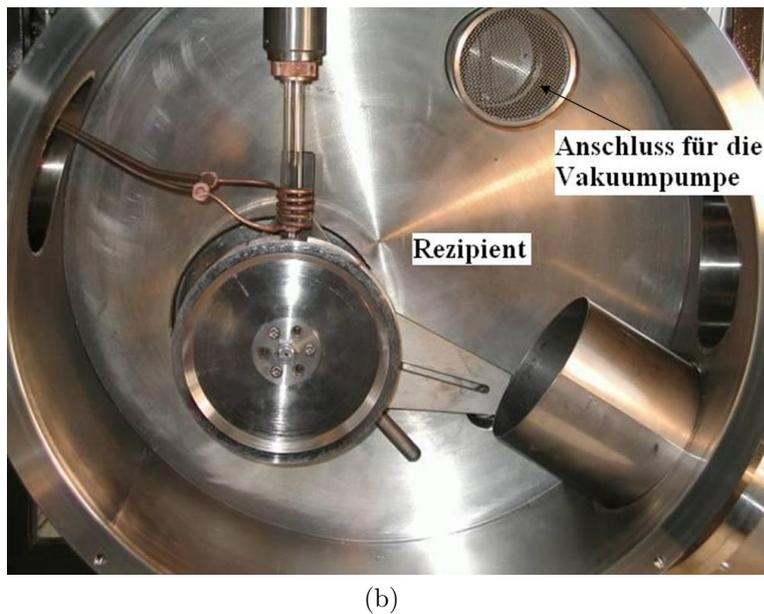
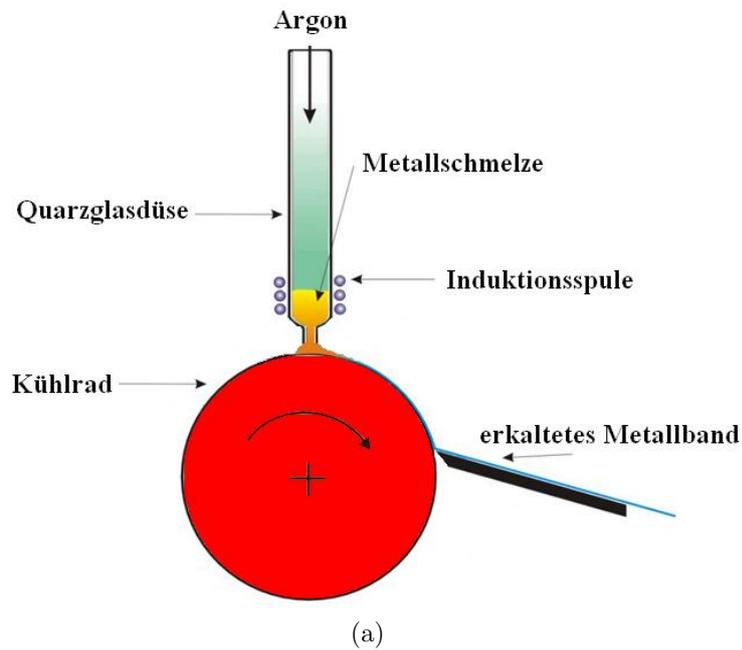


Abb. 3.1: a) Prinzipskizze des Meltspin-Verfahrens und b) Foto der Meltspin-Anlage der Firma Bühler

3.2.2 Herstellung der Splatproben

Die Splatproben wurden in einem Splatquencher der Firma Bühler hergestellt. Die eingesetzte Probenmasse beträgt ca. 120 mg. Um die Legierung aufzuschmelzen, wird ein Probenstück mittels Probenhalter in der Induktionsspule platziert. Nachdem die Probe aufgeschmolzen ist, kann der Probenhalter entfernt werden, da die Schmelze aufgrund der

Spulengeometrie und dem elektromagnetischen Feld in Schwebelage gehalten wird. Wenn die Gießtemperatur in Höhe von 1300 °C erreicht ist, wird die Spule automatisch abgeschaltet. Der Schmelztropfen fällt daraufhin senkrecht nach unten und passiert eine Lichtschranke. Diese löst leicht zeitverzögert einen Impuls aus, der zwei Kupferplatten gegeneinander fahren lässt. Der Schmelztropfen wird dabei zwischen den Kupferplatten eingequetscht und erstarrt. Der ganze Prozess findet in einer Kammer statt, die vor dem Versuch auf $2 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert und im Anschluss mit 500 mbar Argon geflutet wurde.

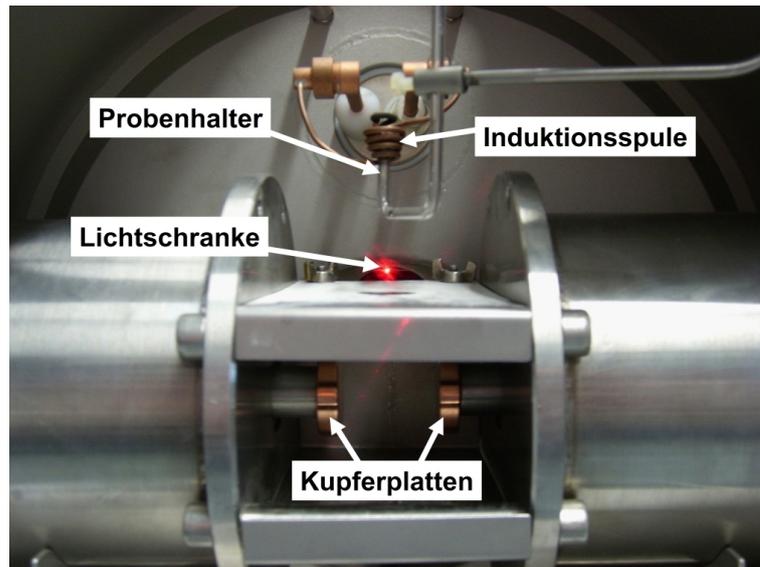


Abb. 3.2: Foto des Splatquenchers innerhalb einer Vakuumkammer.

3.2.3 Herstellung der Massivproben

Um massive Probekörper herzustellen, wurde als erstes ein geeignetes Gießverfahren mit dazu passenden Gießparametern für die Legierung bestimmt. Für Stäbe mit 3 mm Durchmesser und 50 mm Länge hat sich das Kupferkokillengießverfahren (Abb. 3.3) in einer umgebauten Meltsplanlage der Firma Bühler als optimal erwiesen. Die entsprechenden Gießparameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Optimal bedeutet, dass bei diesen Parametern und sorgfältiger Positionierung von Düse und Kokille die Kupferkokille nahezu vollständig (min. 4 cm) gefüllt wird und die Staboberfläche kaum Gießfehler aufweist (Rinnen, Oxidationsschichten, Lunker). Die Verfahrensweise beim Gießen (Evakuieren, Rezipient fluten, Induktionsleistung) ist vergleichbar mit der Bandherstellung.

Andere im IFW verfügbare Gießverfahren, wie das Schleudergießverfahren, das Sauggießverfahren oder das Kalttiegelgießverfahren haben sich als weniger geeignet erwiesen. Ersteres Verfahren verursacht eine hohe Porosität innerhalb des Stabes, welche die Festigkeitswerte der Proben unter Druckbelastung erheblich verringert. Das Sauggießverfahren scheidet ebenfalls als Herstellungsverfahren aus, da die Legierung durch einen Lichtbogen aufgeheizt wird, welcher das Ausgangsmaterial beim Zünden des Lichtbogens zerplatzen

lässt und unkontrolliert in der Anlage verteilt. Außerdem ist bei diesem Verfahren keine Temperaturmessung möglich und die Schmelze hat einen starken Temperaturgradienten (relativ kalt am Tiegelboden und heiß an der Oberfläche zum Lichtbogen). Vorteilhaft im Vergleich zum Schleuderguss ist die verringerte Porenbildung [Gu06]. Das Kalttiegelgussverfahren wurde nicht genutzt, da hier nur zwei Kokillendurchmesser (8 mm und 12 mm) zur Verfügung stehen. Ansonsten wäre dieses Verfahren sehr geeignet, da eine Temperaturmessung möglich, die Porosität nach dem Gießen gering und eine Verunreinigung durch das Tiegelmaterial nahezu ausgeschlossen ist.

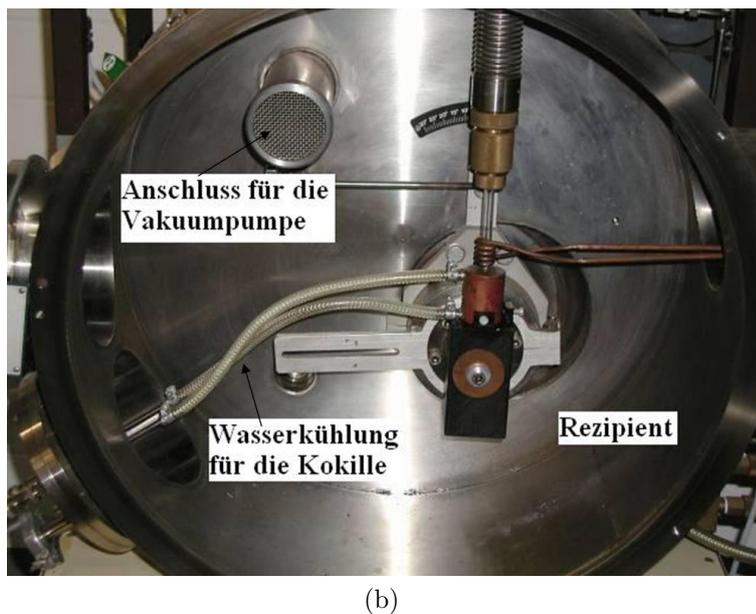
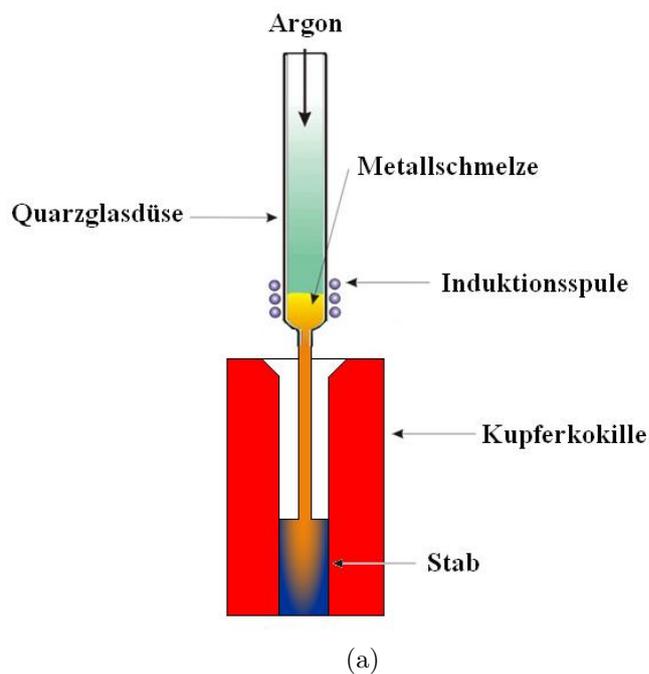


Abb. 3.3: a) Prinzipskizze des Kupferkokillengießverfahrens und b) Foto der modifizierten Meltpflanzenanlage der Firma Bühler

Tab. 3.3: Gießparameter Kupferkokillengießverfahren

Parameter	Wert
Masse	3,7 g
Gießtemperatur	1300 °C
Rezipientendruck	450 mbar
Auspressdruck	600 mbar
Düsenmaterial	Quarzglas
Düsenbeschichtung	Bornitrid
Arbeitsgas	Ar 4.8
Kokillenmaterial	Kupfer (wassergekühlt)

4 Messmethoden und -bedingungen

4.1 Struktur und Gefügeuntersuchungen

4.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben in einem Gemisch aus Epoxidharz+Härter (Struers Spezifix20) und Graphitpulver leitfähig eingebettet. Im Anschluss erfolgte die metallographische Präparation mittels Schleifen und Polieren am Gerät Rotopol-35/RotoForce 4 der Firma Struers. Die Präparationsbedingungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Dauer eines jeden Bearbeitungsschritts kann je nach Probengröße und Oberflächenaustragzustand leicht variieren.

Tab. 4.1: Metallographische Präparationsbedingungen

Unterlage	Schleif-/Polierbedingungen			
	Bearbeitungs- dauer [s]	Umdrehungszahl [RPM]	Medium	Kraft [N] (Zentral- andruck)
Schleifp. P 800	5	300	Wasser	30
Schleifp. P 1200	30	300	Wasser	30
Schleifp. P 2500	60	300	Wasser	30
Schleifp. P 4000	60	300	Wasser	30
DAC-Tuch	240	150	Lubricant blau Diamantsuspension 3 µm	40
Chem-Tuch	180	150	OPS Suspension	40
Chem-Tuch	30	150	Wasser	40

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen sind mit Unterstützung von Dr. H. Wendrock am hochauflösenden REM der Firma Leo (Typ 1530) durchgeführt worden. Die Proben eigneten sich ebenfalls für lichtmikroskopische Untersuchungen.

4.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung (TEM) erforderte eine Abdünnung der Probe auf weniger als 1 µm Dicke. In einem ersten Schritt wurde die Probe mit Hilfe des Probenhalters Accustop 30 (in µm-Schritten höhenverstellbarer Probenhalter der

Firma Struers) auf ca. 100 μm Dicke geschliffen (Schleifpapier P800-P4000). Die weitere Abdünnung erfolgte über Ionenätzen oder elektrolytisches Polieren. Die Ionenätzung wurde in einer Anlage der Firma Baltec (Typ Res 101) bei einer Beschleunigungsspannung von max. 3 kV, einem Strom von 1,2 mA, einem Beschusswinkel $\pm 5^\circ$ bis $\pm 8^\circ$ und Beschusszeiten von 2,5 bis 5 Stunden durchgeführt. Das elektrolytische Ätzen erfolgte im Gerät TENUPOL 5 der Firma Struers unter folgenden Bedingungen: Elektrolyt: A2 (Struers), Spannung: 16,5...20,5 V, Flowrate: 10...15, Temperatur: ca. -11°C . Die TEM-Untersuchungen wurden mit Unterstützung von C. Mickel an einem Gerät der Firma Jeol (Typ 2000 FX) und Herrn Dr. J. Thomas bzw. Herrn Dr. T. Gemming am Gerät Tecnai F30 der Firma Philips durchgeführt.

4.1.3 Röntgendiffraktometrie

Die Beugungsmessungen mittels Röntgenstrahlung (XRD) dienen zur Struktur- und Phasenbestimmung. Ist die Probe einphasig amorph, besteht das Diffraktogramm aus breiten diffusen Beugungsreflexen. Treten mehrere amorphe Phasen auf, sind mehrere sich überlagernde diffuse Beugungsreflexe erkennbar. Ist die Probe teilmorph bzw. teilkristallin überlagern sich die breiten diffusen Reflexe mit scharfen Beugungsreflexen der kristallinen Phasen. Die XRD-Messungen wurden an den Röntgendiffraktometern der Firma Stoe (Typ Stadi-P) und Phillips (Typ X'Pert 3040/60) durchgeführt. Die Messungen am Philipsgerät (Kapitel 5) erfolgten in Schritten von $2\Theta=0,05^\circ$ mit $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung für jeweils 10 Sekunden je Schritt über einen Bereich von $2\Theta=20^\circ$ - 90° . Um in relativ kurzer Zeit ein gutes Signal/Untergrund-Verhältnis zu erhalten, wurden die Band- und Massivproben in einem SiO_2 -Mörser pulverisiert und auf einer Fläche von ca. 1 cm^2 auf einem Kunststoffprobenträger aufgebracht. Zur Fixierung des Pulvers diente Zapon-Lack (Nitrocellulose-Lack der Firma Carl-Roth). Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Probenträgers während der Messung betrug $0,1\text{ U/s}$. Die Proben am Gerät der Firma Stoe wurden in Transmission mit Molybdänstrahlung gemessen. Dazu sind die Proben wenn nötig auf ca. 80 - $100\ \mu\text{m}$ Dicke geschliffen worden um sie durchstrahlbar zu machen. Die Schrittweite betrug bei diesen Messungen $2\Theta=0,02^\circ$ über einen Messbereich von $2\Theta=10^\circ$ - 45° .

4.2 Thermische Analyse

4.2.1 Differenzwärmeflusskalorimetrie (DSC)

Mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wurde das thermische Verhalten der Proben untersucht. Dabei können Kennwerte wie die Glasübergangstemperatur T_g , die Kristallisationstemperatur T_x , die α - γ -Fe-Umwandlungstemperatur T_U , Solidustemperatur T_s und Liquidustemperatur T_l bestimmt werden. Für die DSC-Messungen wurde ein Gerät

der Firma Netzsch, Typ DSC 404 verwendet. Die Messungen sind in einem Bereich zwischen 20°C und 1400°C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 20 K/min durchgeführt worden. Das Tiegelmaterial bestand aus Al₂O₃. Während der Messungen wurde der Ofenraum mit 100 ml/min Argon durchspült.

4.2.2 Thermomechanische Analyse (TMA)

Die Viskositätsmessung wurde mittels eines dynamisch-mechanischen Analysengeräts (DMA) der Firma Perkin Elmer (Typ 7e) durchgeführt. Bei dieser Untersuchungsmethode wird eine planparallele scheibenförmige Probe mit der Fläche A bei konstanter einachsiger Druckbelastung mit der Kraft F erwärmt. Die Messung der Höhenänderung dh und der Verformungsgeschwindigkeit dh/dt ermöglicht über die Gleichung 4.1 die Berechnung der Viskosität, wenn vorausgesetzt wird, dass die zylindrische Form der Probe während der Messung nahezu erhalten bleibt [Koh96].

$$\eta = \frac{F \cdot h}{3 \cdot A \cdot \frac{dh}{dt}} \quad (4.1)$$

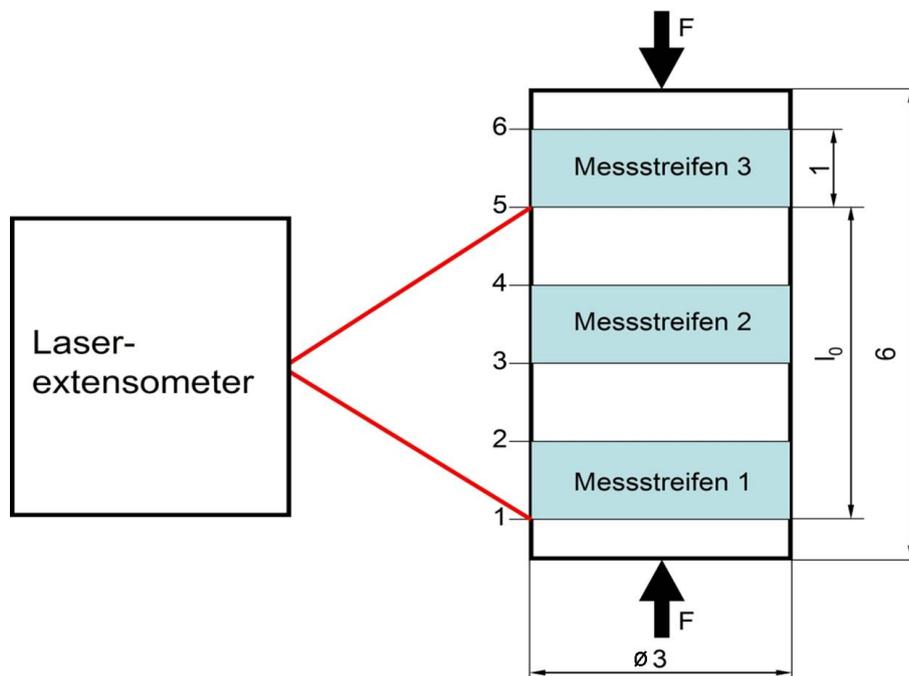
Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden bei einer Aufheizrate von 20 K/min und bei einer Kraft von 2,6 N durchgeführt. Die Proben hatten einen Durchmesser von 3 mm und eine Höhe von 1 mm.

4.3 Mechanische Untersuchungen

4.3.1 Druckversuch

Der Druckversuch nach DIN 50106 dient dem Zweck, das Verhalten des Werkstoffs unter einachsiger quasistatischer Druckbeanspruchung zu ermitteln. Quasistatische Belastung bedeutet, dass die Proben bei einer Dehnrates in der Größenordnung von 10⁻⁵-10⁻⁴ s⁻¹ verformt werden. Der Versuch wurde wegkontrolliert bei einer Traversengeschwindigkeit von 0,001 mm/s durchgeführt, was zu Dehnrates in der Größenordnung 10⁻⁵-10⁻⁴ s⁻¹ führt. Die Druckproben haben eine zylindrische Form mit einem Ausgangsdurchmesser d₀=3,0 mm^{+0,2 mm} und einer Ausgangslänge l₀=5,5-6 mm. Der Durchmesser der Proben ist stellenweise größer als 3 mm, da für die Herstellung der Stäbe Kupferkokillen aus sauerstofffreiem Kupfer verwendet wurden. Dieses Kupfer ist relativ weich, was dazu führt, dass bei jeder Reinigung der Kokille der Durchmesser um wenige Mikrometer inhomogen vergrößert wird. Die Längen variieren aufgrund des Planschleifprozesses, der sich an die Probenteilung anschließt. Die Messungen erfolgten mit zwei verschiedenen Druckprüfmaschinen der Firma Instron (Typ 5869 und 8562). Die Dehnung ε der Proben wurde zum einen mit einem

Laserextensometer der Firma Fiedler (Instron 5869) gemessen und zum anderen unter Berücksichtigung der Prüfmaschinendehnung aus dem Traversenweg bestimmt (Instron 8562). Die Dehnungsmessung mittels Laserextensometer ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt. Die drei aufklebbaren Messstreifen ergeben sechs mögliche Messkanten zwischen denen die Dehnung gemessen werden kann. Bei verschiedenen Kalibrationsmessungen mit bekannten Materialien wie Wolfram oder Aluminiumoxid stellte sich heraus, dass für eine exakte Dehnungsmessung entweder nur gerade oder nur ungerade Messkanten verwendet werden dürfen (z.B. 1-5 oder 2-6). Wird zwischen einer geraden und einer ungeraden Messkante (z.B. 1-6 oder 2-5) gemessen, wird eine zu kleine oder zu große Dehnung ermittelt.



(a) Röntgendiffraktogramm einer vollständig amorphen Probe

Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Dehnungsmessung mittels Laserextensometer an einer Druckprobe mit 6 mm Höhe und 3 mm Durchmesser

Die technische Druckspannung σ_d während des Druckversuchs ist der Quotient aus Druckkraft F und dem Anfangsquerschnitt S_0 (bei Rundproben $S_0 = \pi/4 \cdot d^2$). Als Stauchgrenze σ_{dS} wird die Spannung bezeichnet, bis zu der nur elastische Verformung stattfindet. Die Dehnung ϵ berechnet sich durch Division der Längenänderung Δl durch die Ausgangslänge l_0 wobei sich Δl durch Subtraktion der aktuellen Länge l von der Ausgangslänge l_0 ergibt. Die technische Druckfestigkeit σ_{dB} ist der Quotient aus Druckkraft F_B während des Bruchs und dem Anfangsquerschnitt S_0 . Sie entspricht bei Proben ohne plastische Dehnung der Stauchgrenze σ_{dS} .

4.3.2 Härtemessung

Die Härtemessung erfolgte nach DIN EN ISO 6507-1/05 mittels eines Härteprüfers der Firma Shimadzu vom Typ HMV-2000. Die Prüfkraft betrug 200 p (1,961 N) bei einer Haltezeit von 10 s. Die Messpunkte wurden im Abstand von 0,3 mm entlang einer Linie über den Probenquerschnitt gesetzt. Härtemessproben vom Stab wurden in Form von Scheiben mit mindestens 1 mm Dicke entnommen, in Epoxydharz eingebettet und metallographisch präpariert. Die Band-/Splatproben für die Härtemessung haben eine Dicke von ca. 30-80 µm und wurden hochkant in Epoxydharz eingebettet und ebenfalls metallographisch präpariert. Die Härte berechnet sich nach Gleichung 4.2, in der w für den gemessenen Diagonalenabstand des pyramidenförmigen Härteeindrucks steht.

$$HV = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot F}{w^2} \cdot \sin \frac{136^\circ}{2} = 0,189 \cdot \frac{F}{w^2} \quad (4.2)$$

4.4 Chemische Analyse

4.4.1 Nasschemische Analyse

Die chemischen Zusammensetzungen der Legierungen wurden von A. Voß, A. Voidel und R. Buckan bestimmt. Zur Analyse diente ein Gerät der Firma THERMO vom Typ Iris advantage, welches nach der ICP-OES-Methode (Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy) arbeitet. Bei dieser Methode wird die Legierung zuerst pulverisiert und dann in einem Gemisch aus verschiedenen Säuren zersetzt und gelöst. Die in Lösung gebrachten Bestandteile werden anschließend im Analysegerät verdampft und mittels eines Argon-Plasmas (Temperatur ca. 10.000 K) in der Plasmafackel atomisiert und ionisiert. Dabei werden die Elemente zur Emission von elektromagnetischer Strahlung angeregt. Anhand von Wellenlänge und Intensität der angeregten Strahlung wird die Zusammensetzung bestimmt.

4.4.2 Nichtmetallanalyse

Die Sauerstoff- und Kohlenstoffanalysen sind von H. Bußkamp und Dr. W. Gruner durchgeführt worden. Für beide Analysen wurden Geräte verwendet, die nach dem Prinzip der Trägerheißgasextraktionsmethode arbeiten. Der Sauerstoffgehalt wurde in einem Gerät vom Typ TC436DR (Fa. Leco) gemessen. In diesem Gerät wird bei hohen Temperaturen (ca. 2000 °C) die Probe in einem Graphittiegel mit dem Graphit zur Reaktion gebracht. Das entstehende Kohlenmonoxid kann dann über das Trägergas Helium zum CO-Detektor geführt und dort quantitativ bestimmt werden. Über Referenzmessungen ist der Sauerstoffgehalt bestimmbar.

Bei der Kohlenstoffanalyse ist ein Gerät vom Typ CS444 (Fa. Leco) zum Einsatz gekommen. Die Probe ist in einem Keramiktiegel aufgeheizt und mit der Trägergasatmosphäre Sauerstoff zur Reaktion gebracht worden. Dabei entsteht Kohlendioxid, welches quantitativ detektiert werden kann. Auch hier ist über Referenzmessung der Kohlenstoffgehalt ermittelbar.

5 Charakterisierung der Ausgangslegierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der mikrostrukturellen, thermischen und mechanischen Charakterisierung der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ beschrieben. Sie stellen die Grundlage für die in den folgenden Kapiteln hergestellten Legierungsmodifikationen dar, die zum Ziel haben, Glasmatrixkomposite auf Basis dieser Legierung herzustellen. In Abschnitt 5.1 werden die bekannten Literaturdaten zusammengefasst. Es folgen Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung, Struktur und Gefüge der Legierung im Abschnitt 5.2. Daran schließen sich Experimente zum thermischen und thermomechanischen Verhalten in Abschnitt 5.3 an. In den letzten beiden Abschnitten 5.4 und 5.5 dieses Kapitels werden die mechanischen Eigenschaften im Ausgangszustand und nach verschiedenen Wärmebehandlungen näher betrachtet.

5.1 Literaturdaten

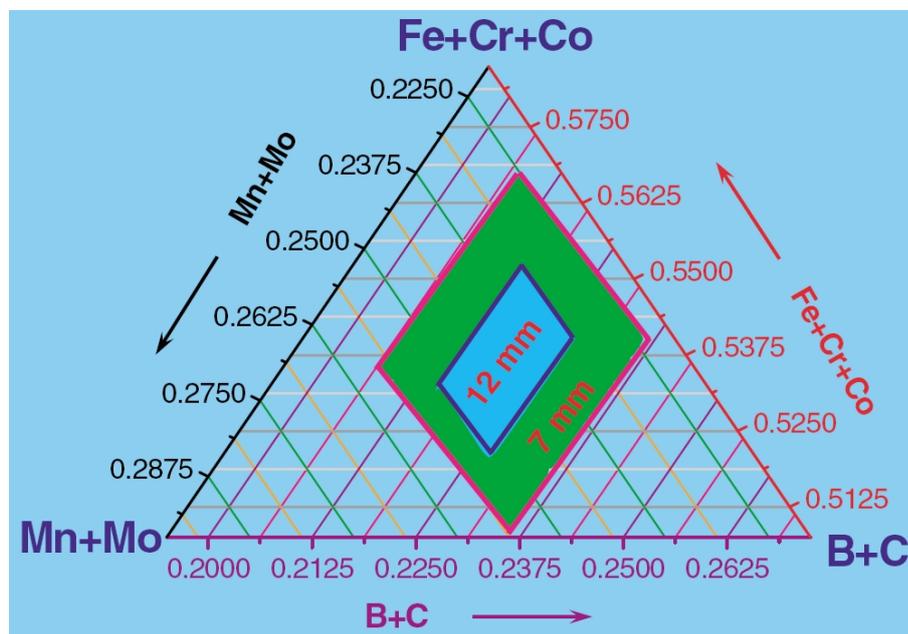
Die amorphe Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ wurde erstmals 2003 von Lu *et al.* veröffentlicht [Lu04]. Sie zeichnet sich besonders durch eine sehr hohe Stauchgrenze, einen hohen E-Modul und hohe Härte aus. Kristalline Eisen-Basislegierungen (i.A. Stähle) und auch fast alle metallischen Gläser (Ausnahme amorphe Co-Basislegierungen [She05a]) weisen bei den genannten Eigenschaften deutlich geringere Werte auf. In Tab. 5.1 sind die von Lu *et al.* publizierten Eigenschaften zusammengefasst [Lu04].

Die Legierungszusammensetzung kann lt. Lu *et al.* relativ stark variiert werden, ohne dass der kritische Gießdurchmesser unter 7 mm fällt. Der Zusammensetzungsbereich für einen kritischen Gießdurchmesser von mindestens 7 mm wird definiert als:

$(\text{Fe}_{67,1-a-b-a}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{Mo}_c\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ mit $4 \leq a \leq 10$, $b \leq 6$ und $12,5 \leq c \leq 14$. Dieser Bereich ist in Abbildung 5.1 graphisch dargestellt.

Tab. 5.1: Eigenschaften der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$

Eigenschaft	Wert
Bruchfestigkeit σ_{dB}	≈ 3000 MPa
E-Modul	$257,1 \pm 16,6$ GPa
Härte (Vickershärte)	1224 ± 50 HV
Härte (Nanoindentation)	$14,8 \pm 1,2$ GPa
Glasübergangstemperatur T_g	804 K
maximaler Gießdurchmesser $r_{\text{krit.}}$	12 mm
Dichte ρ	$7,89$ g/cm ³
Curie-Temperatur T_C	≈ 55 K



(a) Röntgendiffraktogramm einer vollständig amorphen Probe

Abb. 5.1: Pseudo-ternäres Phasendiagramm der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$. Die farblich markierten Bereiche geben den Zusammensetzungsbereich für einen kritischen Gießdurchmesser von 7 mm (grün) und 12 mm (blau) an [Lu04].

Ein besonders großer Einfluss auf die Größe des kritischen Gießdurchmessers wird dem Yttrium zugeschrieben. Ohne den geringen Zusatz von 1,5 at.% Yttrium kristallisiert die Legierung bei einem Gießdurchmesser von >7 mm und es treten im Artikel nicht definierte Eisenkarbide auf. Eine nähere Betrachtung des positiven Einflusses von Yttrium und dem ihm nahestehenden Lantaniden auf die Glasbildungsfähigkeit ist von Wang *et al.*, Ponnambalam *et al.* und Lu *et al.* untersucht worden [Wan07, Pon04a, Pon04b, Lu03b]. Sie fanden heraus, dass Yttrium aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität die heterogene Keimbildung reduziert, da es als interner Sauerstoffgetter die Schmelze durch Schlackenbildung von Sauerstoff befreit. In der Regel sind sauerstoffaffine Elemente nachteilig für die Glasbildungsfähigkeit, da sie den Sauerstoff nicht wie bei Eisenbasislegierungen durch

Schlackebildung aus der Schmelze entfernen sondern ihn in Form fein verteilter Oxide in die Schmelze eintragen (z.B. bei Zirkoniumbasislegierungen) [Lin97]. Weiterhin hat Yttrium einen sehr großen Atomradius (181 pm) was während der Erstarrung zu großen Gitterverspannungen führt. Durch seine Größe erschwert Yttrium demzufolge die Keimbildung der primären kristallinen Phase [Sen01].

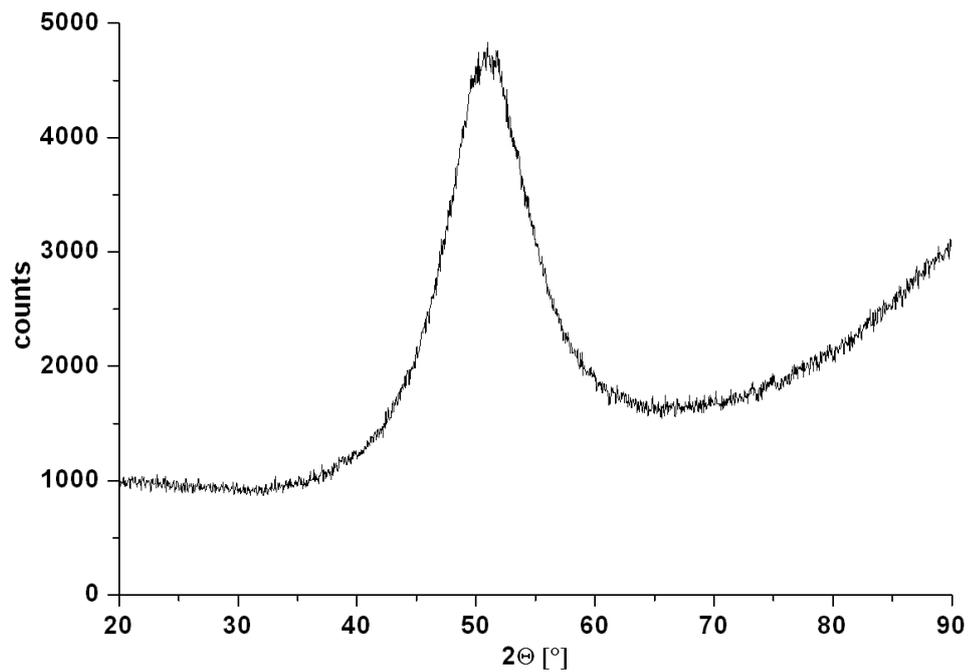
5.2 Chemische Zusammensetzung, Struktur und Gefüge

Nach der Herstellung der Stabproben in der Bühler-Anlage wurden diese an verschiedenen Stellen auf ihre chemische Zusammensetzung kontrolliert. Tab. 5.2 zeigt Soll- und Ist-Zusammensetzung. Die Abweichungen zur Soll-Zusammensetzung sind klein und liegen im Bereich der herstellungsbedingten Schwankungen.

Tab. 5.2: Soll- und Ist-Zusammensetzung der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$

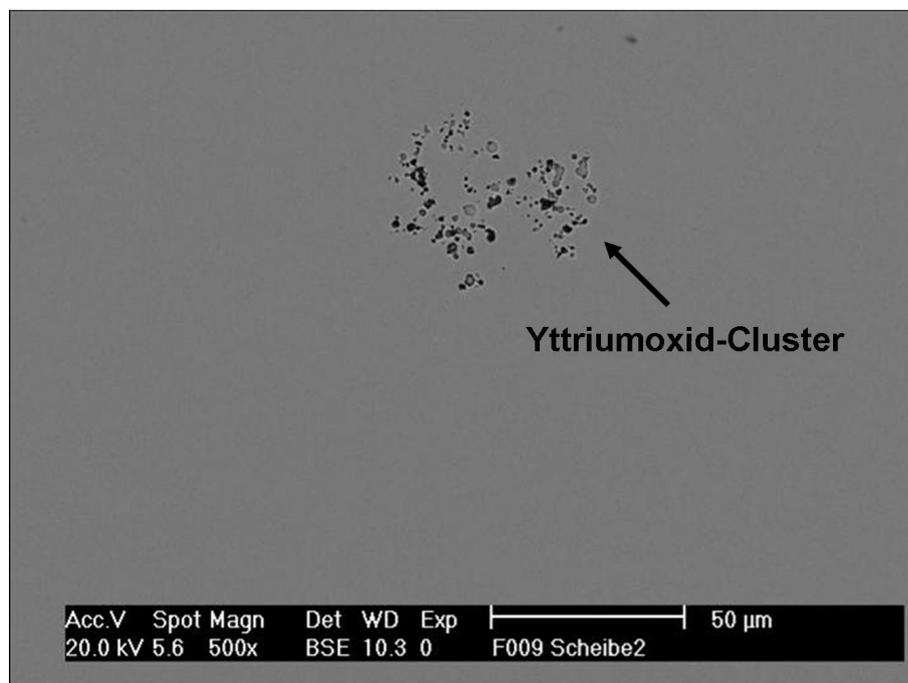
Element	Soll [at. %]	Soll [m. %]	Ist [m. %]
Fe	43,63	47,02	47,04±0,20
Co	4,93	5,61	5,62±0,04
Cr	4,93	4,95	4,88±0,05
Mo	12,61	23,34	23,73±0,10
Mn	11,03	11,69	11,51±0,10
C	15,56	3,61	3,59±0,05
B	5,81	1,21	1,19±0,01
Y	1,50	2,57	2,43±0,20
O	0,00	0,00	0,0136

Die Struktur und das Gefüge der Proben sind röntgenographisch bzw. mikroskopisch bestimmt worden. Abbildung 5.2 zeigt ein Röntgendiffraktogramm, welches vom Querschnitt einer Stabprobe mit 3 mm Durchmesser aufgenommen wurde. Es ist auf den ersten Blick ein für amorphe Strukturen typisches breites Beugungsbild zu erkennen. Im Maximum des Beugungsreflexes ist jedoch schon eine leichte Differenzierung zu vermuten. Die rasterelektronenmikroskopisch aufgenommenen Bilder zeigen, dass die Proben nicht nur aus amorpher Phase bestehen (Abb. 5.3). In der amorphen Phase befinden sich kristalline Cluster, die aufgrund ihres Volumenanteils von weniger als 1 % nicht mittels Röntgendiffraktometrie nachweisbar sind.



(a) Röntgendiffraktogramm einer vollständig amorphen Probe

Abb. 5.2: Röntgendiffraktogramm vom Querschliff einer Stabprobe mit 3 mm Durchmesser der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$



(a) kristallines Yttriumoxidcluster in der amorphen Matrix (REM)

Abb. 5.3: Zweiphasiges Gefüge einer Stabprobe der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ mit 3 mm Durchmesser. Es besteht aus amorpher Matrix und darin eingeschlossenen Yttriumoxid-Clustern (REM).

Energiedispersive Röntgenuntersuchungen (EDX) an den kristallinen Clustern im TEM ergeben, dass es sich vorrangig um Yttriumoxid handelt. Abbildung 5.4 zeigt einen im TEM analysierten Bereich und Tabelle 5.3 die dazugehörigen EDX-Analysewerte. Da Kohlenstoff und Bor aufgrund des EDX-Detektors in der EDX-Analyse nicht berücksichtigt werden können, sind die Zahlenwerte nur qualitativ zu interpretieren. Es ist zu erkennen, dass innerhalb des Kristalls hohe Yttrium- und Sauerstoffgehalte gemessen werden (Messpunkte 4-5). Außerhalb des Kristalls ist der Yttrium- und Sauerstoffgehalt sehr niedrig (Messpunkte 2-3). Teilweise tritt Yttrium in den Clustern auch ohne Sauerstoff in Verbindung mit Molybdän auf (Messpunkt 1).

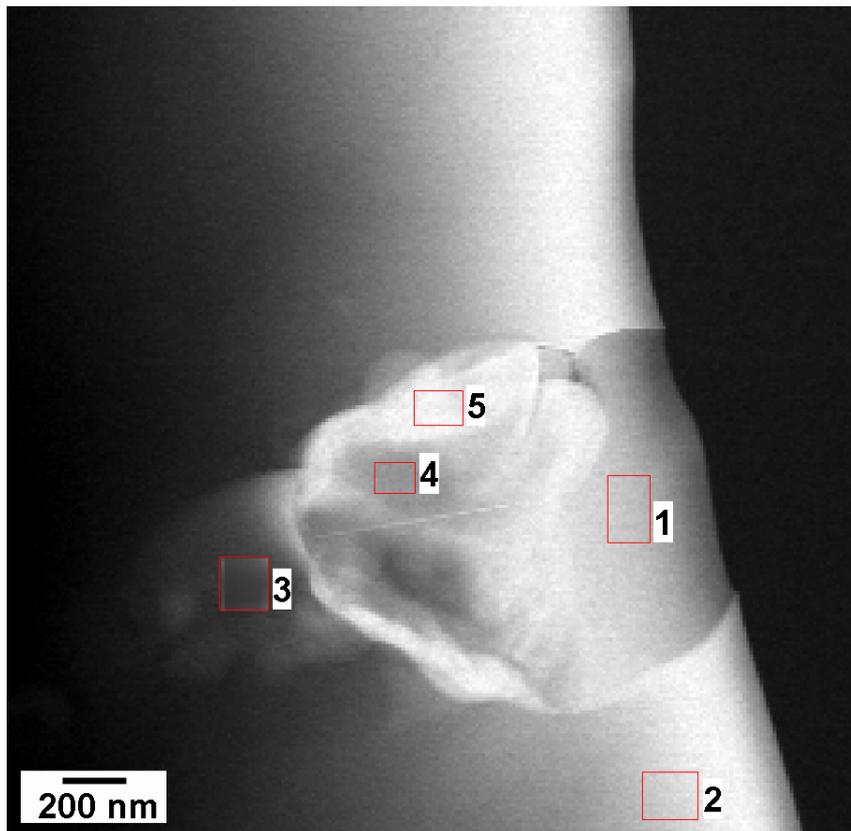


Abb. 5.4: Analyse der kristallinen Phase der Legierung ($\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9}$) $_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ im TEM

Tab. 5.3: EDX-Analyse der kristallinen Phase der Legierung ($\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9}$) $_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ im TEM (at.%)

Messpunkt	Fe	Co	Cr	Mo	Mn	C	B	Y	O
1	1,16	0,00	0,00	17,66	0,00	-	-	81,18	0,00
2	53,65	4,71	6,90	17,23	14,82	-	-	1,03	1,65
3	52,13	5,22	6,30	19,26	14,12	-	-	1,50	1,47
4	0,78	0,16	0,00	0,71	0,00	-	-	33,43	64,91
5	1,20	0,28	0,00	1,56	0,24	-	-	42,78	53,89

Ursache für die yttriumreichen Kristalle ist die hohe Sauerstoffaffinität des Yttriums. Als Maß für die Sauerstoffaffinität der beteiligten Elemente kann die Bildungsenthalpie ΔG herangezogen werden. Abbildung 5.5 zeigt die freie Bildungsenthalpie der in der Legierung enthaltenen metallischen Elemente mit Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur. Es ist zu erkennen, dass Y_2O_3 mit Abstand die niedrigste freie Bildungsenthalpie hat und demzufolge bevorzugt mit Sauerstoff reagiert. Außerhalb der Oxide ist der Sauerstoffgehalt sehr niedrig, wie ein Augerelektronen-Linienscan über ein solches Oxid zeigt (Abb. 5.6). Die Yttriumoxide treten teilweise in μm -großen Clustern im Gefüge auf. Aufgrund dieser Größe ist ihre effektive Oberfläche für die heterogene Keimbildung im Vergleich zu nanometer großen Oxiden gering. Die Oxide wirken sogar positiv, da sie, wie bereits erwähnt, den Sauerstoffgehalt durch Schlackenbildung in der Schmelze reduzieren und somit andere Oxidkeime als Keimbildner minimieren. Darin liegt auch die starke Erhöhung der Glasbildungsfähigkeit durch Yttrium begründet.

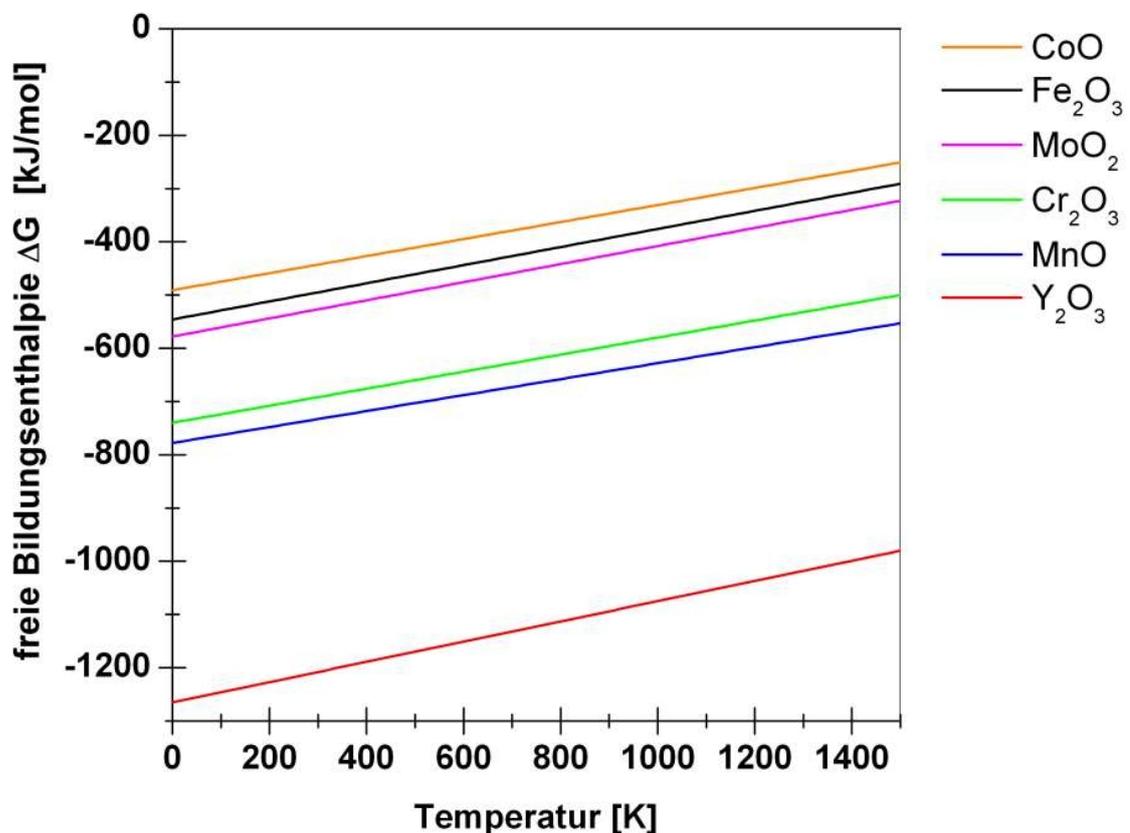


Abb. 5.5: Freie Bildungsenthalpie der Oxide Y_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , MoO_2 und MnO [www09a]

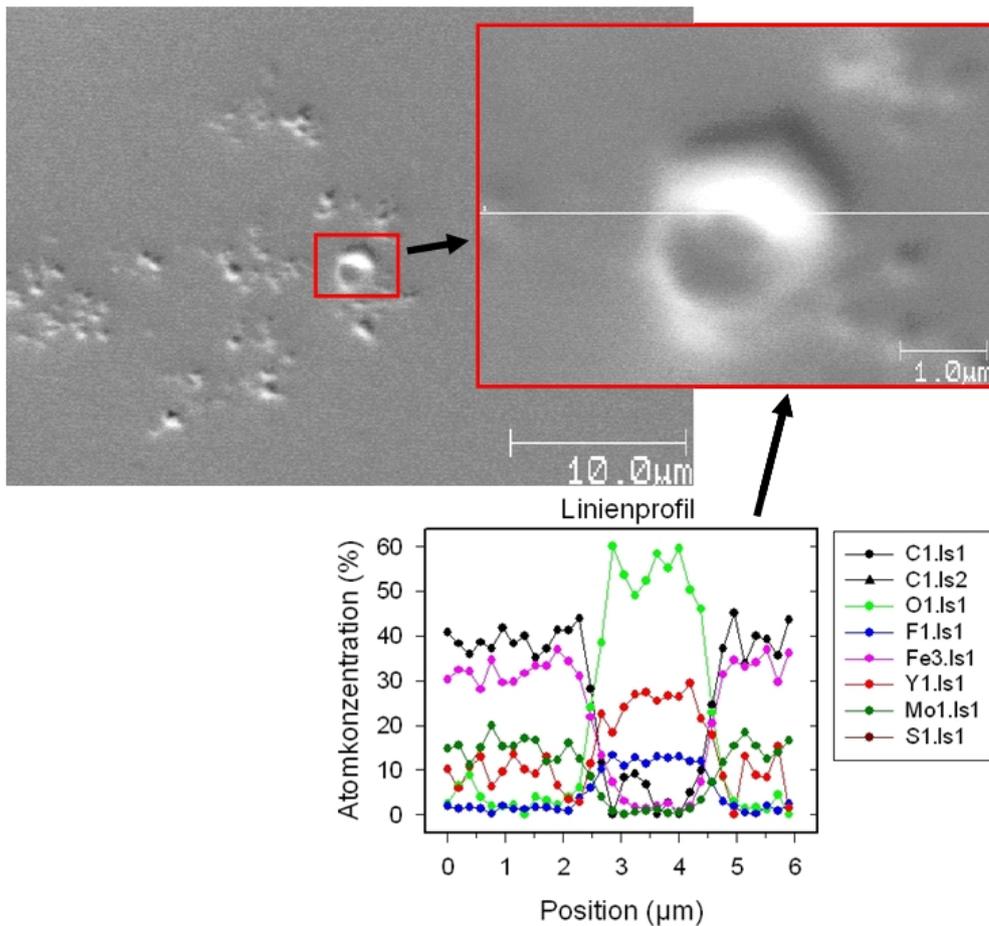
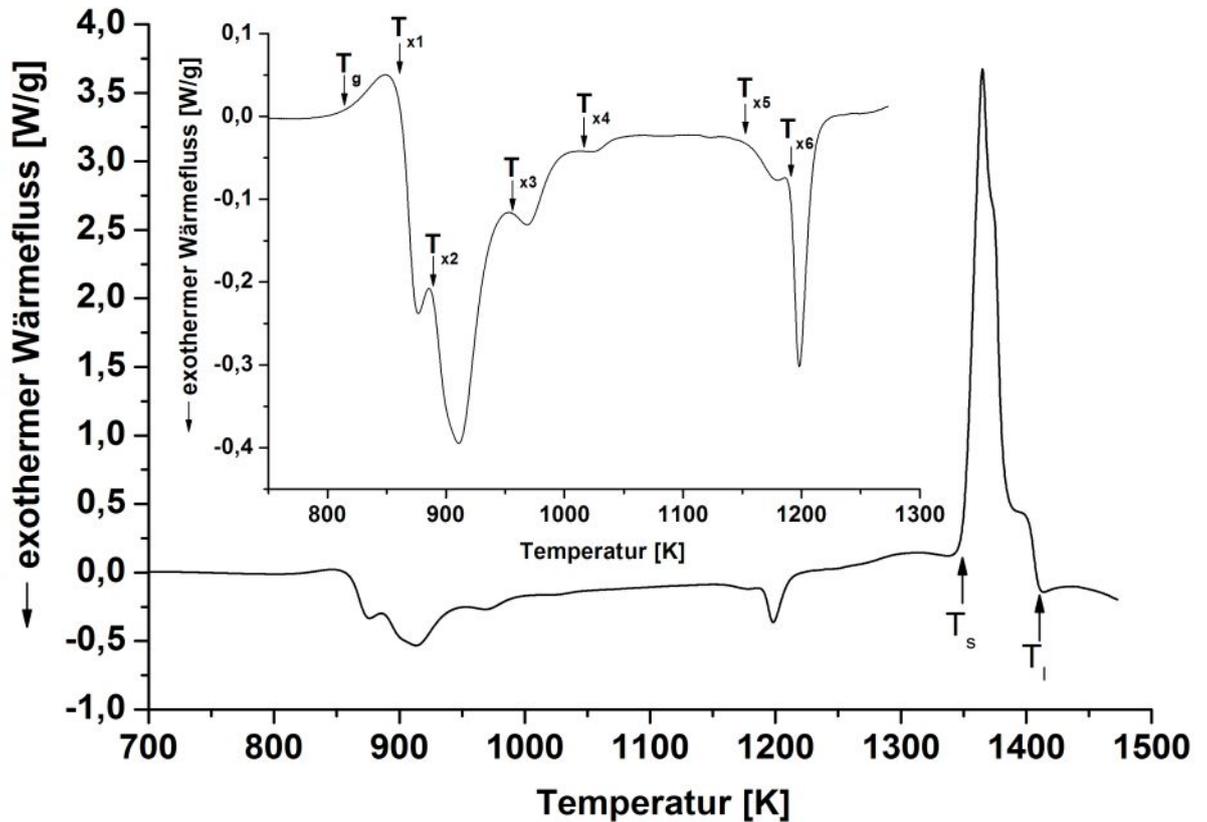


Abb. 5.6: Augerelektronenlinescan über ein Yttriumoxid. Der erhöhte Fluoranteil im Yttriumoxid entsteht durch das bei der Präparation verwendete Poliermittel.

5.3 Thermisches und thermomechanisches Verhalten

Das Glasübergangs- und Kristallisationsverhalten der Legierung wurde mittels DSC bestimmt und mit den bereits veröffentlichten Daten verglichen. Die DSC-Kurve zeigt Abb. 5.7. In Tab. 5.4 sind die eigenen Messergebnisse den veröffentlichten Messungen gegenübergestellt. Die angegebenen Temperaturen der eigenen Messungen variieren je nach Charge der Legierung um bis zu 3 K.

Die Legierung weist bei 813 K einen deutlichen Glasübergang auf. Die Kristallisation setzt bei 861 K ein. Damit ergibt sich der Bereich der unterkühlten Schmelze $\Delta T = 48$ K, eine so genannte reduzierte Glasübergangstemperatur $T_{rg}=0,577$ und ein γ -Parameter von 0,387. Der ersten Kristallisationsreaktion T_{x1} folgen fünf weitere exotherme Reaktionen (T_{x2} - T_{x6}), welche im Abschnitt 5.5 untersucht werden. Der Aufschmelzvorgang gliedert sich in zwei endotherme Hauptreaktionen und findet zwischen 1349 K und 1410 K statt. Die zweite endotherme Reaktion (rechte Schulter des Schmelzpeaks) wurde in der Literatur den aufschmelzenden Karbiden zugeordnet [Lu04].

Abb. 5.7: DSC-Kurve der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$

Tab. 5.4: Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperaturen T_{x1} - T_{x6} , Solidustemperatur T_s , Liquidustemperatur T_l , Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT , reduzierte Glasübergangstemperatur T_{rg} und γ -Parameter der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ (Heizrate 20 K/min)

Temperatur	(eigene Messungen) [K]	Literaturangabe ([Lu04]) [K]
T_g	813	804,0
T_{x1}	861	keine Angabe
T_{x2}	889	keine Angabe
T_{x3}	956	keine Angabe
T_{x4}	1016	keine Angabe
T_{x5}	1152	keine Angabe
T_{x6}	1191	keine Angabe
T_s	1349	1344,3
T_l	1410	1411,4
$\Delta T_x = T_{x1} - T_g$	48	keine Angabe
$T_{rg} = T_g / T_l$	0,577	keine Angabe
$\gamma = T_{x1} / (T_g + T_l)$	0,387	keine Angabe

Die Viskositätsänderung der Probe im Bereich der unterkühlten Schmelze kann mittels TMA Messung bestimmt werden. Abbildung 5.8 zeigt die Änderung der Viskosität von 600-1000 K. Die Messung dient als Entscheidungsgrundlage für die Herstellung von ex-situ Kompositen, wie sie z.B. Schroers *et al.* durch Einpressen einer kristallinen Phase in eine amorphe Legierung im Bereich der unterkühlten Schmelze herstellt [Sch07a]. Wie Abb. 5.8 zeigt ändert sich die Viskosität der Legierung im Bereich der unterkühlten Schmelze von ca. $1,5 \times 10^{10}$ Pas auf ca. $0,1 \times 10^{10}$ Pas, d.h. nur um ca. eine Größenordnung. Demzufolge ist die Herstellung von ex-situ Kompositen aus dieser amorphen Legierung durch Einpressen einer kristallinen Zweitphase nur schwer möglich, da die Viskositätserniedrigung zu gering ist. Im Vergleich dazu sinkt bei Schroers *et al.* die Viskosität der amorphen Legierung während der Kompositherstellung bis auf 10^5 Pas ab.

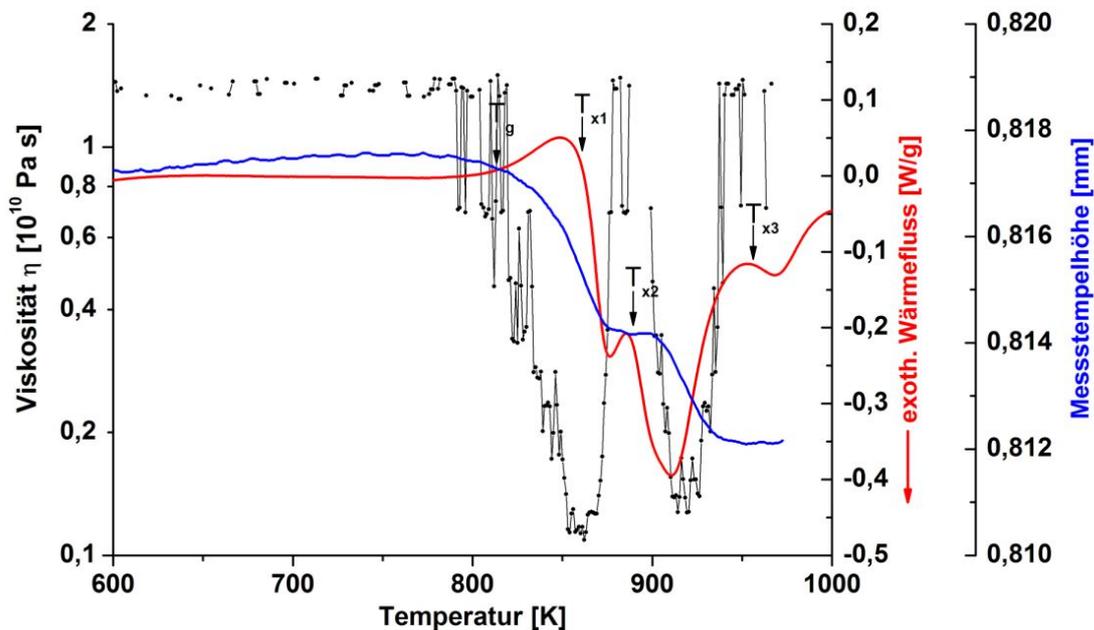


Abb. 5.8: DSC Kurve (rot) und Viskositätsmessung (schwarz) der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$

Auffallend ist, dass zwischen ca. 800-950 K die Viskosität zweimal absinkt. Das erste mal im Bereich der unterkühlten Schmelze zwischen T_g (813 K) und T_{x1} (861 K) und das zweite mal im Bereich zwischen T_{x2} (889 K) und T_{x3} (956 K). Abbildung 5.8 stellt die DSC- und Viskositätsmessung gegenüber. Um zu überprüfen, welche Ursache der zweite Viskositätsabfall hat, wurde eine Probe in der DSC drei Aufheizzyklen (20 K/min) ausgesetzt (Abb. 5.9). Als erstes wurde die Probe bis auf 873 K aufgeheizt. Es ist deutlich der Glasübergang und der Beginn der ersten Kristallisation zu erkennen. Danach wurde diese Probe mit 20 K/min wieder abgekühlt und anschließend auf 1023 K aufgeheizt. Es ist wieder (wenn auch wesentlich kleiner) ein Glasübergangsbereich zu erkennen. Dieser

weist nach, dass es auch noch nach dem ersten Viskositätsabfall eine amorphe Phase gibt, die durch einen weiteren Glasübergang den zweiten Viskositätsabfall bewirken kann. Im dritten Aufheizzyklus bis 1273 K ist kein Glasübergang mehr nachweisbar.

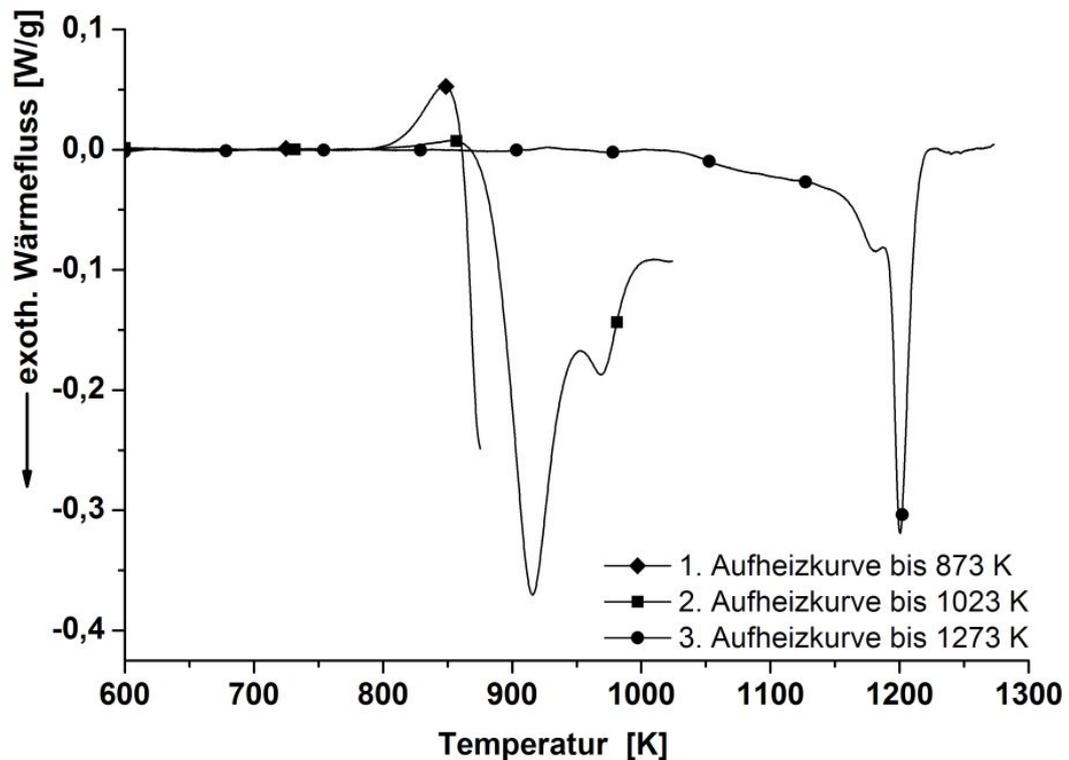


Abb. 5.9: DSC Kurven der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen

5.4 Mechanisches Verhalten bei Raumtemperatur

Die mechanische Charakterisierung der Legierung bei Raumtemperatur wurde mit Härtemessungen begonnen. Die Untersuchungen ergaben Härte­werte von 1218 ± 50 HV, welche den veröffentlichten Werten entsprechen. Die Druckfestigkeit der Legierung wird in der Literatur mit ≈ 3000 MPa angegeben. Um diesen Wert zu reproduzieren wurden 30 geometrisch identische Druckproben ($l=6$ mm, $\varnothing=3$ mm) angefertigt und deren Druckfestigkeit bestimmt. Bei der Druckprüfung zerbrechen die Proben in viele kleine Einzelteile mit einer Größe von ca. 0,01-1 mm (Abb. 5.10).

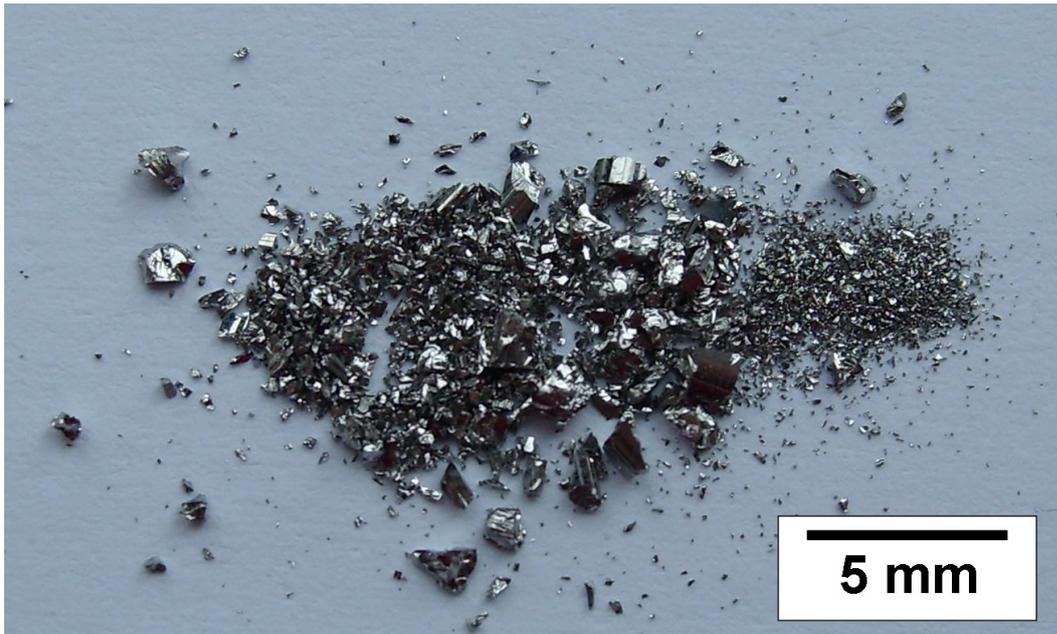


Abb. 5.10: Bruchstücke der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach dem Druckversuch

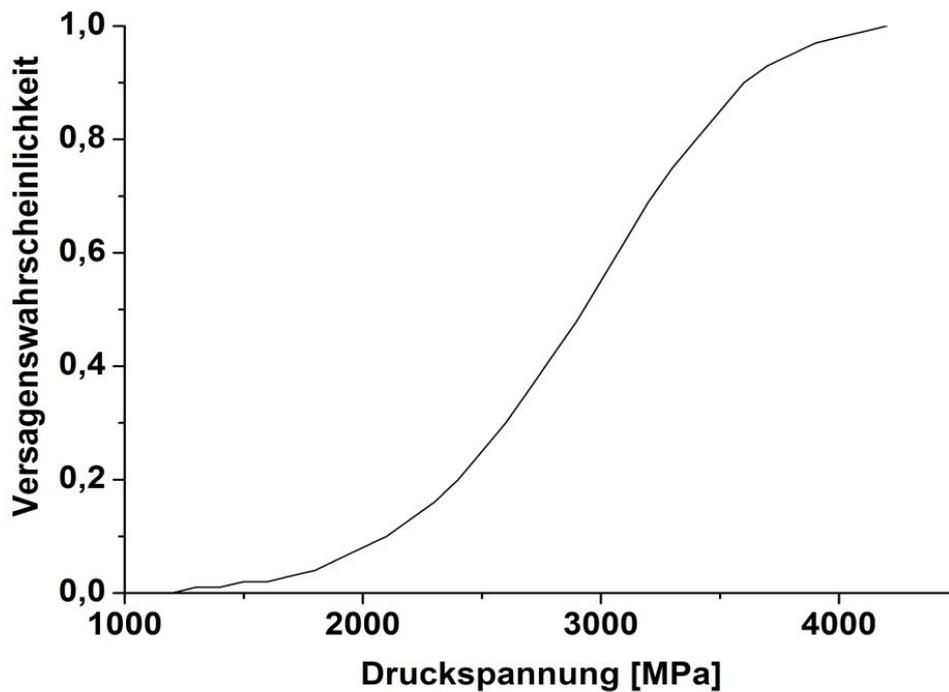


Abb. 5.11: Versagenswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Druckspannung. Der Weibullparameter β beträgt 3,6. Ein $\beta > 1$ bedeutet, dass die Versagenswahrscheinlichkeit mit steigender Spannung ebenfalls steigt.

Die Proben verformen sich bis zum Bruch ausschließlich elastisch. Die Festigkeiten liegen im Bereich zwischen 1200-4000 MPa bei einem E-Modul von 226 ± 30 GPa. Abb. 5.11 zeigt die Ausfallwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Druckspannung.

Eine Erklärung für das katastrophale Bruchverhalten der Legierung liefert ein röntgentomographischer Blick auf den Moment des Bruchs. Da die Probe nach dem Druckversuch in nahezu Pulverform vorliegt, wurde in eine Kupferkokille ein dünnwandiges Stahlrohr (400 μm) eingesetzt und die Schmelze in das Rohr ($\varnothing=3\text{mm}$) abgegossen. Im Anschluss ist der Stab auf seine Amorphizität geprüft und dann in Druckproben zersägt worden. Im Moment des Bruchs verhindert das Stahlrohr ein Auseinanderfallen der Bruchstücke. Somit lässt sich die Probe im Moment des Versagens als Ganzes betrachten (Abb. 5.12).

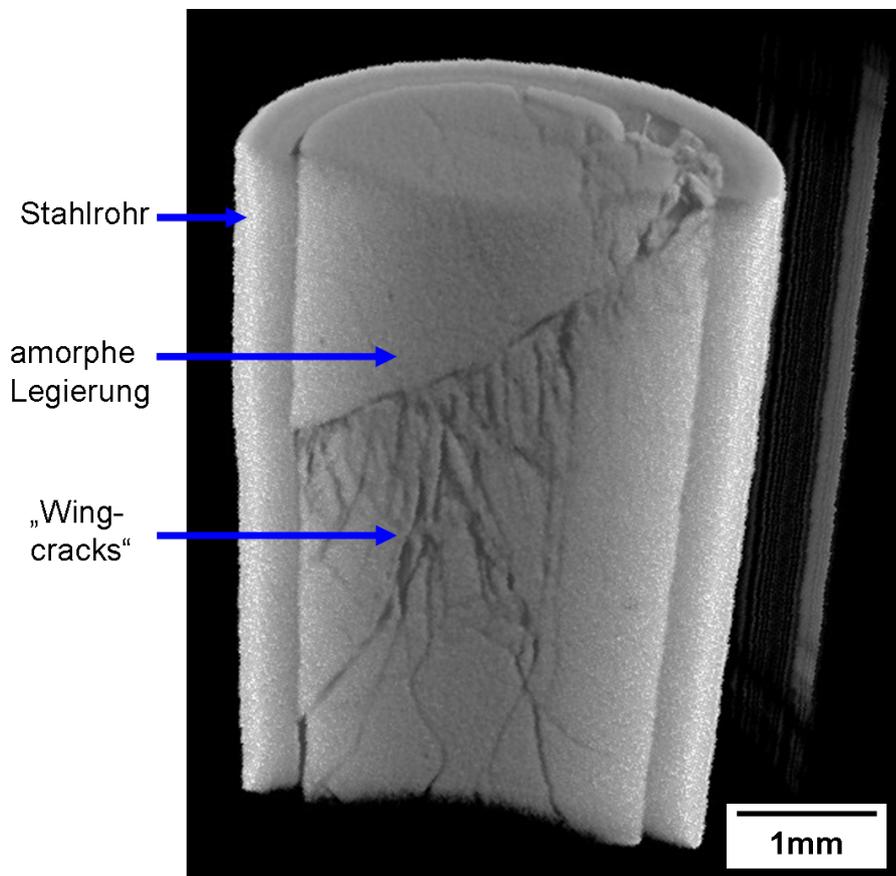


Abb. 5.12: Röntgentomographisches Bild einer gebrochenen Druckprobe der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ innerhalb eines Stahlrohres

Neben dem typischen unter ca. 45° verlaufenden Scherbruch sind weitere vom Scherbruch ausgehende Brüche zu beobachten. In der Literatur werden letztere als sogenannte "Wing-cracks" bezeichnet und sind typisch für sehr spröde Werkstoffe wie z.B. Betone oder Bitumen [Ren01].

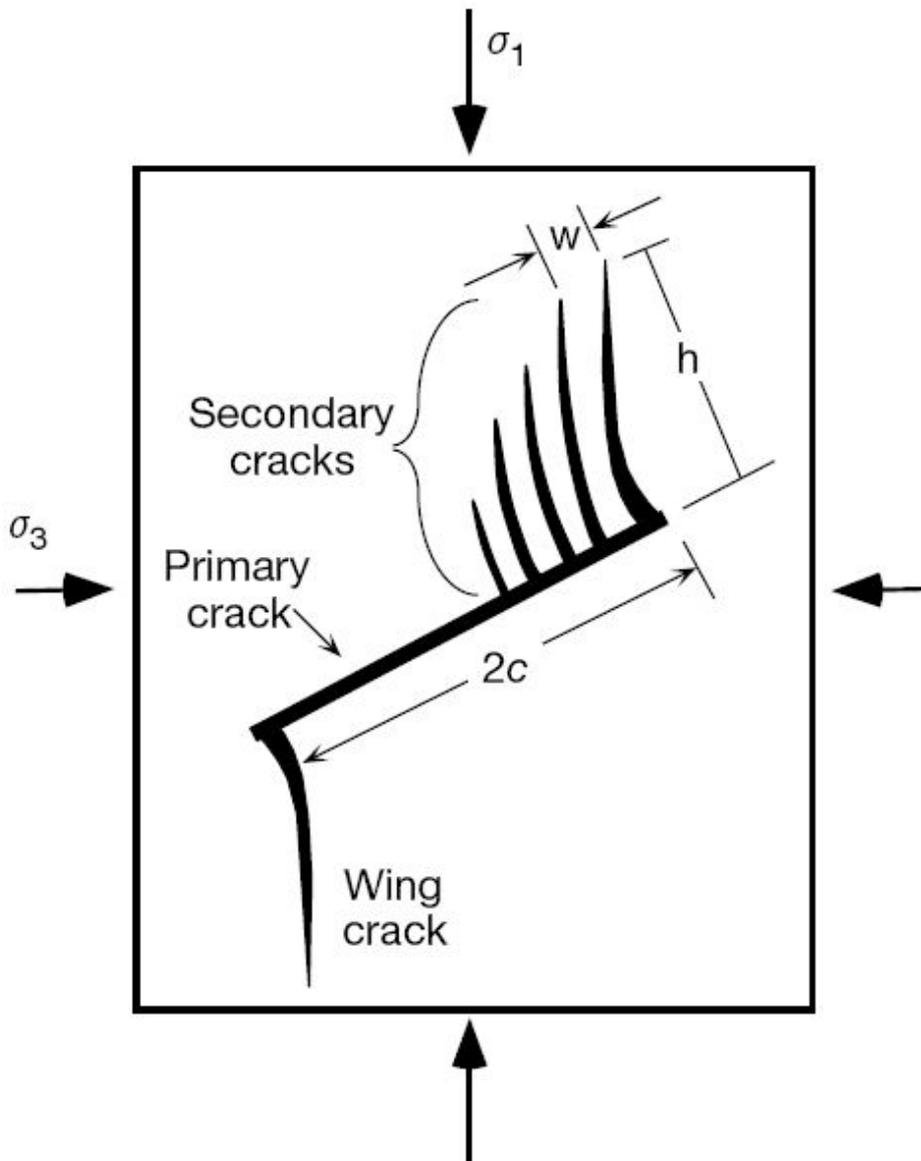


Abb. 5.13: Aufbau von Wing Cracks beim Bruch spröder Materialien [Ren01]

Nach Renshaw *et al.* bricht eine Druckprobe spröde entlang der maximalen Schubspannung wenn gilt (Abb. 5.13) [Ren01]:

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_1} < \frac{(1 - \mu)}{(1 + \mu)} \quad (5.1)$$

Da im Falle der gewöhnlichen Druckprüfung die Probe radial frei beweglich ist wird $\sigma_3=0$. Das bedeutet, dass die Probe entlang der maximalen Schubspannung bricht, wenn der Reibkoeffizient entlang des Scherbandes zwischen null und eins liegt (Abb. 5.14). Ist Gleichung 5.1 nicht erfüllt, d.h. dass der Reibkoeffizient über eins steigt und demzufolge $(1-\mu)/(1+\mu) < 0$ wird, bricht die Probe duktil.

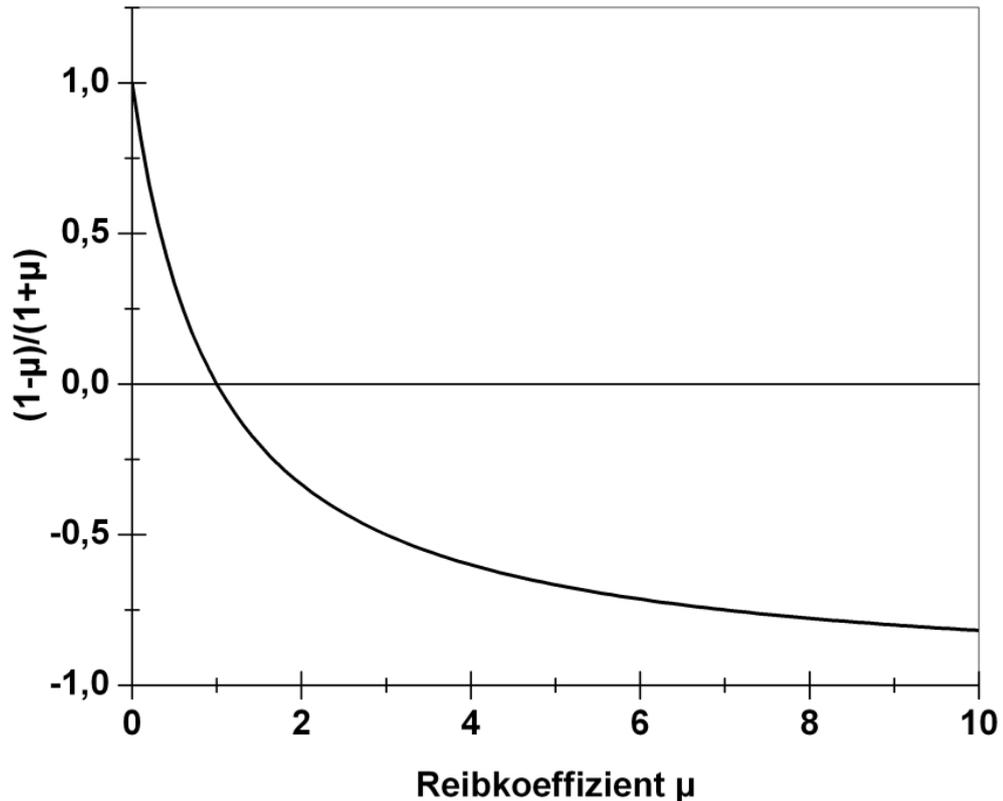


Abb. 5.14: Zusammenhang zwischen Reibkoeffizient μ und dem Bruchverhalten der Druckprobe. Wenn der Reibkoeffizient μ entlang des Scherbandes über 1 steigt wird $(1-\mu)/(1+\mu) < 0$ und die Probe bricht duktil.

Der Reibkoeffizient entlang des Scherbandes kann durch Hindernisse innerhalb des Scherbandes erhöht werden. Als solche Hindernisse können kristalline Phasenanteile in der amorphen Matrix wirken. Auf dieser Erkenntnisgrundlage werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit mehrere Methoden für die Herstellung von Kompositen aus amorpher Matrix und kristallinen Phasenanteilen gezeigt, die das Ziel verfolgen die plastischen Eigenschaften des amorphen Grundwerkstoffs zu erhöhen.

5.5 Struktur und mechanische Eigenschaften nach thermischer Behandlung

Wie in der DSC Kurve der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ zu erkennen ist, finden in der Legierung während der Aufheizphase mehrere exotherme Reaktionen statt (Abb. 5.15). Diese Reaktionen sind verbunden mit strukturellen Veränderungen, welche Auswirkungen auf das mechanische Verhalten der Legierung haben. Um die strukturellen Veränderungen mit den mechanischen Eigenschaften zu korrelieren, wurden Druckproben dieser Legierung wärmebehandelt und anschließend strukturell mittels XRD bzw.

TEM und mechanisch mittels Druckversuch und Härtemessung charakterisiert. Die festgelegten Wärmebehandlungstemperaturen T_{873} bis T_{1273} sind in Abb. 5.15 durch senkrechte Striche in der DSC Kurve markiert. Die Wärmebehandlungen der Druckproben wurden in der DSC-Anlage durchgeführt. Die Aufheiz- und Abkühlrate beträgt 20 K/min. Eine Haltezeit bei der Zieltemperatur gibt es nicht.

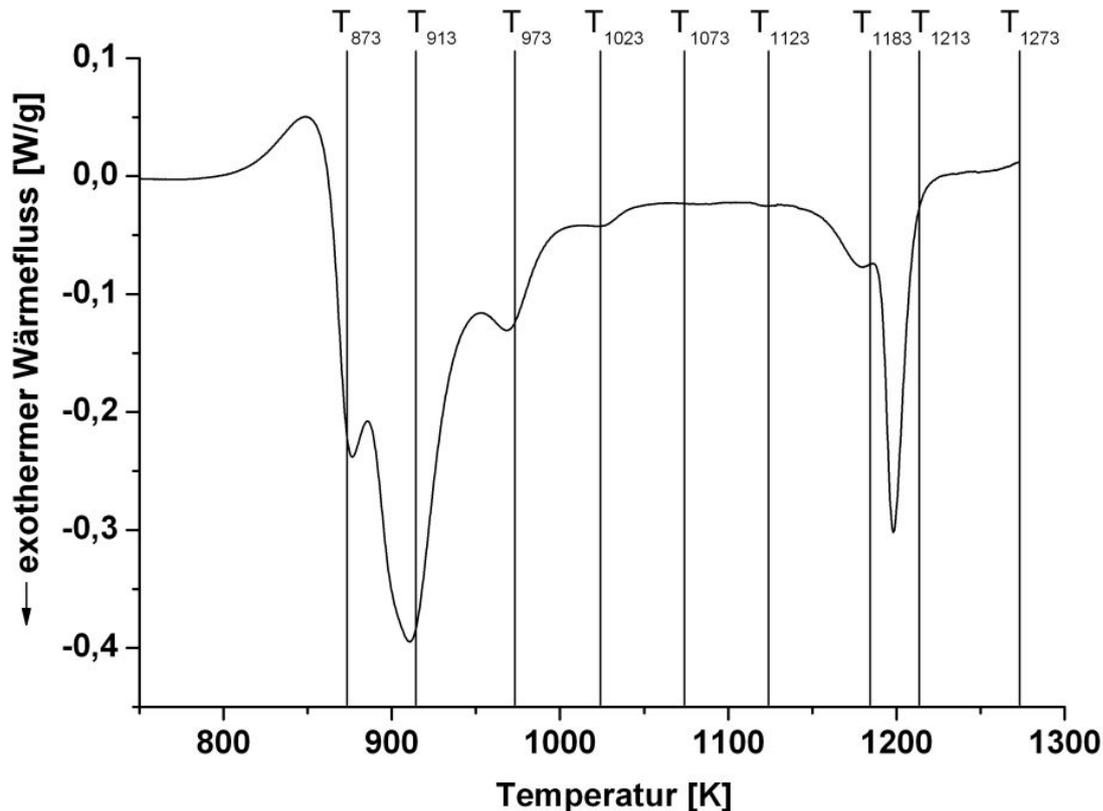


Abb. 5.15: DSC Kurve der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$. Die senkrechten Striche markieren die Wärmebehandlungstemperaturen.

In den Abbildungen 5.16-5.17 sind Diffraktogramme der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ vom Ausgangszustand und nach verschiedenen Wärmebehandlungen gezeigt. Im Ausgangszustand ist ein für vollständig amorphe Strukturen typisches breites und diffuses Beugungsmaximum gemessen worden. Nach einer Wärmebehandlung bei 873 K beginnt sich dieses Maximum aufzuspalten, was auf die Bildung von Nanokristallen oder eine zweite amorphe Phase schließen lässt. Für eine zweite amorphe Phase würde der in Abb. 5.8 beobachtete zweite Viskositätsabfall sprechen. Ab 913 K sind die Reflexe im Röntgendiffraktogramm eindeutig der Kristallstruktur $\text{M}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ zuzuordnen. Der Buchstabe M kann für alle Übergangsmetalle der Legierung stehen. In reiner Form kommt diese Phase nur mit Eisen, Chrom und Mangan vor. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es keine separate Kristallisation einer bestimmten $\text{M}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ gibt, da alle Elemente

eine gewisse Löslichkeit füreinander besitzen. Tendenziell ist zu erwarten, dass sich zuerst chrom- und manganreiche $M_{23}(B, C)_6$ -Phasen bilden, da sie die höchsten negativen Bildungsenthalpien besitzen [$\Delta H(\text{Cr}_{23}(\text{B}, \text{C})_6)_{f_{298}} = -295$ kJ/mol, $\Delta H(\text{Mn}_{23}(\text{B}, \text{C})_6)_{f_{298}} = -245,5$ kJ/mol] [Daw80, Sta63b]. $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ hat eine vergleichsweise geringe Bildungsenthalpie von $\Delta H_{f_{298}} = -4,45$ kJ/mol [Oht88]. Es wird aber an der Phasenbildung von $M_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ beteiligt sein, da Eisen Hauptelement der Legierung ist. Kobalt und Molybdän bilden keine reinen $M_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ -Phasen [Bak92]. Deshalb treten beide Elemente erst ab 1023 K in Form einer weiteren Karbidphase mit der Struktur $\text{Mo}_3(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{C}$ auf. Auch diese Phase ist wie $M_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ kubisch flächenzentriert (Gitterkonstante $a > 10$ Å) und besitzt eine sehr große Gitterkonstante ($a = 11,1$ Å) [Dec95]. Zwischen 1050 K und 1150 K wurden keine DSC Reaktionen gemessen. Die der Phase $\text{Mo}_3(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{C}$ zuzuordnenden Beugungsreflexe nehmen jedoch in diesem Temperaturbereich an Intensität und Schärfe zu, was mit einem Wachstum der Phase verbunden ist. Ab 1183 K ist eine deutliche Reflexverschärfung im Röntgendiffraktogramm festzustellen, was auf weiteres starkes Kornwachstum der vorhandenen Phasen zurückzuführen ist. Zusätzlich tritt eine neue Phase auf, bei der es sich um $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{22}\text{C}_{10}$ handeln könnte. Eine genaue Identifizierung ist wegen der geringen Reflexintensität schwer möglich.

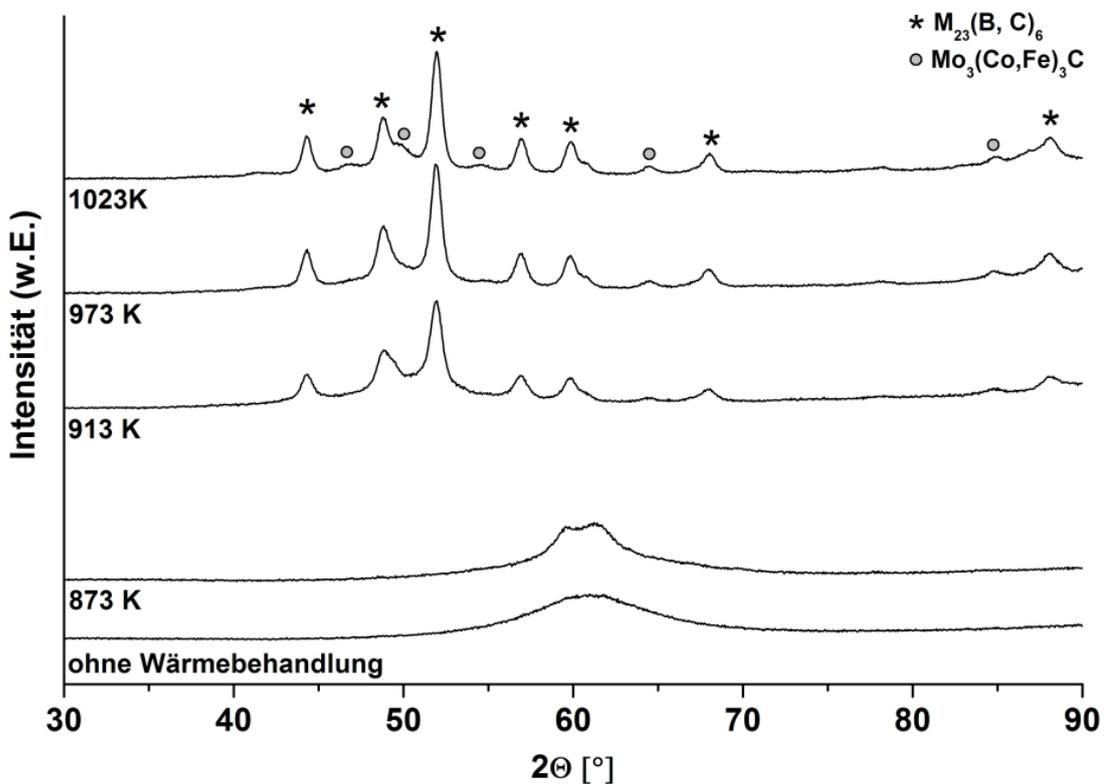


Abb. 5.16: Röntgendiffraktogramme der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen

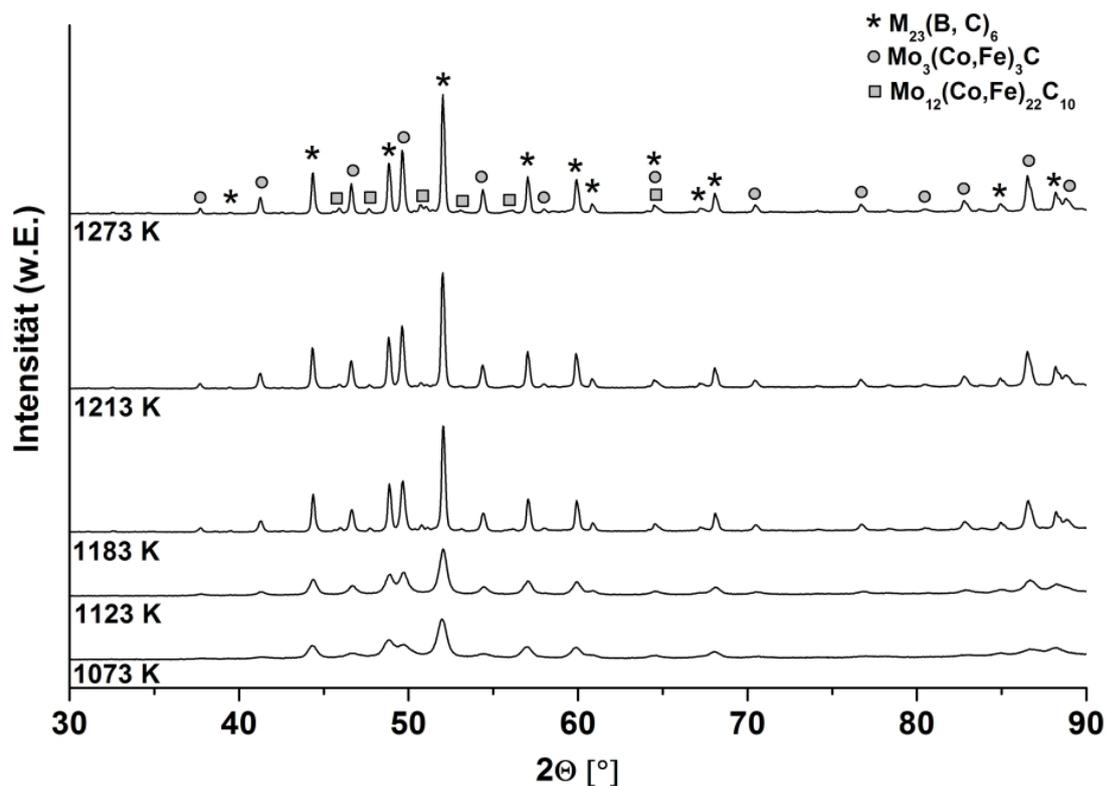


Abb. 5.17: Röntgendiffraktogramme der Legierung $(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen

Anschließende Untersuchungen am TEM korrelieren mit den XRD-Messungen. Im Ausgangszustand ist die Probe vollständig amorph (Abb. 5.18 a). Ab 873 K sind erste Nanokristalle zu erkennen (Abb. 5.18 b). Ihre Anzahl nimmt bis 973 K stetig zu (Abb. 5.18 c-d). Ab 1183 K sind deutlich größere Kristalle zu erkennen (Abb. 5.18 e) was mit den deutlich schärferen Reflexen im Röntgendiffraktogramm korreliert. Das weitere Kornwachstum bis 1273 K zeigt Abb. 5.18 f.

Nun stellt sich die Frage wie die mikrostrukturelle Veränderung die mechanischen Eigenschaften beeinflusst. Dazu wurden Proben zwischen Raumtemperatur und 1248 K wärmebehandelt und anschließend hinsichtlich ihrer Härte und Druckfestigkeit geprüft. Die Ergebnisse der Härtemessungen sind in Abb. 5.19 dargestellt. Die Ausgangshärte von ca. 1200 ± 50 HV bleibt bis 673 K nahezu konstant. Von 723 K bis zum Glasübergang bei 813 K erhöht sich die Härte leicht auf Werte von 1267 ± 40 HV, was mit strukturellen Relaxationen zu begründen ist. Während der Kristallisation der $M_{23}(B, C)_6$ -Phasen mit $M=Fe, Cr, Mn$ zwischen 848-1023 K steigt die Härte auf Werte um 1363 ± 60 HV sprunghaft an. Mit der weiteren Karbidbildung bis zu 1248 K ist ein weiterer Härteanstieg zu verzeichnen.

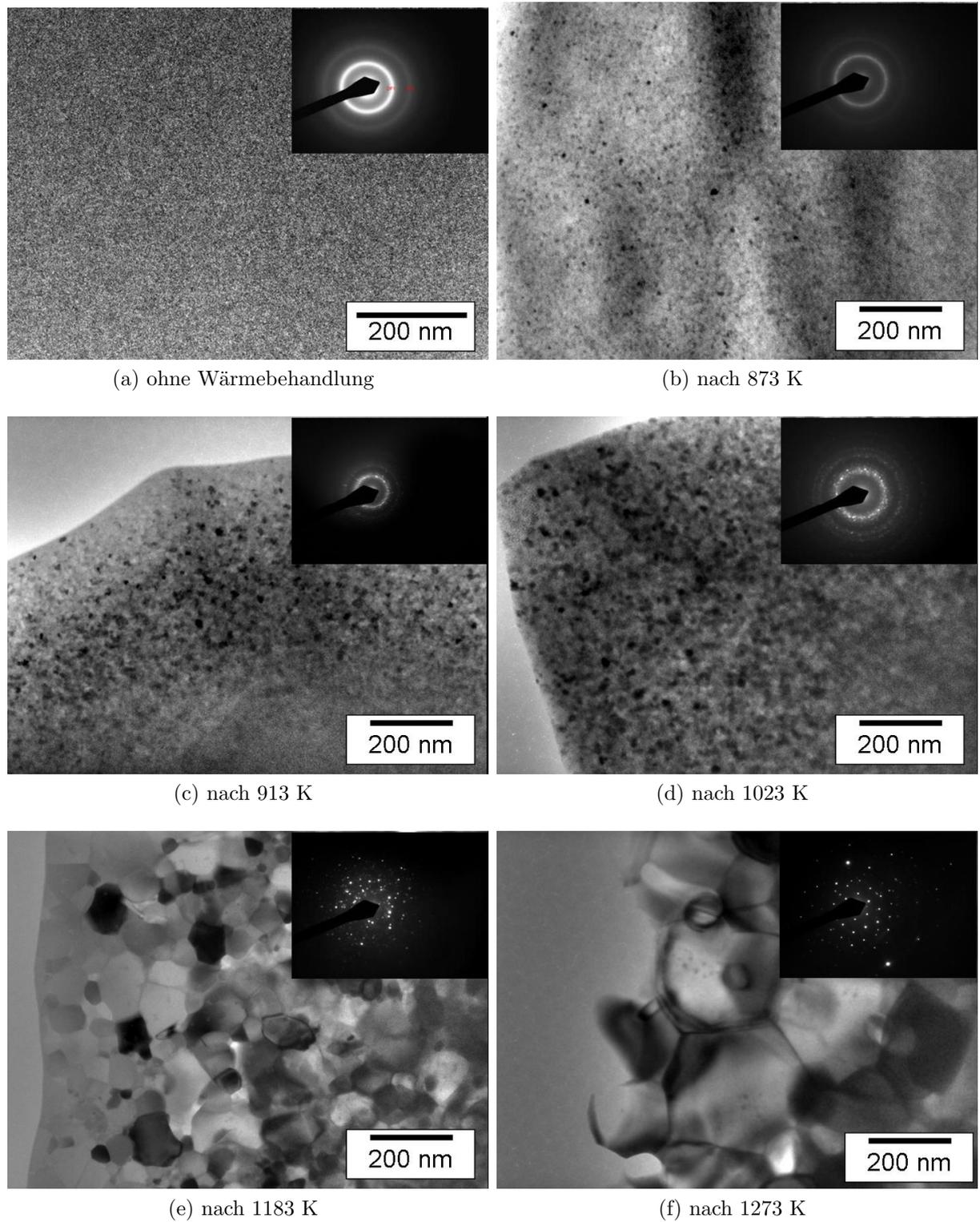


Abb. 5.18: TEM-Aufnahmen der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen

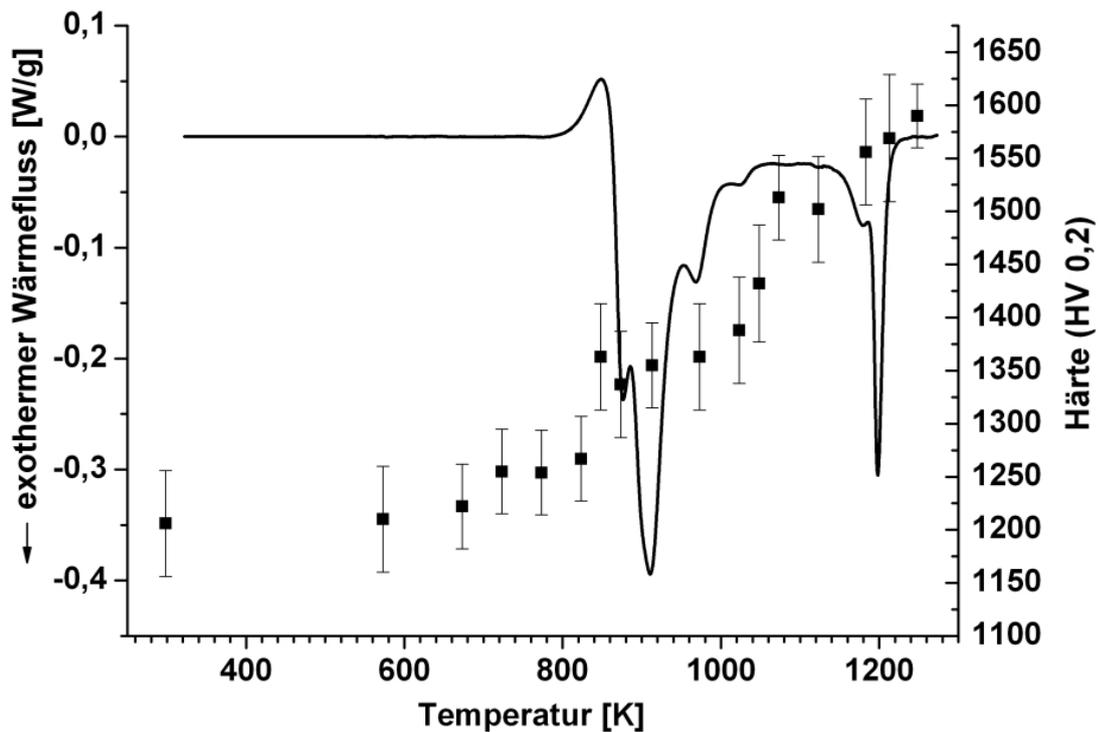


Abb. 5.19: Härteentwicklung der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen

Die mit den wärmebehandelten Druckproben durchgeführten Druckversuche lassen keine eindeutigen Aussagen zur Veränderung der Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung zu. Die Festigkeitswerte streuen je Wärmebehandlungsschritt um mehr als 1500 MPa. Plastisches Verhalten kann in keinem Fall beobachtet werden.

6 Der Einfluss der Elemente Kobalt, Chrom und Molybdän auf die Glasbildungsfähigkeit

Die im Kapitel 5 charakterisierte Legierung ($\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9}$) $_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ besteht aus acht Elementen. Jedes dieser Elemente hat einen verschieden großen Einfluss auf die Bildung der amorphen Phase. Wie in der Einleitung beschrieben, ist es Ziel dieser Arbeit, mittels Legierungsmodifikation und/oder Wärmebehandlung einen Kompositwerkstoff mit einem Gefüge aus amorpher Matrix und kristallinen Phasen herzustellen. Dieses Ziel erfordert ein tieferes Verständnis über die Wirkungsweise der verschiedenen Elemente auf die Glasbildungsfähigkeit.

In diesem Kapitel wird der Einfluss der metallischen Elemente Kobalt, Chrom und Molybdän auf die strukturellen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ untersucht. Die Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ geht aus der weitaus komplexeren Legierung $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ durch Austausch von Kobalt, Chrom und Molybdän mit Eisen hervor. Sie wurde als Ausgangslegierung gewählt, da sie bis heute den höchsten kritischen Gießdurchmesser (16 mm) bei amorphen Eisenbasislegierungen hat [She05b]. Das Element Mangan, welches in der im Kapitel 5 charakterisierten Legierung enthalten ist, soll bei der Untersuchung ausgeschlossen werden, da die Auswirkungen von drei Elementen in einem Legierungssystem mit sieben Elementen schon ausreichend komplex sind.

Die Untersuchungsreihe dieses Kapitels gliedert sich in zwei Abschnitte. Abschnitt 6.1 beschäftigt sich mit der Herleitung der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ aus der binären eutektischen Legierung $\text{Fe}_{82,9}\text{C}_{17,1}$, der ternären eutektischen Legierung $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10,0}\text{B}_{7,5}$ und der Legierung $\text{Fe}_{79,0}\text{C}_{15,0}\text{B}_{6,0}$. Letztere enthält die gleichen Metalloidgehalte wie die Legierung $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Es werden die strukturellen und thermischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung gezeigt. Darauf aufbauend wird im Abschnitt 6.2 die Wirkung verschiedener Kobalt-, Chrom- und Molybdängehalte auf die strukturellen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ untersucht. Dabei wird schrittweise Eisen durch Kobalt, Chrom und Molybdän ersetzt. Die Versuchsreihe endet mit der Legierung $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Die Tabelle 6.1 zeigt die in diesem Kapitel untersuchten Legierungen und das Ergebnis der chemischen Analysen. Die Abwei-

chungen zum Soll-Gehalt liegen innerhalb der herstellungsbedingten Schwankungen ($\leq 0,5$ m%).

Für die Experimente wurden Bänder, Splats und Stäbe hergestellt. Die strukturellen und thermischen Einflüsse wurden an Bändern und Splats bestimmt, da sie auch bei geringen Zusätzen von Kobalt, Chrom und Molybdän schon zur amorphen Phasenbildung neigen. Die Druckfestigkeitsprüfungen wurden an Stäben durchgeführt, die bei einem Gießdurchmesser von 3 mm amorph erstarren.

6.1 Thermische und strukturelle Eigenschaften der Legierungen $\text{Fe}_{82,9}\text{C}_{17,1}$, $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10,0}\text{B}_{7,5}$, $\text{Fe}_{79,0}\text{C}_{15,0}\text{B}_{6,0}$ und $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$

Die Versuchsreihe startet mit der eutektischen Legierung $\text{Fe}_{82,9}\text{C}_{17,1}$ des stabilen Fe-C Phasendiagramms. Abbildung 6.1 zeigt das Röntgendiffraktogramm dieser mittels Meltspinning rascherstarrten Legierung. Laut Röntgendiffraktogramm haben sich die kristallinen Phasen α -Fe und Fe_3C gebildet. Martensit oder eine amorphe Phase ist nicht nachweisbar. Die DSC-Kurve in Abbildung 6.2 stellt die endotherme Umwandlung von α -Fe in γ -Fe bei $T_{u1}=1005$ K und den in drei endotherme Reaktionen aufgespaltenen Schmelzvorgang mit $T_{s1}=1386$ K, $T_{s2}=1406$ K und $T_{s3}=1435$ K dar.

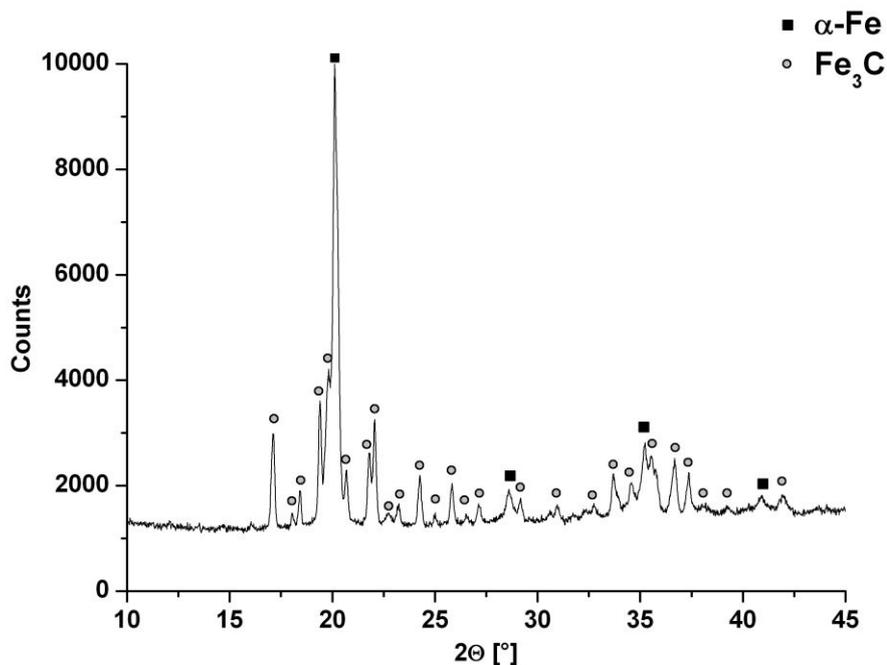


Abb. 6.1: XRD-Diagramm der Legierung $\text{Fe}_{82,9}\text{C}_{17,1}$

Tab. 6.1: Fe-, Co-, Cr- und Mo-Gehalte der untersuchten Legierungen

Legierungsnummer	Fe		Co		Cr		Mo		C		B		Y	
	Soll at. %	Soll m. %	Soll at. %	Soll m. %	Soll at. %	Soll m. %								
V01	82,9	95,8	-	-	-	-	-	-	17,1	4,3	-	-	-	-
V02	82,5	95,8	-	-	-	-	-	-	10,0	2,5	7,5	1,7	1,7	-
V03	79,0	94,7	-	-	-	-	-	-	15,0	3,9	6,0	1,4	1,2	-
V04	77,0	91,1	-	-	-	-	-	-	15,0	3,8	6,0	1,4	1,3	3,8
V05	62,0	73,8	14,0	17,3	-	-	-	-	15,0	3,8	6,0	1,4	1,4	3,6
V06	62,0	74,2	-	-	15,0	16,7	-	-	15,0	3,9	6,0	1,4	1,3	3,9
V07	63,0	66,6	-	-	-	-	14,0	25,4	15,0	3,4	6,0	1,2	1,3	3,2
V08	48,0	51,3	-	-	15,0	14,8	14,0	25,7	15,0	3,5	6,0	1,2	1,2	3,1
V09	47,0	55,7	15,0	18,8	15,0	16,6	-	-	15,0	3,8	6,0	1,4	1,3	3,5
V10	48,0	50,3	15,0	16,6	-	-	14,0	25,2	15,0	3,4	6,0	1,2	1,2	3,0
V11	56,0	58,9	7,0	7,8	-	-	14,0	25,3	15,0	3,4	6,0	1,2	1,3	3,3
V12	41,0	43,6	7,0	7,9	15,0	14,9	14,0	25,6	15,0	3,4	6,0	1,2	1,1	3,4

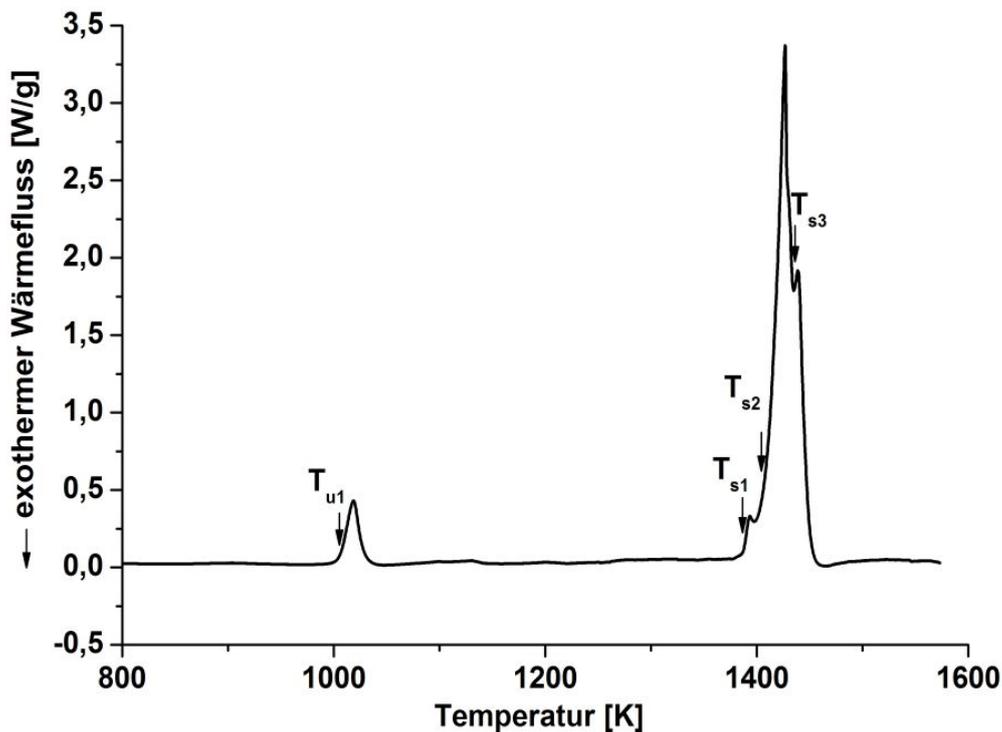


Abb. 6.2: DSC-Kurve der Bandprobe der Legierung $\text{Fe}_{82,9}\text{C}_{17,1}$ ($T_{u1}=1005\text{ K}$, $T_{s1}=1386\text{ K}$, $T_{s2}=1406\text{ K}$, $T_{s3}=1435\text{ K}$)

Die α - γ -Fe-Umwandlungstemperatur T_{u1} liegt mit 1005 K genau zwischen den Umwandlungstemperaturen des stabilen (1013 K) und metastabilen (1000 K) Eisen-Kohlenstoff-Phasendiagramms (Abb. 6.3, [Bak92]). Die Solidustemperatur $T_{s1}=1386\text{ K}$ ist wesentlich niedriger als aus dem Phasendiagramm zu erwarten wäre. Dort beträgt die Solidustemperatur für das stabile Fe-C System 1426 K und für das metastabile Fe- Fe_3C System 1420 K . Die Hauptschmelzreaktion, bei der es sich wahrscheinlich um das Aufschmelzen des Eutektikums handelt, beginnt bei $T_{s2}=1406\text{ K}$. Aber auch diese Temperatur ist lt. Phasendiagramm für die eutektische Schmelztemperatur noch zu niedrig. Seidel *et al.* beschreibt am Beispiel der eutektoiden Umwandlung im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, dass es durch Raschabkühlung zur Aufspaltung der eutektoiden Umwandlungsreaktion und zur Erniedrigung der Umwandlungstemperatur kommt [Sei93]. Genau dieses Phänomen ist hier bei der eutektischen Umwandlung zu beobachten. Wird die Probe ein zweites mal in der DSC-Anlage aufgeheizt reduziert sich die Aufspaltung auf zwei Schmelzpeaks und die Solidustemperatur der Hauptschmelzreaktion T_{s2} erhöht sich auf 1416 K was nahe der zu erwartenden eutektischen Schmelztemperatur von 1420 K im metastabilen Fe- Fe_3C -Phasendiagramm liegt (Abb. 6.4). Die α - γ -Fe-Umwandlungstemperatur T_{u1} erhöht sich während des zweiten Aufheizvorgangs von 1005 K auf 1008 K und nähert sich damit der Umwandlungstemperatur des stabilen Fe-C-Systems.

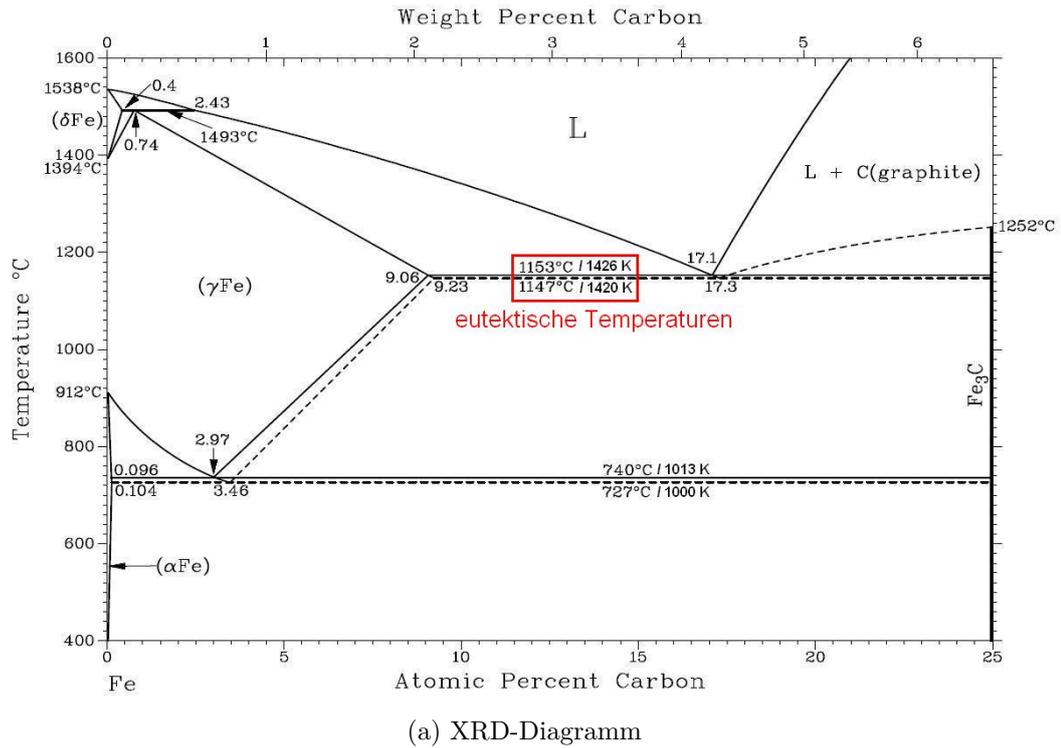


Abb. 6.3: Stabiles Fe-C und metastabiles Fe-Fe₃C Phasendiagramm [Bak92]

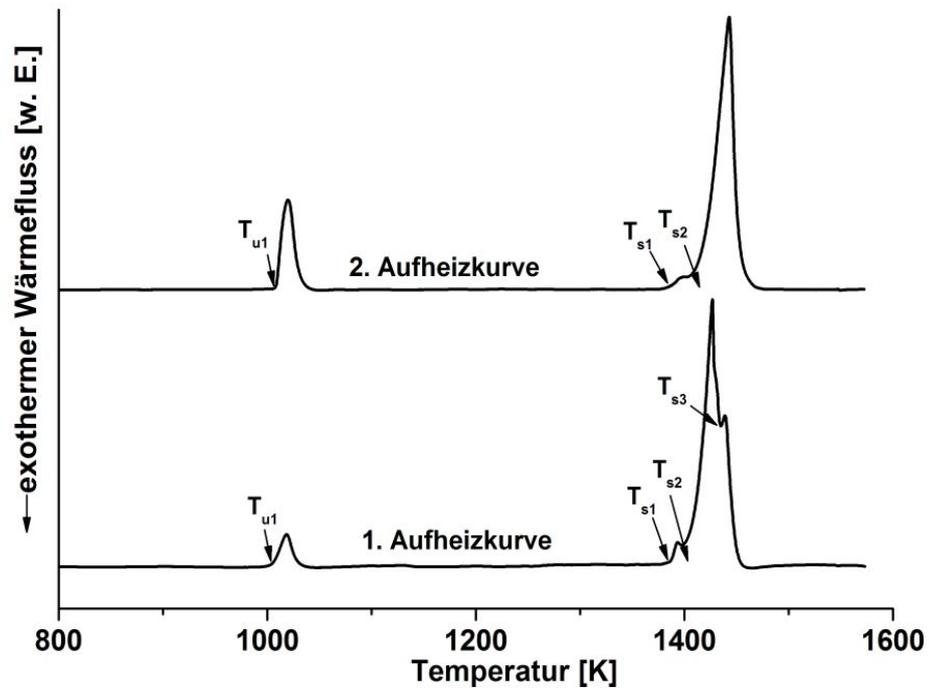


Abb. 6.4: Erste und zweite Aufheizkurve der rascherstarteten eutektischen Legierung Fe_{82,9}C_{17,1} (1. Aufheizkurve: T_{u1}=1005 K, T_{s1}=1386 K, T_{s2}=1406 K, T_{s3}=1435 K 2. Aufheizkurve: T_{u1}=1008 K, T_{s1}=1386 K, T_{s2}=1416 K)

Im nächsten Schritt der Versuchsreihe wurde die Legierung $\text{Fe}_{82,9}\text{C}_{17,1}$ mit Bor modifiziert. Zuerst auf die niedrigstschmelzende eutektische Zusammensetzung $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10,0}\text{B}_{7,5}$ (es gibt mehrere Eutektika im Fe-C-B Phasendiagramm, [Sta63a]) und dann auf $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6$. Letztere enthält die gleichen Metalloidgehalte wie die Endlegierung $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Abbildung 6.5 zeigt die DSC-Kurven beider Legierungen. Sie unterscheiden sich im Schmelzverhalten und beim α - γ -Fe-Phasenübergang. Die eutektische Legierung $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$ zeigt eine endotherme Schmelzreaktion mit einer kleinen Schulter ($T_{s1}=1395$ K, im thermodynamischen Gleichgewicht $T_{s1}=1402$ K) und einen α - γ -Fe-Phasenübergang wohingegen die nichteutektische Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ drei deutlich voneinander unterscheidbare Schmelzpeaks ($T_{s1}=1388$ K, $T_{s2}=1400$ K und $T_{s3}=1436$ K) und keinen α - γ -Fe-Phasenübergang aufweist.

Die Röntgenmessungen an den rascherstarrten Proben (Abb. 6.6) bestätigen, dass sich trotz Rascherstarrung keine amorphe Phase gebildet hat. Die Proben sind vollständig kristallin. Die eutektische Legierung $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$ enthält verschiedene Eisenkarbide/-boride und α -Fe (Abb. 6.6), wohingegen in der Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ nur Eisenkarbide/-boride nachweisbar sind. Das Fehlen der Niedertemperaturphase α -Fe in der Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ ist anhand des ternären Fe-C-B Phasendiagramms zu erklären. Es ist zu berücksichtigen, dass das Phasendiagramm den Gleichgewichtszustand darstellt und deshalb nicht direkt eine Erklärung für die Phasenbildung liefern kann. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass eine rasche Erstarrung der Legierung Umwandlungsprozesse, die bei niedrigen Temperaturen stattfinden sollten, verhindert und den Zustand bei hohen Temperaturen einfriert. Abbildung 6.7 zeigt die Schmelzflächenprojektion der eisenreichen Ecke des Fe-C-B-Phasendiagramms [Sta63a]. Die einzelnen Phasenfelder sind mit der Phase gekennzeichnet, die als Erstes erstarrt. Die τ -Phase ist eine kongruent schmelzende Phase vom Typ D8_4 und hat die Zusammensetzung $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$.

Im Gleichgewichtsfall erstarrt die eutektische Legierung $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$ als erstes zu γ -Fe und τ -Phase. Bei weiterer Abkühlung bis Raumtemperatur bilden sich in mehreren Teilschritten aus γ -Phase und τ -Phase die Phasen $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$, Fe_2B und α -Fe. In der nichteutektischen Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ entsteht aus der Schmelze zuerst $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$. Der Mengenanteil ist gering, da sich die Zusammensetzung nahe des Erstarrungspunktes e1 (im Gleichgewicht $e1=1418$ K) befindet (Abb. 6.7). Die Restschmelze erstarrt bei e1 zu γ -Fe, τ -Phase und $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$. Diese Phasen wandeln wie bei der eutektischen Legierung bis zum Erreichen der Raumtemperatur ebenfalls in $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$, Fe_2B und α -Fe um.

Abbildung 6.8 zeigt isotherme Schnitte des Fe-C-B Phasendiagramms bei 1173 K (a) und 973 K (b). Daraus geht hervor, dass sich die eutektische Legierung $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$ bei 1173 K im γ - τ Phasengebiet und bei 973 K im α - τ Phasengebiet befindet. Die nichteutektische Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ erstarrt hingegen bis 973 K hauptsächlich zu τ -Phase und $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$. Erst ab ca. 873 K kann die τ -Phase in α -Fe und die Phasen Fe_2B und $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ umwandeln [Rag92].

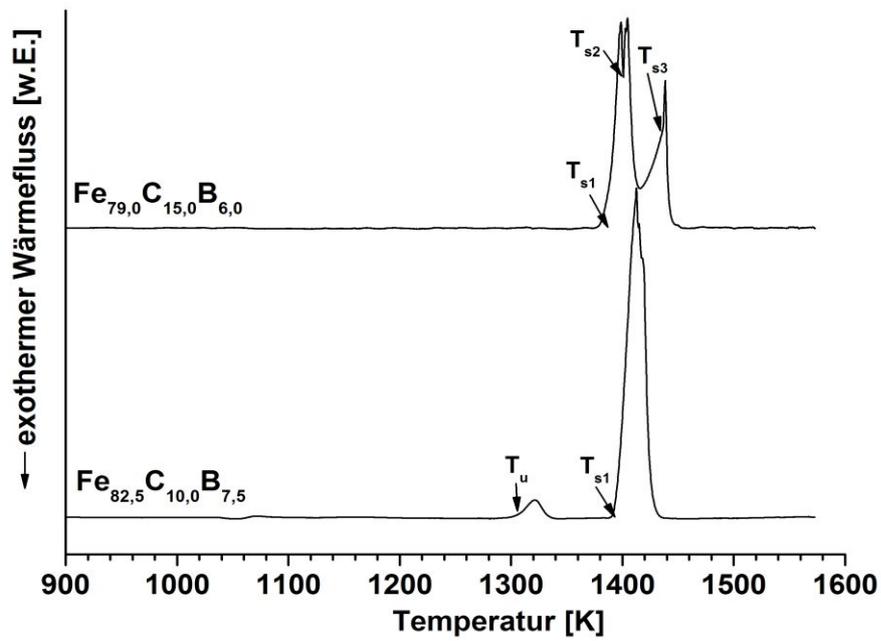


Abb. 6.5: DSC-Kurven der Legierungen $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$ und $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ nach der Rascherstarrung ($\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$: $T_u=1305\text{ K}$, $T_{s1}=1395\text{ K}$; $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$: $T_{s1}=1388\text{ K}$, $T_{s2}=1400\text{ K}$, $T_{s3}=1436\text{ K}$)

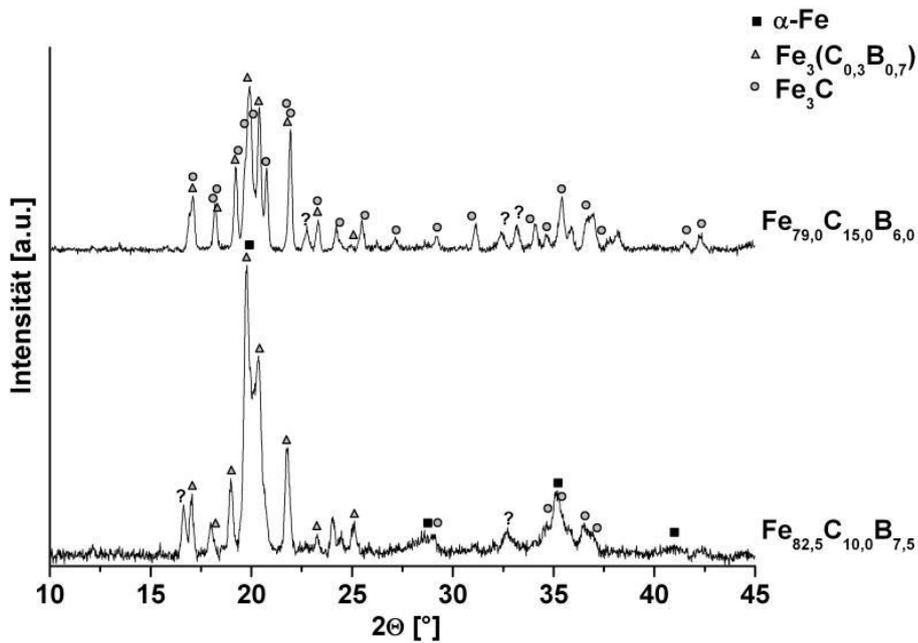


Abb. 6.6: Röntgendiffraktogramme der Legierungen $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$ und $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ nach der Rascherstarrung

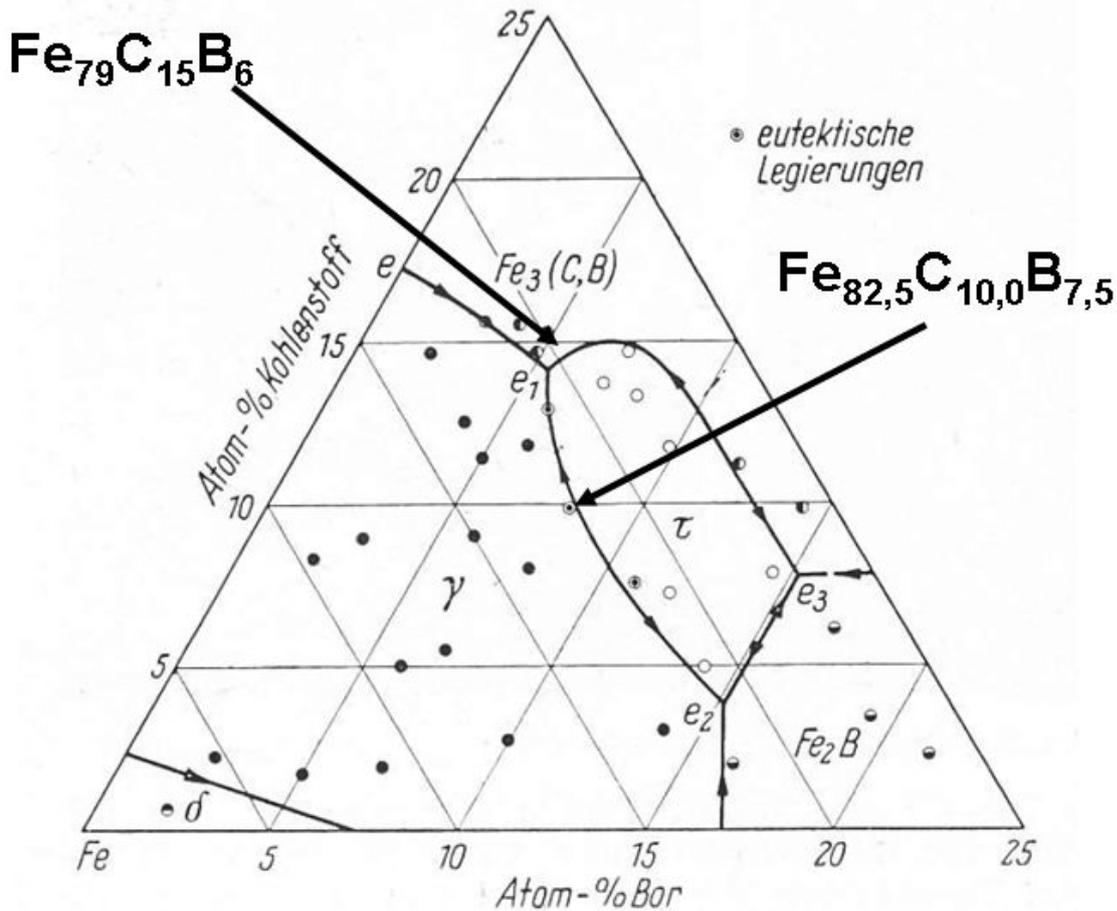


Abb. 6.7: Schmelzflächenprojektion des Fe-C-B Phasendiagramms [Sta63a]

Die verstärkte Karbidbildung in der Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ korreliert mit den DSC- und XRD-Messungen (Abb. 6.5-6.6) aus denen hervorgeht, dass die Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ keine α -Fe-Phase gebildet hat und keinen α - γ -Fe-Phasenübergang zeigt. Das bedeutet, dass die Veränderung der eutektischen Zusammensetzung hin zur Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ die α -Fe und γ -Fe-Phasenbildung unterdrückt und die Karbid-/Boridbildung begünstigt. Da die entstehenden Karbide/Boride $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ und Fe_3C kristallographisch wesentlich komplexer als α - und γ -Fe sind, ist deren Bildung thermodynamisch gesehen schwieriger, was sich günstig auf die Bildung einer amorphen Phase auswirkt (Tab. 6.2) [Wan04, Ino04b, Ima00].

Tab. 6.2: Strukturdaten von $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, Fe_3C , α -Fe und γ -Fe

Phase	Gitterart	Gitterkonstanten [Å]	Atome pro Elementarzelle
$\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$	kubisch flächenzentriert	$a > 10$	96
Fe_3C	orthorhombisch	$a=4,51, b=5,08, c=6,73$	16
α -Fe	kubisch raumzentriert	$a=2,86$	2
γ -Fe	kubisch flächenzentriert	$a=2,93$	4

Aus den Arbeiten von Wang *et al.* ist der positive Einfluss von Lanthaniden und Yttrium auf die Glasbildungsfähigkeit von eisenbasierten amorphen Legierungen bekannt [Wan07]. Deshalb wurden in der Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ als nächstes 2 at.% Eisen durch Yttrium ausgetauscht. Höhere Yttriumgehalte bewirken die Bildung von Fe_2Y , wohingegen geringere Gehalte die Glasbildungsfähigkeit weniger unterstützen. Die DSC-Kurve der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ zeigt nun erstmals eine exotherme Reaktion bei $T_{x1}=768\text{ K}$, die im Zusammenhang mit dem Röntgendiffraktogramm als Kristallisation der amorphen Phase gedeutet wird (Abb. 6.9-6.10). Die Solidustemperatur T_s hat sich gegenüber der Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ kaum geändert. Sie beträgt 1390 K im Vergleich zu 1388 K ohne Yttrium. Es ist jedoch zu beobachten, dass die Modifizierung mit Yttrium wieder zu einer eutektischen Zusammensetzung der Legierung führt. Die Aufspaltung des Schmelzpeaks, wie er noch bei der Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ zu beobachten war (Abb. 6.5), ist verschwunden. Die Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ zeigt nur eine schmale endotherme Schmelzreaktion, wie sie für eutektische Schmelzreaktionen typisch ist. Die Verschiebung der Zusammensetzung in Richtung Eutektikum durch Yttrium wurde auch schon von Lu *et al.* beobachtet [Lu03b]. Die vorliegende Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ist Ausgangspunkt für die Untersuchungen im folgenden Abschnitt 6.2.

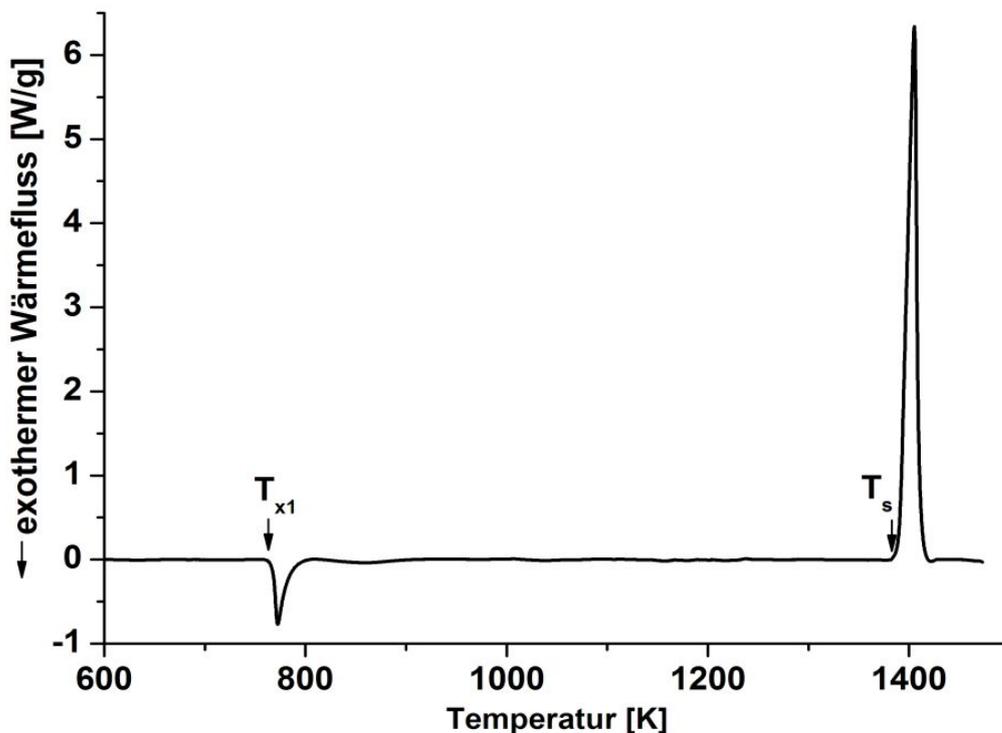


Abb. 6.9: DSC-Kurve ($T_{x1}=768\text{ K}$, $T_s=1390\text{ K}$) der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach der Rascherstarrung

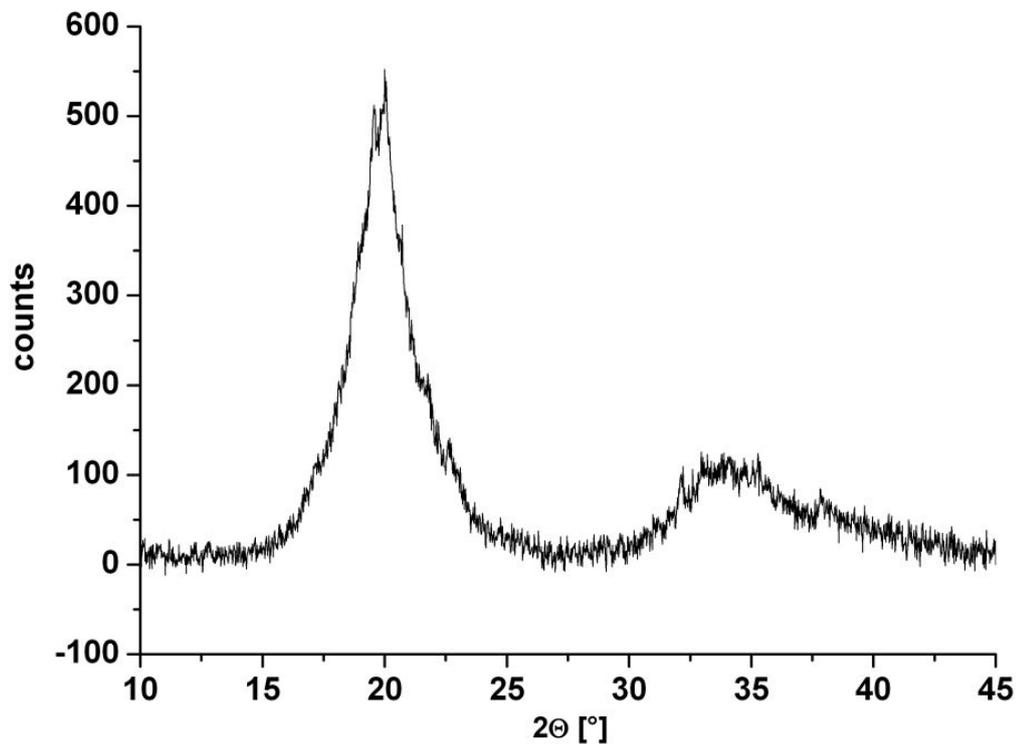


Abb. 6.10: XRD-Diagramm der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach der Rascherstarrung

6.2 Der Einfluss der Legierungselemente Kobalt, Chrom und Molybdän auf die thermischen, strukturellen und mechanischen Eigenschaften der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$

Die Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ hat gezeigt, dass Yttrium sehr wirkungsvoll die Glasbildungsfähigkeit der $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ Legierung erhöht. Jedoch ist kein Glasübergangsbereich vorhanden und T_{x1} liegt mit 768 K im Vergleich zur Ziellegierung $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ($T_{x1}=897\text{ K}$) noch relativ niedrig, was auf einen geringen und thermisch instabilen amorphen Phasenanteil schließen lässt. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie Kobalt, Chrom und Molybdän die Glasbildungsfähigkeit der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ weiter verbessern können und wie diese Elemente das thermische Verhalten und die Kristallisationseigenschaften beeinflussen. Dazu wurden zuerst drei Legierungen auf Basis von $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ hergestellt. In der ersten Legierung wurde 14 at.% Kobalt, in der zweiten 15 at.% Chrom und in der dritten 14 at.% Molybdän anstelle von Eisen hinzulegiert. Die gewählten Austauschmengen (14-15 at.%) orientieren sich am Chrom- und Molybdängehalt der Zielle-

gierung $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Im Anschluss sind drei weitere Legierungen hergestellt worden, die die Elemente Kobalt, Chrom und Molybdän in Kombination enthalten. Tabelle 6.3 zeigt die Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen in at. %.

Tab. 6.3: Modifikationen der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ mit Kobalt, Chrom und Molybdän [at.%]

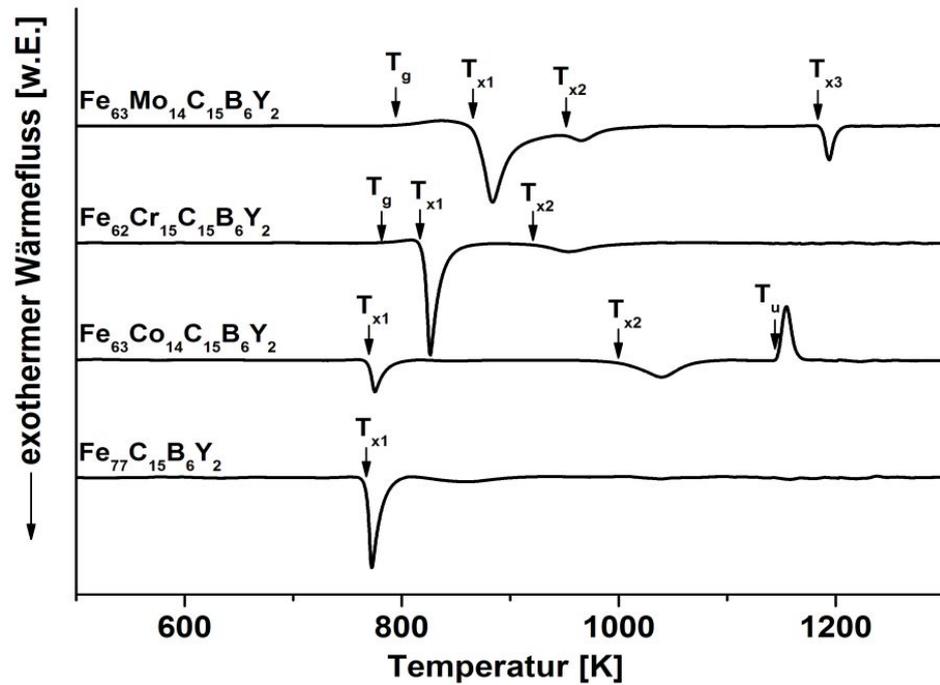
Legierung	Fe	Co	Cr	Mo	C	B	Y
V04	77,0	-	-	-	15,0	6,0	2,0
V05	63,0	14,0	-	-	15,0	6,0	2,0
V06	62,0	-	15,0	-	15,0	6,0	2,0
V07	63,0	-	-	14,0	15,0	6,0	2,0
V08	48,0	-	15,0	14,0	15,0	6,0	2,0
V09	47,0	15,0	15,0	-	15,0	6,0	2,0
V10	48,0	15,0	-	14,0	15,0	6,0	2,0
V11	56,0	7,0	-	14,0	15,0	6,0	2,0
V12	41,0	7,0	15,0	14,0	15,0	6,0	2,0

6.2.1 Thermische Eigenschaften

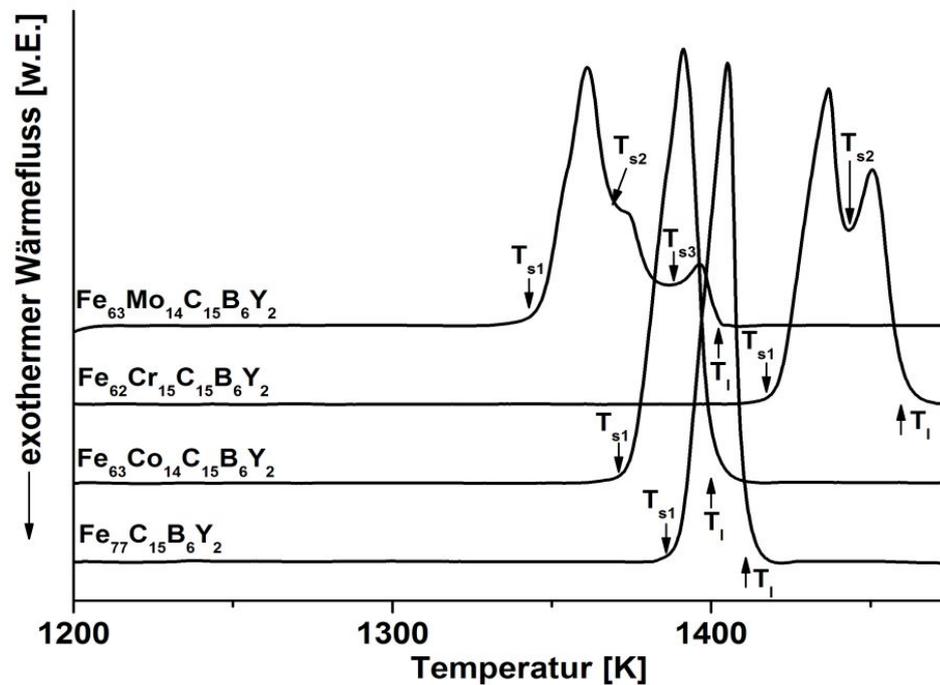
Als erstes wurde der Einfluss der Elemente Kobalt, Chrom und Molybdän auf die Glasübergangstemperatur T_g , die Kristallisationstemperaturen T_x , die Solidustemperaturen T_s und die Liquidustemperatur T_l untersucht. Die DSC-Kurven der Legierungen $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Teilbild 6.11 a zeigt das Glasübergangs- und Kristallisationsverhalten und Teilbild 6.11 b das Schmelzverhalten. Tabelle 6.4 gibt die in Abbildung 6.11 durch Pfeile markierten Temperaturen an. Die bei den markierten Kristallisationstemperaturen T_{x1} - T_{x4} entstehenden Phasen werden in Abschnitt 6.2.2 diskutiert.

Tab. 6.4: Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperaturen T_{x1} - T_{x3} , Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT_x , α - γ -Fe Umwandlungstemperatur T_u , Solidustemperaturen T_{s1} - T_{s3} , Liquidustemperatur T_l , reduzierte Glasübergangstemperatur T_{rg} und γ -Parameter der Legierungen (V04) $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, (V05) $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, (V06) $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und (V07) $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach der Rascherstarrung mittels Meltspinning (in K)

Legierung	T_g	T_{x1}	T_{x2}	T_{x3}	ΔT_x	T_u	T_{s1}	T_{s2}	T_{s3}	T_l	T_{rg}	γ
V04	-	768	-	-	-	-	1390	-	-	1410	-	-
V05	-	769	999	-	-	1146	1374	-	-	1400	-	-
V06	781	815	921	-	34	-	1417	1443	-	1460	0,535	0,364
V07	795	866	952	1183	71	-	1330	1368	1388	1402	0,567	0,394



(a) Glasübergangs- und Kristallisationsverhalten



(b) Schmelzverhalten

Abb. 6.11: DSC-Aufheizkurven der Legierungen $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach der Rascherstarrung mittels Meltspinning

Der Austausch von 14 at.% Eisen durch Kobalt ($\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$) hat nahezu keinen Einfluss auf die Kristallisationstemperatur T_{x1} . Sie steigt von 768 K auf 769 K. Kobalt bewirkt jedoch im Vergleich zur Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ eine zweite exotherme Reaktion bei $T_{x2}=999$ K. Weiterhin ist bei $T_u=1146$ K eine endotherme Reaktion zu beobachten. Die Solidustemperatur T_{s1} und die Liquidustemperatur T_l betragen 1374 K bzw. 1400 K.

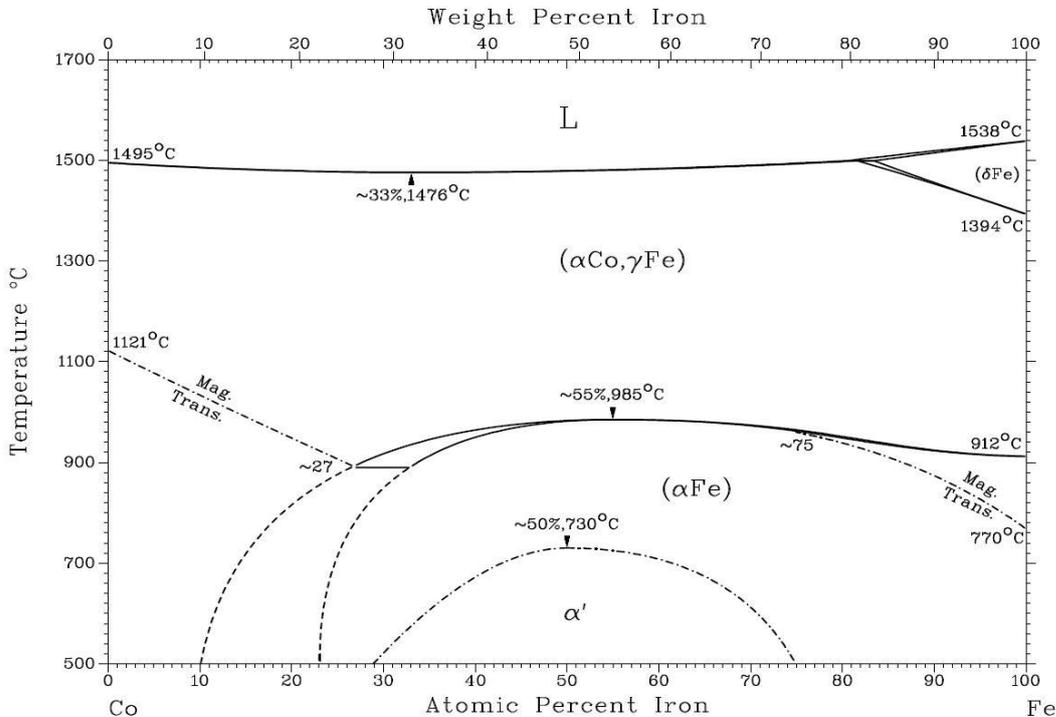


Abb. 6.12: Phasendiagramm Fe-Co [Bak92]

Laut Fe-Co-Phasendiagramm (Abb. 6.12) stabilisiert Kobalt die γ -Fe Phase, d.h. die Hochtemperaturphase des Eisens. Deshalb ist bei $T_u=1146$ K ein α - γ -Fe-Phasenübergang beobachtbar. Die Stabilisierung der Hochtemperaturphase γ -Fe beeinflusst die Bildung der amorphen Phase negativ, da genau diese Hochtemperaturphase nach der Erstarrung bevorzugt als Primärphase gebildet wird [Li07a]. Die Destabilisierung der amorphen Phasenbildung ist qualitativ daran erkennbar, dass Teile des Bandes dieser Legierung bereits im Ausgangszustand kristallin sind.

Positiv für die Glasbildungsfähigkeit dieser Legierung sind die Absenkung der Solidustemperatur T_{s1} und der Liquidustemperatur T_l durch Kobalt zu werten (Tab. 6.4). Die Verringerung von T_l erhöht den γ -Parameter und die reduzierte Glasübergangstemperatur T_{rg} (Abschnitt 2.3). Die Steigerung beider empirischer Indikatoren kann die Glasbildungsfähigkeit verbessern. Die kaum veränderte Kristallisationstemperatur ist mit der atomaren Ähnlichkeit von Kobalt und Eisen begründbar. Beide sind sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase zu 100 % mischbar, bilden keine intermetallischen Phasen und die Schmelztemperaturen liegen nur 43 K voneinander entfernt ($T_{s-Co}=1768$ K; $T_{s-Fe}=1811$ K).

Die gute Mischbarkeit in der flüssigen Phase wirkt vorteilhaft auf die Glasbildungseigenschaft, da die Schmelze dann weniger zur Clusterbildung neigt. Die gute Mischbarkeit in der festen Phase (erkennbar am Fehlen intermetallischer Phasen) wirkt hingegen nachteilig, da keine Entmischung zur kristallinen Phasenbildung notwendig ist und diese demzufolge aus kinetischer Sicht leichter möglich ist.

Die Modifizierung der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ mit 15 at.% Chrom führt erstmals zur Ausbildung eines Glasübergangsbereichs $\Delta T_x=34\text{ K}$ mit $T_g=781\text{ K}$ und $T_{x1}=815\text{ K}$. Bei $T_{x2}=921\text{ K}$ tritt eine weitere exotherme Reaktion auf. Eine α - γ -Umwandlung, wie bei der Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ist nicht zu beobachten. Die Solidustemperatur und Liquidustemperatur steigt im Vergleich zur Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ um 27 K bzw. 50 K (Abb. 6.11 b).

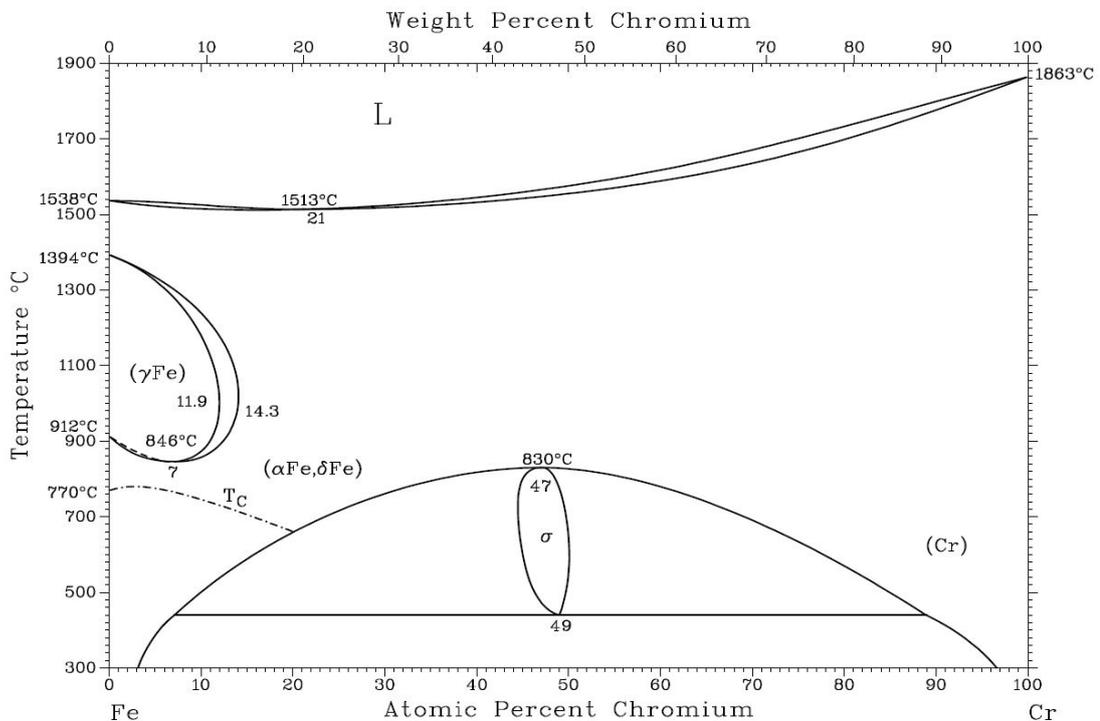


Abb. 6.13: Phasendiagramm Fe-Cr [Bak92]

Wie auf der eisenreiche Seite des Fe-Cr-Phasendiagramms zu erkennen, verkleinert Chrom im Gegensatz zu Kobalt das γ -Fe-Phasengebiet, d.h. es stabilisiert die α -Fe Phase (Tief-temperaturphase) des Eisens (Abb. 6.13). Die thermodynamische Unterstützung der Tief-temperaturphase begünstigt nach Löffler *et al.* die Bildung der amorphen Phase aus der Schmelze [Mas07]. Außerdem ist der Bindungscharakter von Chrom im Vergleich zu Kobalt und Molybdän weniger metallisch und mehr kovalent [Don80]. Das heißt, die Elektronen des Chroms sind im Elektronengas mehr lokalisiert, was sich in einer höheren Bindungsstärke und höherem spezifischen elektrischen Widerstand ρ äußert ($\rho_{\text{Co}}=6,24\text{ }\mu\text{Ohmcm}$, $\rho_{\text{Mo}}=5,00\text{ }\mu\text{Ohmcm}$, $\rho_{\text{Cr}}=13,00\text{ }\mu\text{Ohmcm}$, [Gre90]). Die verstärkte Bindung zu den Nachba-

ratomen führt zur Erhöhung der Kristallisationstemperatur und Liquidustemperatur im Vergleich zur Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ (Abb. 6.11).

Die Modifikation der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ mit 14 at.% Mo bringt eine weitere Verbesserung der thermischen Stabilität der Glasphase gegenüber der mit Chrom modifizierten Legierung. Die Glasübergangstemperatur T_g und die Kristallisationstemperatur T_{x1} steigen auf 795 K bzw. 866 K. Damit verbunden ist eine Verbreiterung des Bereichs der unterkühlten Schmelze ΔT_x auf 71 K. Die Liquidustemperatur ist mit 1402 K niedriger als bei der Basislegierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ($T_l=1410\text{K}$), was im Zusammenhang mit der gesteigerten Glasübergangstemperatur zu einer Erhöhung von T_{rg} und damit zu einer verbesserten Glasbildungsfähigkeit führt. Im Vergleich zu den vorhergehenden Kobalt- und Chrommodifikationen tritt erstmals ein 3. Kristallisationsschritt T_{x3} in Erscheinung.

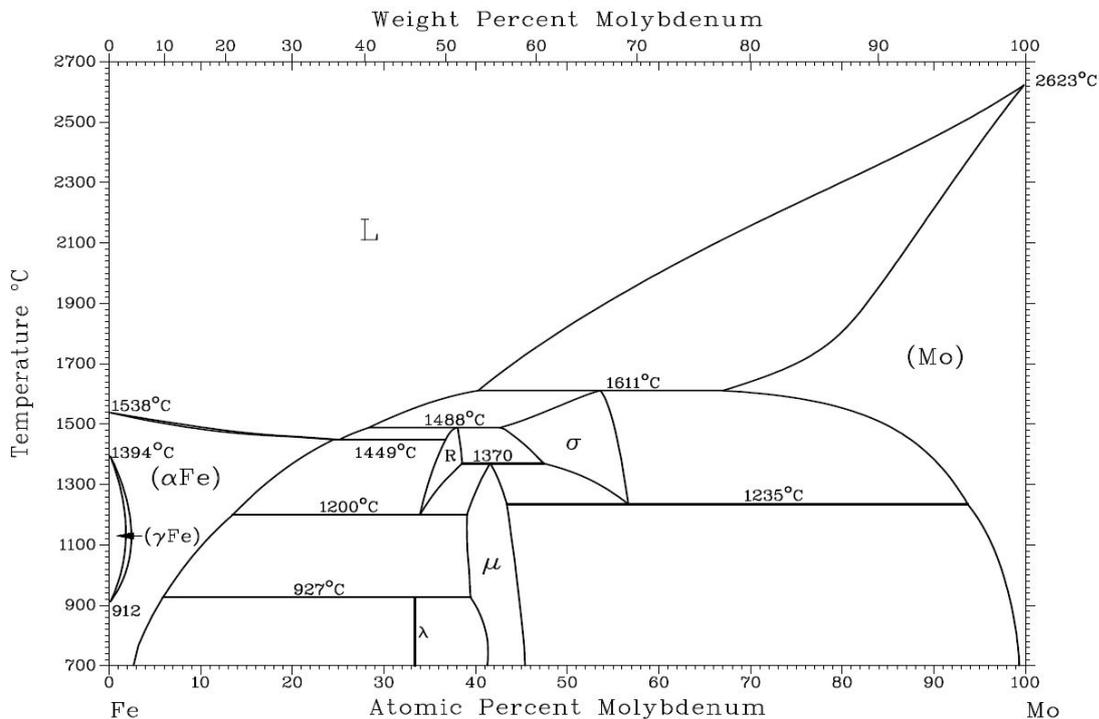


Abb. 6.14: Phasendiagramm Fe-Mo [Bak92]

Molybdän ist wie Chrom ebenfalls ein α -Fe-Stabilisator, was sich, wie bereits für Chrom beschrieben, positiv auf die Glasbildungsfähigkeit auswirkt (Abb. 6.14). Chrom hat jedoch den Nachteil, dass es die Liquidustemperatur stark erhöht. Diesen Nachteil hat Molybdän nicht. Im Vergleich zur Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ sinken sowohl die Solidustemperatur T_{s1} als auch die Liquidustemperatur T_l . Beide Faktoren, d.h. die starke Stabilisierung der α -Fe-Phase und die niedrige Liquidustemperatur bewirken eine wesentliche Erhöhung der Glasbildungsfähigkeit, was dazu führt, dass diese Legierung auch als Stab mit 3 mm Durchmesser amorph hergestellt werden kann. Abbildung 6.15 zeigt das dazugehörige Röntgendiffraktogramm.

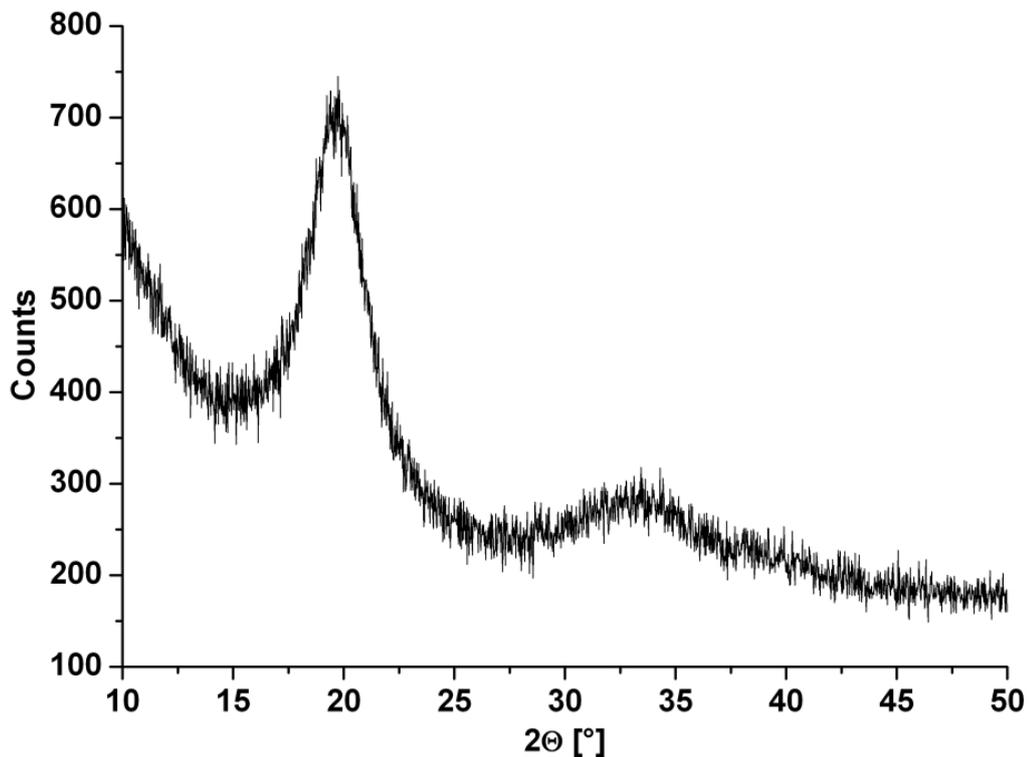
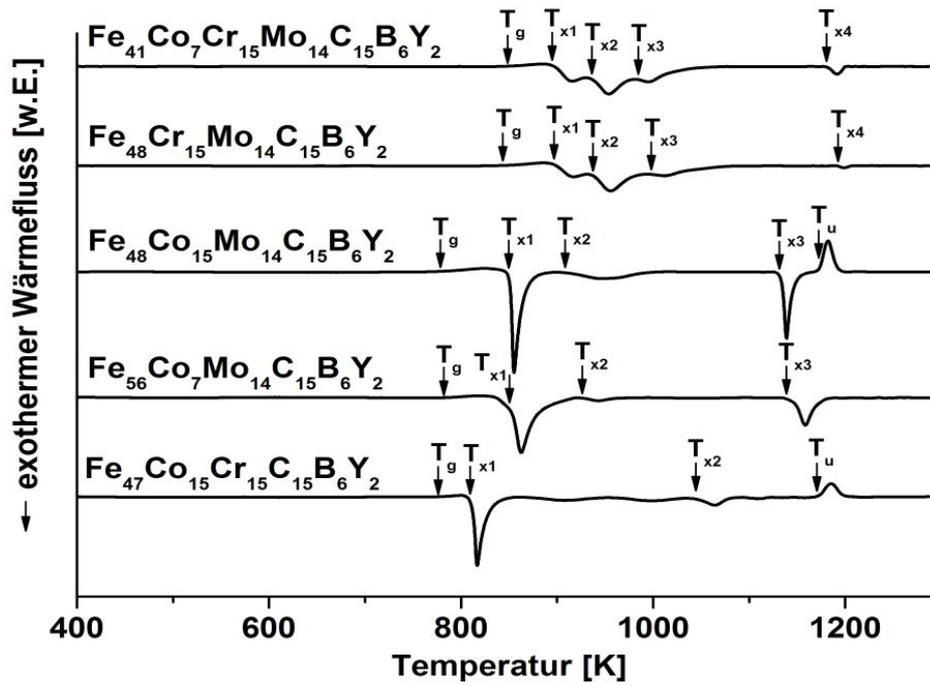


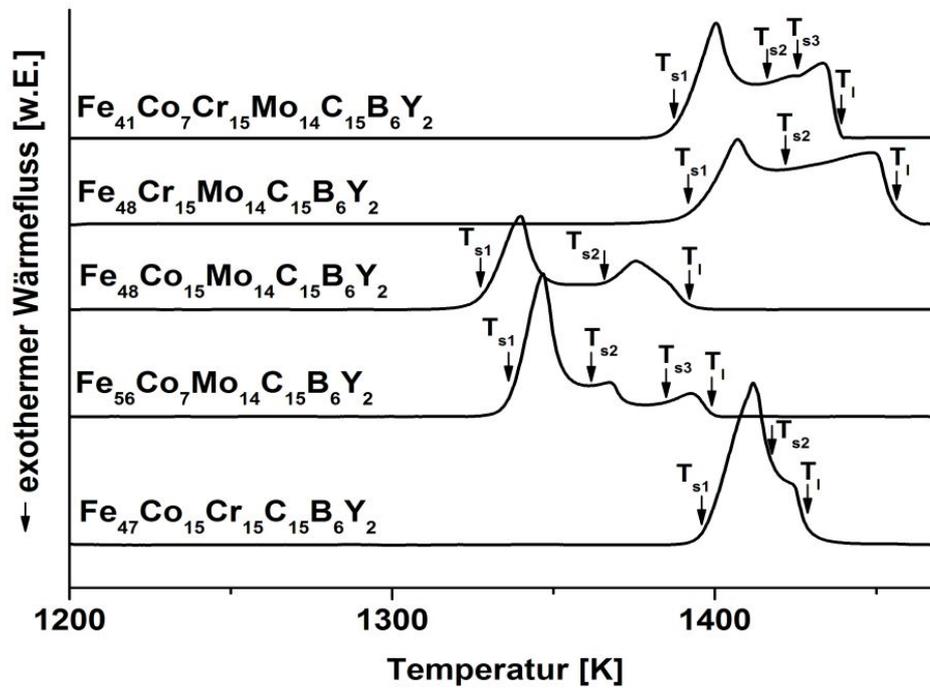
Abb. 6.15: Röntgendiffraktogramm eines Stabquerschliffs mit 3 mm Durchmesser der Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$

Da nun festgestellt wurde, wie sich die Elemente Kobalt, Chrom und Molybdän jeweils einzeln auf die glasbildenden und thermischen Eigenschaften der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ auswirken, stellt sich die Frage, wie diese Elemente in Kombination wirken. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich deshalb mit drei weiteren Legierungen. Sie entstehen aus der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ durch Austausch von Eisen mit $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}$, $\text{Co}_7\text{Mo}_{14}$, $\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}$, $\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}$ und $\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}$. Abbildung 6.16 stellt die DSC Kurven dieser Legierungen dar. Tabelle 6.5 fasst die in den DSC-Kurven mit Pfeilen gekennzeichneten Temperaturen dieser Legierungen und der vorhergehenden drei Legierungen zusammen.

Als erstes wurde der Einfluss von Kobalt auf die kobaltfreien Legierungen $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ untersucht. In beiden Fällen bewirkt das Zulegieren von 15 at.% Kobalt anstelle von Eisen eine Absenkung von T_g , T_{x1} , T_{s1} und T_1 . In der Legierung $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ sinkt T_g um 5 K, T_{x1} um 6 K, T_{s1} um 21 K und T_1 um 31 K gegenüber $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Die Temperaturniedrigungen für die Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ betragen für $T_g=-16$ K, $T_{x1}=-16$ K, $T_{s1}=-3$ K und $T_1=-10$ K gegenüber $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Das heißt, Kobalt senkt in Kombination mit Chrom kaum T_g und T_{x1} aber sehr stark T_{s1} und T_1 . In Kombination mit Molybdän senkt Kobalt sehr stark T_g und T_{x1} . Die Solidus- und Liquidustemperatur werden weniger stark erniedrigt.



(a) Glasübergangs- und Kristallisationsverhalten



(b) Schmelzverhalten

Abb. 6.16: DSC-Aufheizkurven der Legierungen $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach der Rascherstarrung mittels Meltspinning

Tab. 6.5: Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperaturen T_{x1} - T_{x6} , Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT_x , α - γ -Fe Umwandlungstemperatur T_u , Solidustemperaturen T_{s1} - T_{s3} , Liquidustemperatur T_l , reduzierte Glasübergangstemperatur T_{rg} und γ -Parameter der Legierungen $Fe_{77}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{63}Co_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{62}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{47}Co_{15}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_7Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ und $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ in K

Legierung	T_g	T_{x1}	T_{x2}	T_{x3}	T_{x4}	ΔT_x	T_u	T_{s1}	T_{s2}	T_{s3}	T_l	T_{rg}	γ
$Fe_{77}C_{15}B_6Y_2$	-	768	-	-	-	-	-	1390	-	-	1410	-	-
$Fe_{63}Co_{14}C_{15}B_6Y_2$	-	769	999	-	-	-	1146	1374	-	-	1400	-	-
$Fe_{62}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$	781	815	921	-	-	34	-	1417	1443	-	1460	0,535	0,364
$Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	795	866	952	1183	-	71	-	1330	1368	1388	1402	0,567	0,394
$Fe_{47}Co_{15}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$	776	809	1044	-	-	33	1171	1396	1417	-	1429	0,543	0,367
$Fe_{56}Co_7Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	781	851	926	1138	-	70	-	1336	1362	1384	1399	0,558	0,390
$Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	779	850	908	1131	-	71	1173	1327	1366	-	1392	0,560	0,392
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	844	897	937	998	1192	53	-	1392	1422	-	1456	0,580	0,390
$Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	848	895	936	984	1181	47	-	1387	1416	1426	1439	0,589	0,391

Im nächsten Schritt wurde die Wirkung von Chrom auf die chromfreien Legierungen $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ betrachtet. Dabei wurde herausgefunden, dass der Austausch von Eisen durch 15 at.% Chrom T_g , T_{x1} , T_{s1} und T_l erhöht. In der Legierung $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ steigt T_{x1} um 40 K, T_{s1} um 22 K und T_l um 54 K gegenüber $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. In der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ steigt T_g um 49 K, T_{x1} um 31 K, T_{s1} um 62 K und T_l um 54 K gegenüber $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$.

Als Letztes ist der Einfluss von Molybdän auf die molybdänfreien Legierungen $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ untersucht worden. Es wurde festgestellt, dass das Zulegieren von 14 at.% Molybdän anstelle von Eisen zu einer Erhöhung von T_{x1} und Erniedrigung von T_{s1} und T_l führt. In den Legierungen $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ steigt T_{x1} um 81 K bzw. 82 K gegenüber den molybdänfreien Legierungen $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Die Solidustemperaturen T_{s1} und Liquidustemperaturen T_l sinken um 47 K bzw. 25 K und 8 K bzw. 4 K.

Es bestätigen sich mit diesen Kombinationen die bereits separat betrachteten Wirkungen von Kobalt, Chrom und Molybdän. Kobalt wirkt vor allem senkend auf die Kristallisations-, Solidus- und Liquidustemperatur. In Kombination mit Chrom wird vor allem T_{s1} und T_l abgesenkt. Im Zusammenspiel mit Molybdän wirkt Kobalt besonders erniedrigend auf T_{x1} und T_l . Somit kommt Kobalt im glasbildenden System Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y hauptsächlich die Aufgabe zu die Liquidustemperatur zu senken. Chrom erhöht sehr stark die Kristallisations-, Solidus- und Liquidustemperatur. Im glasbildenden System Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y soll es vorrangig zur Erhöhung von T_x bzw. T_g beitragen. Molybdän vereint die beiden positiven glasbildenden Eigenschaften von Kobalt und Chrom. Es steigert extrem die Kristallisationstemperatur und senkt Solidus- und Liquidustemperatur. Deshalb ist Molybdän im System Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y nach Yttrium eines der wichtigsten Elemente für eine gute Glasbildung. Pang *et al.* begründet die Verschiebungen der Kristallisationstemperatur T_x mit der durchschnittlichen Außenelektronenzahl [Pan04]. Er stellt fest, dass T_x steigt, wenn der Legierung $\text{Fe}_{78-x}\text{M}_x\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ Übergangselemente mit weniger d-Elektronen als Fe hinzulegiert werden ($M=\text{Mo}, \text{Cr}, \text{Nb}...$). Dadurch soll sich die Zahl der Bindungszustände erhöhen, was zu steigender thermischer Stabilität führt. Der gegenteilige Effekt (sinkender T_x -Wert) wird durch Zulegieren von Elementen mit mehr d-Elektronen als Fe (Co, Ni, Cu, Ag...) erreicht (mehr antibindende Zustände). In der vorliegenden Untersuchung bestätigen sich diese Zusammenhänge. Kobalt mit mehr d-Elektronen als Eisen wirkt senkend auf T_{x1} wohingegen Molybdän und Chrom mit weniger d-Elektronen als Eisen sich steigernd auf T_{x1} auswirken.

6.2.2 Strukturelle Eigenschaften nach verschiedenen Wärmebehandlungsschritten

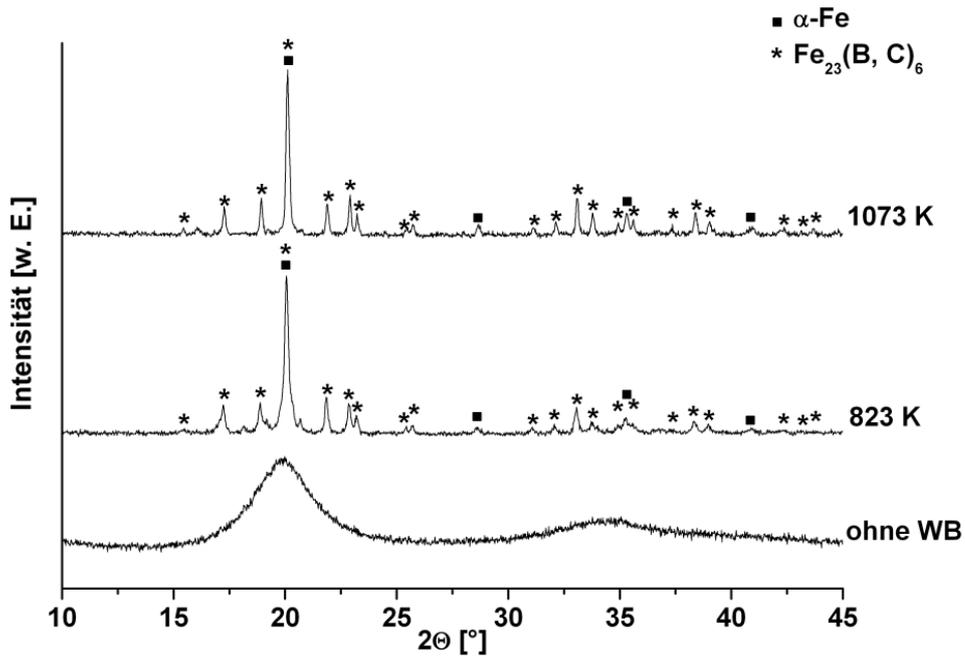
Im Abschnitt 6.2.1 wurden die thermischen Eigenschaften des Legierungssystems Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y in Abhängigkeit vom Kobalt-, Chrom- und Molybdängehalt untersucht. Je nach Gehalt dieser drei Elemente ändert sich das Glasübergangs-, das Kristallisations- und das Schmelzverhalten. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, welche Phasen sich nach jeder Kristallisationsreaktion in den im vorherigen Abschnitt untersuchten Legierungen bilden. Es wird dargestellt, wie die Elemente Kobalt, Chrom und Molybdän die Phasenbildung beeinflussen.

Die Abbildungen 6.17-6.19 zeigen in Teilabbildung a) Röntgendiffraktogramme der Legierungen $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und in Teilabbildung b) die dazugehörigen DSC-Kurven, die im Abschnitt 6.2.1 bereits im Vergleich diskutiert wurden. Am rechten Ende einer jeden XRD-Kurve ist die Wärmebehandlungstemperatur angegeben. Diese Temperaturen finden sich auch noch einmal über den DSC-Kurven und sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

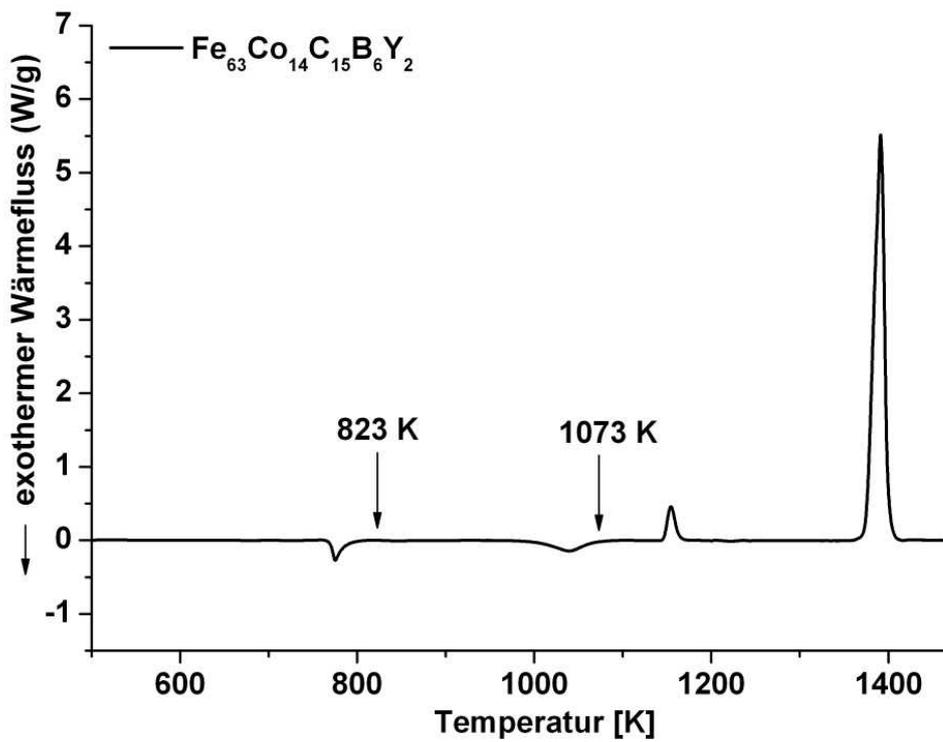
Die DSC-Kurve der Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ zeigt zwei exotherme Reaktionen bei $T_{x1}=769\text{ K}$ und $T_{x2}=999\text{ K}$ (Abb. 6.17 b). Um herauszufinden, welche Phasen sich nach beiden Reaktionen gebildet haben, wurden zwei im Ausgangszustand amorphe Proben dieser Legierung auf 823 K bzw. 1073 K erwärmt und im Anschluss mittels XRD untersucht. Die amorphe Struktur der Bandproben dieser Legierung wurde vor beiden Wärmebehandlungen geprüft, da Teile des Bandes bereits im Ausgangszustand teilkristallin waren.

Das Ergebnis der Röntgenbeugungsuntersuchung nach den Wärmebehandlungen zeigt Abbildung 6.17 a. Nach der ersten exothermen Reaktion hat sich die Phase $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ gebildet. Reflexe, die der α -Fe Phase zugeordnet werden können, sind sehr schwach ausgeprägt aber nachweisbar. Nach der zweiten exothermen Reaktion bleibt die $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ -Phase bestehen und die α -Fe Phase tritt deutlicher hervor. Bei der anschließenden endothermen Reaktion handelt es sich um die Umwandlung von α -Fe in γ -Fe. Sie ist nur bei in-situ XRD Messungen nachweisbar, da diese Umwandlung reversibel ist.

Die DSC-Kurve der Legierung $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ zeigt ein Kristallisationsverhalten, welches mit der Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ vergleichbar ist (Abb. 6.18 b). Es bilden sich wieder die Phasen $\text{M}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ und α -Fe, wobei M für Eisen und Chrom steht (Abb. 6.18 a). Jedoch entstehen die beiden Phasen hintereinander und nicht gleichzeitig wie bei der Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Als erstes formt sich nach einer Wärmebehandlung bei 873 K die Phase $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{B}, \text{C})_6$. Nach 973 K sind auch α -Fe Reflexe nachweisbar. Wird die Wärmebehandlung bei 1173 K durchgeführt bilden sich keine weiteren Phasen. Anhand der schmalen Reflexbreite kann nur eine Phasenvergrößerung festgestellt werden.

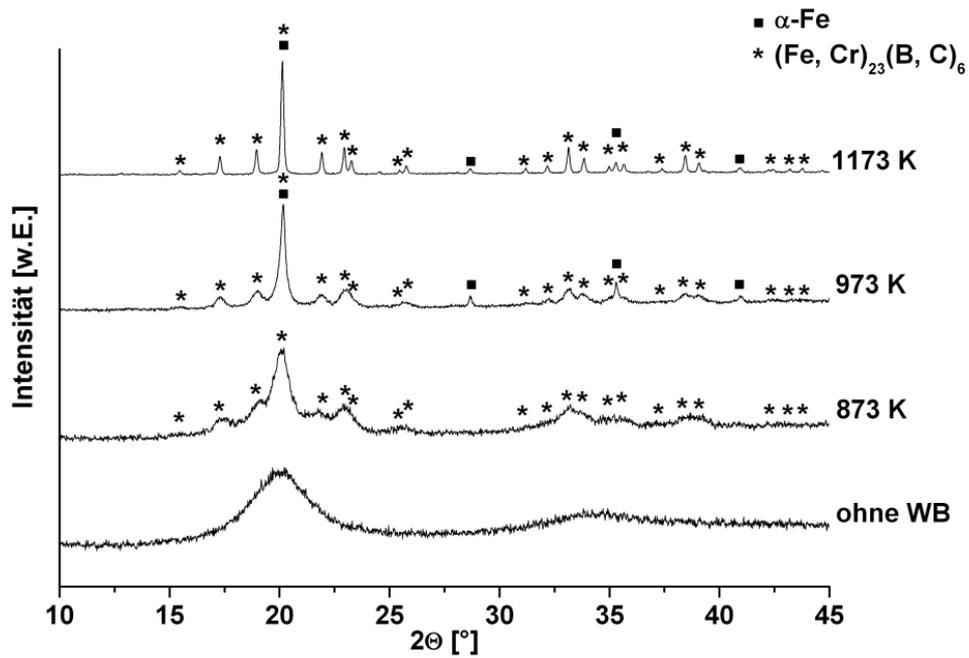


(a)

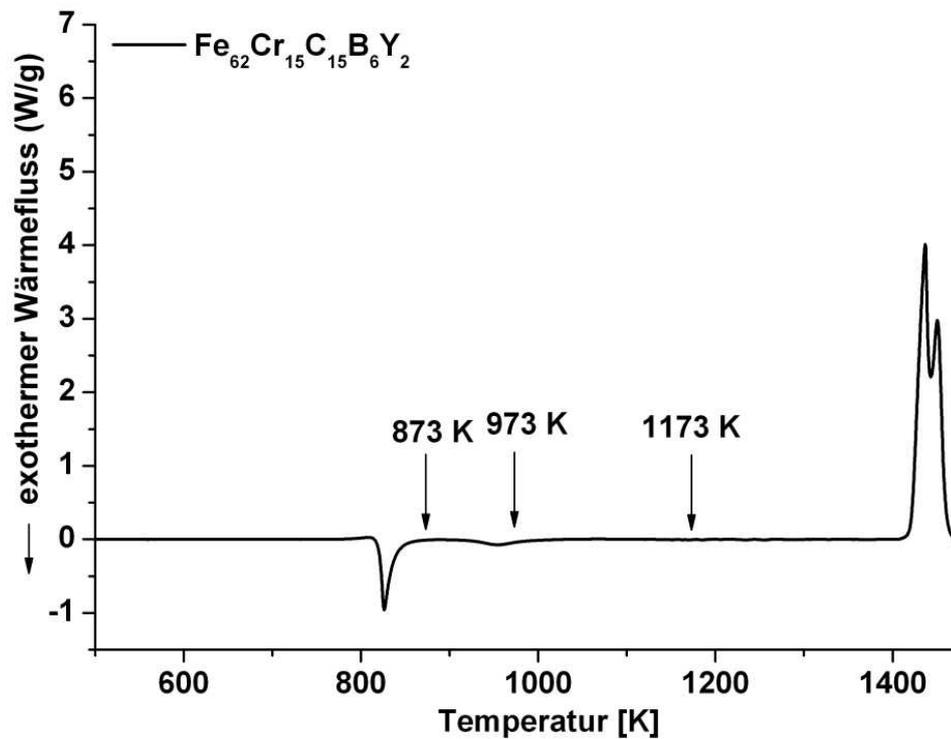


(b)

Abb. 6.17: Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen

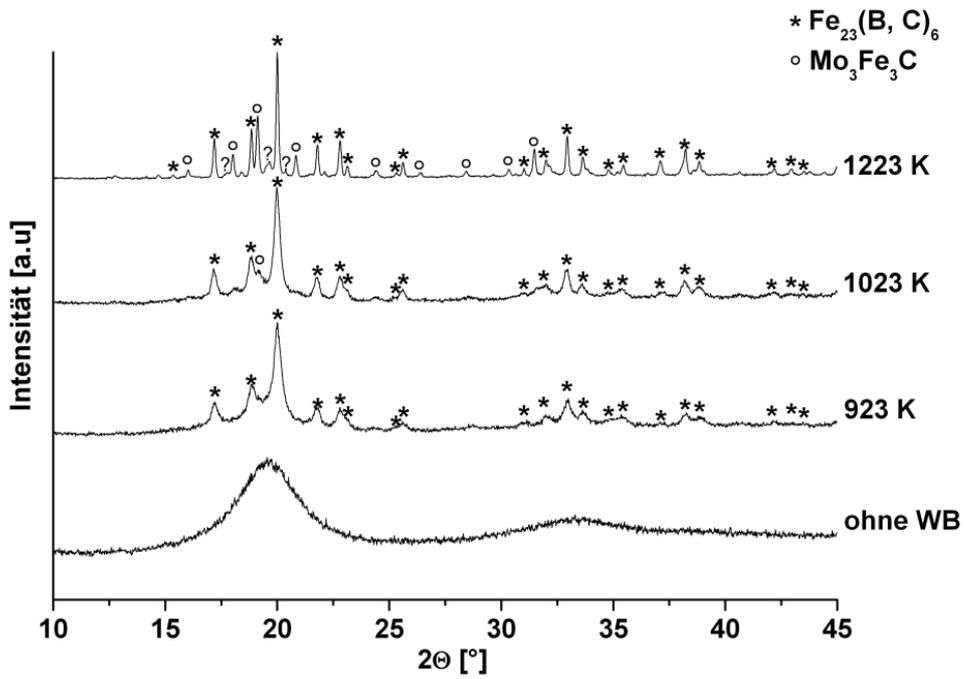


(a)

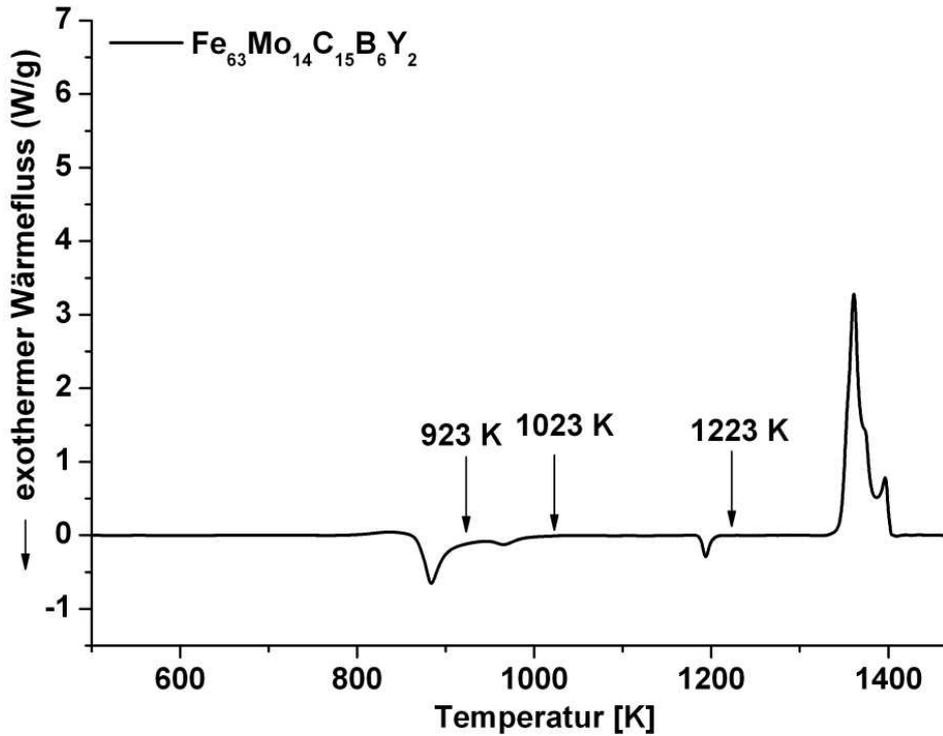


(b)

Abb. 6.18: Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen



(a)



(b)

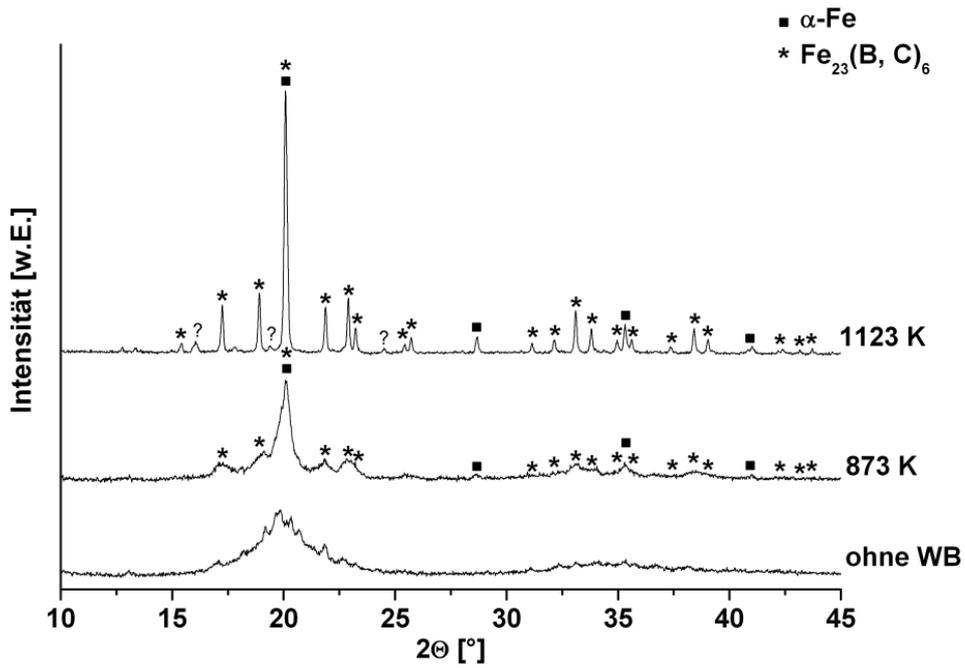
Abb. 6.19: Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$

Die zur Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ gehörende DSC-Kurve zeigt drei exotherme Reaktionen (Abb. 6.19 b). Eine Wärmbehandlung bei 923 K führt zur Bildung der Phase $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ (Abb. 6.19 a). Diese Phasenbildung ist auch bei den mit 14 at.% Kobalt und 15 at.% Chrom modifizierten Legierungen zu beobachten. Im Anschluss folgt jedoch keine α -Fe Bildung sondern die Entstehung eines Karbides mit der Struktur $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$. Erste Anzeichen für dieses Karbid gibt es bereits durch dessen Hauptreflex ($2\Theta=19,1^\circ$) nach einer Wärmbehandlung bei 1023 K. Wird die Wärmebehandlung bis 1223 K fortgesetzt, ist diese Phase eindeutig zu identifizieren. Die verbleibenden Reflexe sind nicht zuordbar. Auch Oxide, die während der Wärmebehandlung entstanden sein könnten, lassen sich diesen Reflexen nicht eindeutig zuordnen. Im Weiteren soll gezeigt werden, wie sich Kombinationen aus Kobalt, Chrom und Molybdän auf das Kristallisationsverhalten auswirken.

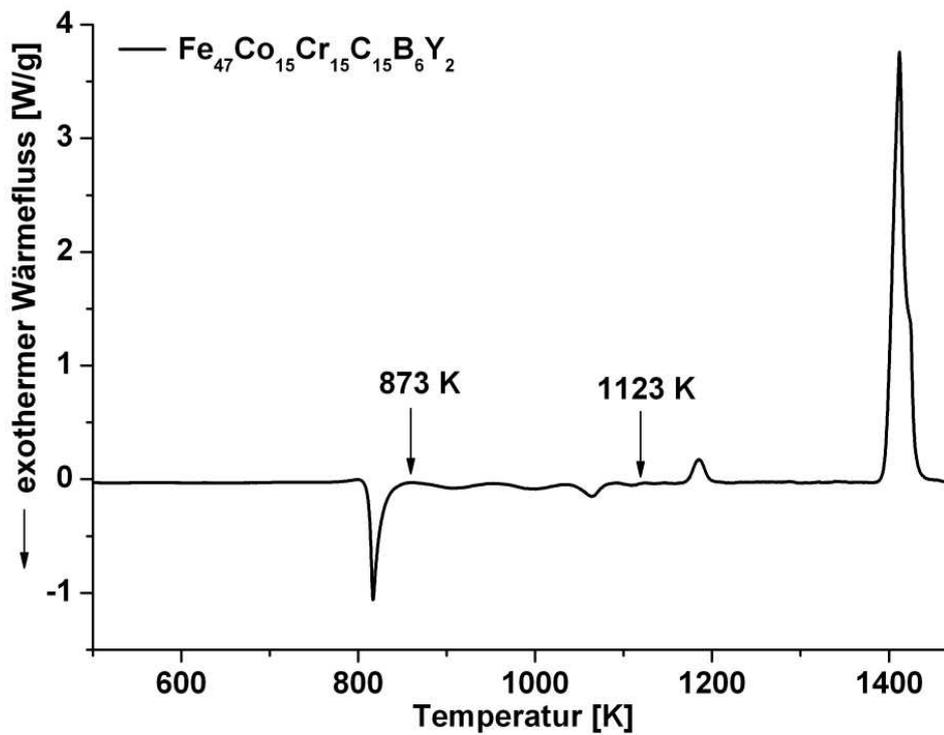
Abbildung 6.20 zeigt Röntgendiffraktogramme der Legierung $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen (a) und die dazugehörige DSC-Kurve (b). Wie im Röntgendiffraktogramm zu erkennen, ist die Probe bereits im Ausgangszustand nicht vollständig amorph. Nach den in der DSC-Kurve (Abb. 6.20 b) angegebenen Wärmebehandlungsschritten bilden sich wiederum die Phasen $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ und α -Fe. Beide Phasen sind nach der ersten exothermen Reaktion nachweisbar.

Die mit einer Kombination aus Kobalt und Molybdän modifizierten Legierungen $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nehmen eine Sonderstellung in der Untersuchungsreihe ein. Die Legierung $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ zeigt ein ähnliches Kristallisationsverhalten wie die anderen bisher untersuchten Legierungen (Abb. 6.21). Aus dem amorphen Ausgangszustand kristallisiert die Legierung zuerst in $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ und nachfolgend in α -Fe. Die Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ hingegen kristallisiert zuerst in eine α -Fe-Struktur und darauf folgt erst die Bildung von $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ (Abb. 6.22). Bei dem Versuch, das Phänomen der primären α -Fe Bildung auf Massivmaterial, d.h. einen Stab mit 1-3 mm Durchmesser zu übertragen, wurde jedoch festgestellt, dass sich das Kristallisationsverhalten ändert (Abb. 6.23). Eine Untersuchung der nach Wärmebehandlung kristallisierten Phasen der Stabproben zeigt wieder das klassische Kristallisationsverhalten (Abb. 6.24).

Bisher wurde die Bildung eines Komposits aus amorpher Matrix auf Fe-Basis und einer kristallinen α -Fe Phase nur in den Systemen $\{[(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4\}_{99,75}\text{Cu}_{0,25}$ und $\text{Fe}_{68,8}\text{C}_{7,0}\text{Si}_{3,5}\text{B}_5\text{P}_{9,6}\text{Cr}_{2,1}\text{Mo}_{2,0}\text{Al}_{2,0}$ gezeigt [She06a, Li07b]. Im erstgenannten Komposit tritt neben der α -Fe Phase aber auch eine kubisch flächenzentrierte $(\text{Fe}, \text{Co})_{23}\text{B}_6$ -Phase auf. Beide Publikationen zeigen sehr undeutliche und demzufolge zweifelhafte Diffraktogramme, die als Nachweis für die Kompositbildung dienen sollen.

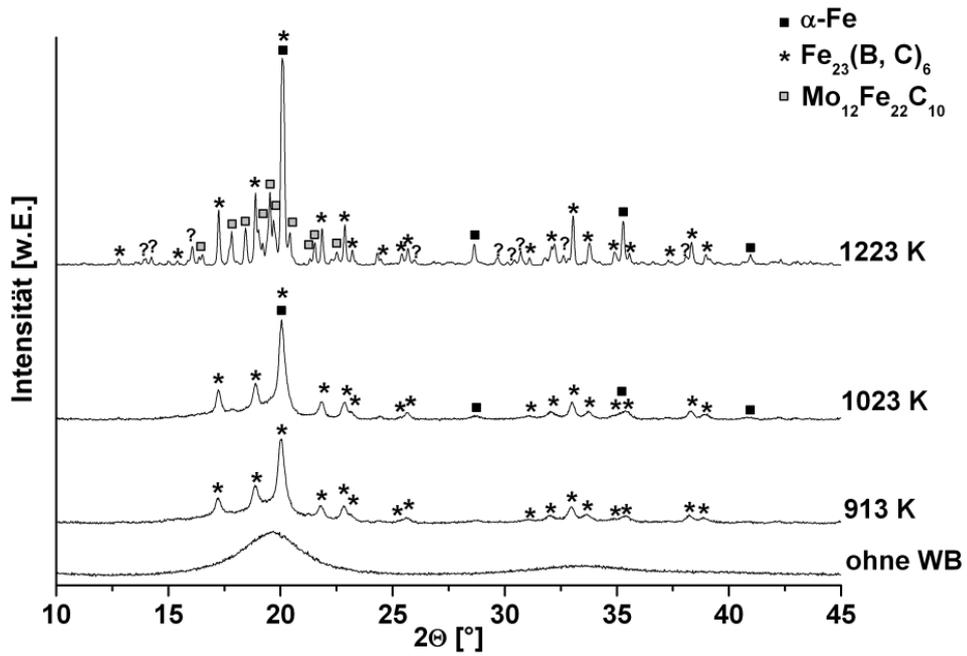


(a)

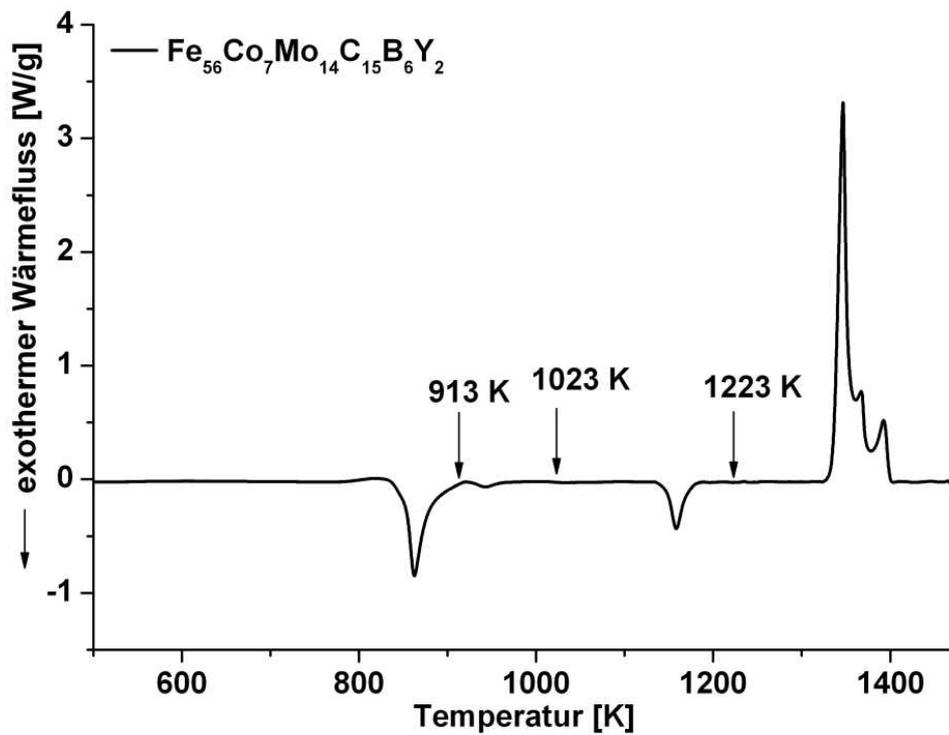


(b)

Abb. 6.20: Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen

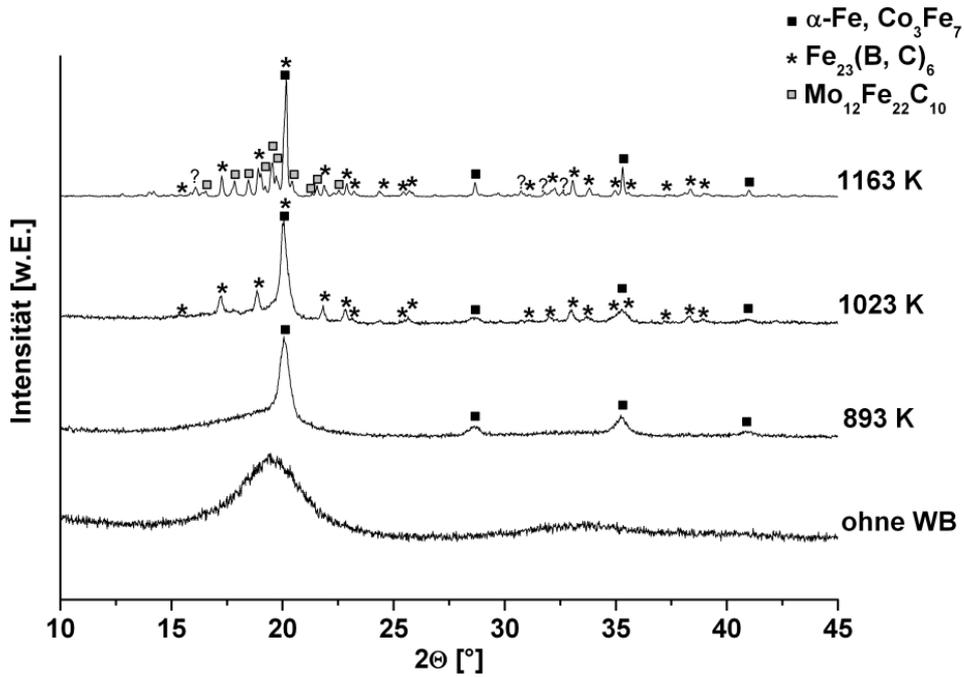


(a)

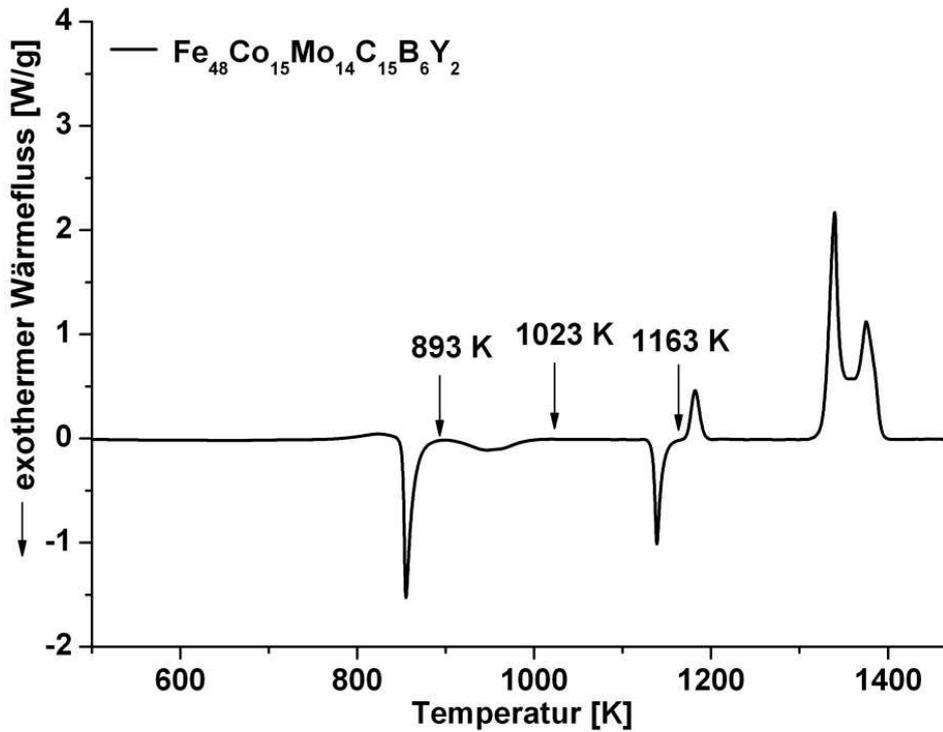


(b)

Abb. 6.21: Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung Fe₅₆Co₇Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ nach verschiedenen Wärmebehandlungen



(a)



(b)

Abb. 6.22: Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen

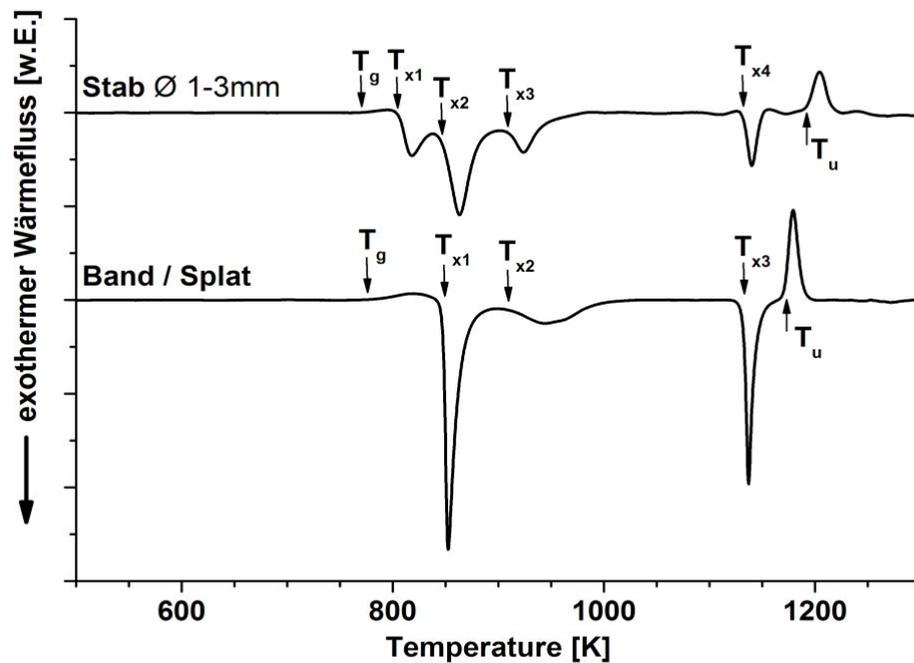


Abb. 6.23: DSC-Aufheizkurven der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach der Herstellung als Stab (1-3 mm Durchmesser) und als Band (T_g=776 K, T_{x1}=850 K, T_{x2}=909 K, T_{x3}=1133 K, T_u=1173 K) bzw. Band/Splat (T_g=771 K, T_{x1}=806 K, T_{x2}=847 K, T_{x3}=909 K, T_{x4}=1131 K, T_u=1173 K).

Um eine Ursache für das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ in Abhängigkeit von der Abkühlrate zu finden wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 6.25 zeigt die radialen Dichteverteilungsfunktionen der amorphen Phase der Band/Splat- und der Stabproben. Es ist kein signifikanter Unterschied feststellbar. Die Abstände zu den nächsten Nachbarn sind nahezu gleich. TEM-Untersuchungen der bei 893 K wärmebehandelten Splatprobe bestätigen die α -Fe Bildung in der amorphen Matrixphase. Abbildung 6.27 zeigt ein Beugungsbild und die daraus extrahierte Streukurve. Die asymmetrische Verbreiterung des (110)-Reflexes lässt auf eine amorphe Matrixphase schließen. Die einzelnen scharfen Reflexe sind α -Fe zuzuordnen. In Abbildung 6.26 ist die gemessene Streukurve (rot) mit zwei weiteren berechneten Streukurven (blau und grün) dargestellt. Die blaue Streukurve ist aus den Strukturdaten von α -Fe berechnet. Die grüne Streukurve ergibt sich durch Überlagerung einer berechneten amorphen Streukurve mit der berechneten α -Fe-Streukurve. Für die berechnete Streukurve der amorphen Phase muss ein Vorzugsabstand von 2,5 Å angenommen werden um die Kurve an die Messkurve anzupassen. Vergleicht man diesen Wert mit der amorphen Phase vor der Wärmebehandlung (2,65 Å) kann festgestellt werden, dass sich dieser Abstand verringert hat und demzufolge eine neue strukturell veränderte amorphe Phase entstanden ist.

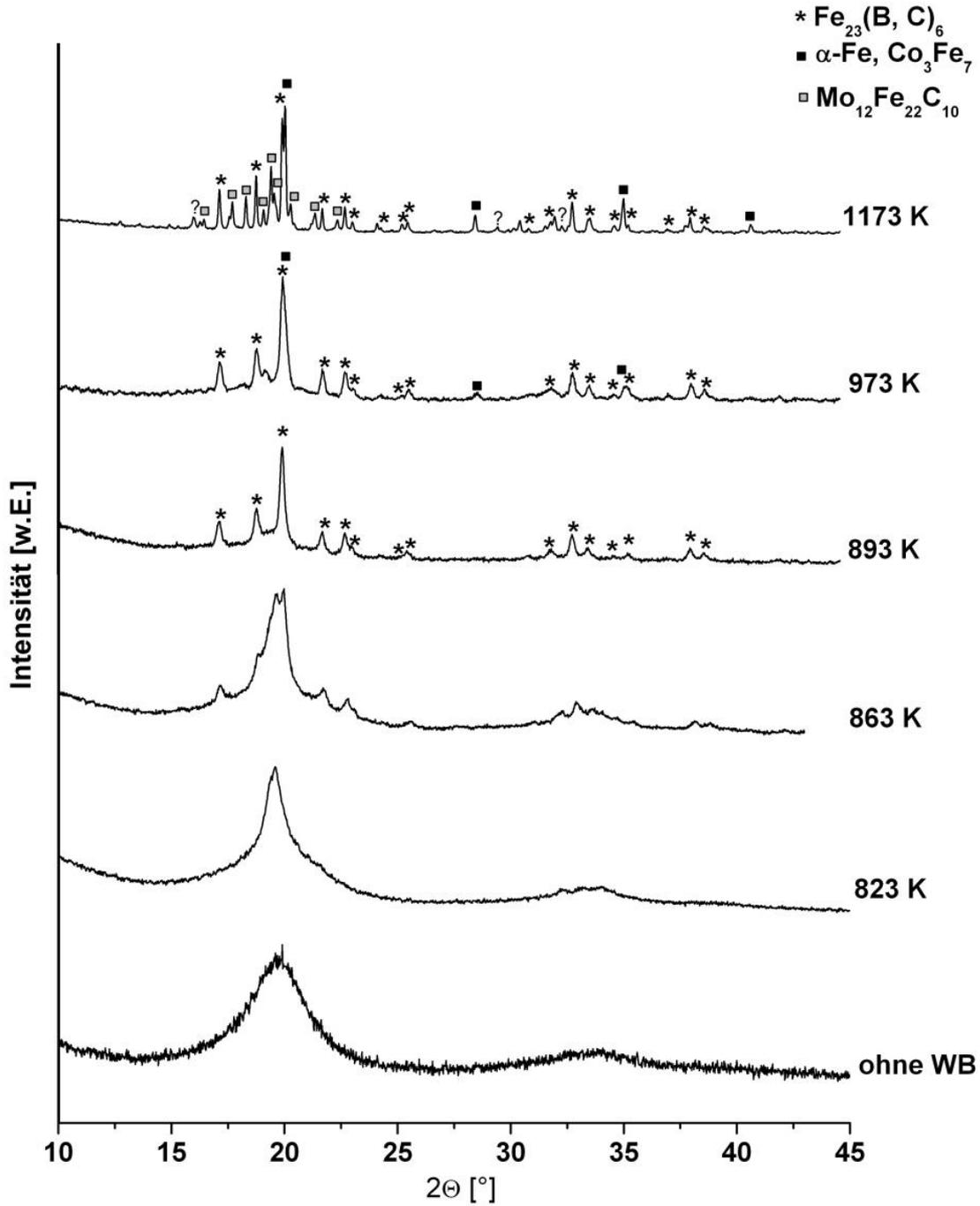


Abb. 6.24: Strukturelle Veränderungen der Stabproben der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen

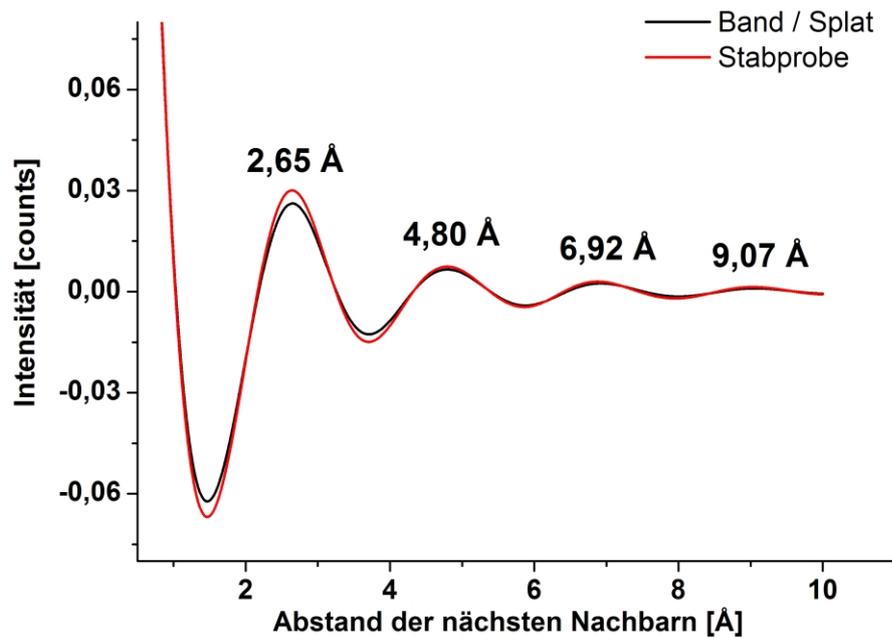


Abb. 6.25: Radiale Dichtverteilungsfunktionen der Band/Splat- und Stabproben der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$

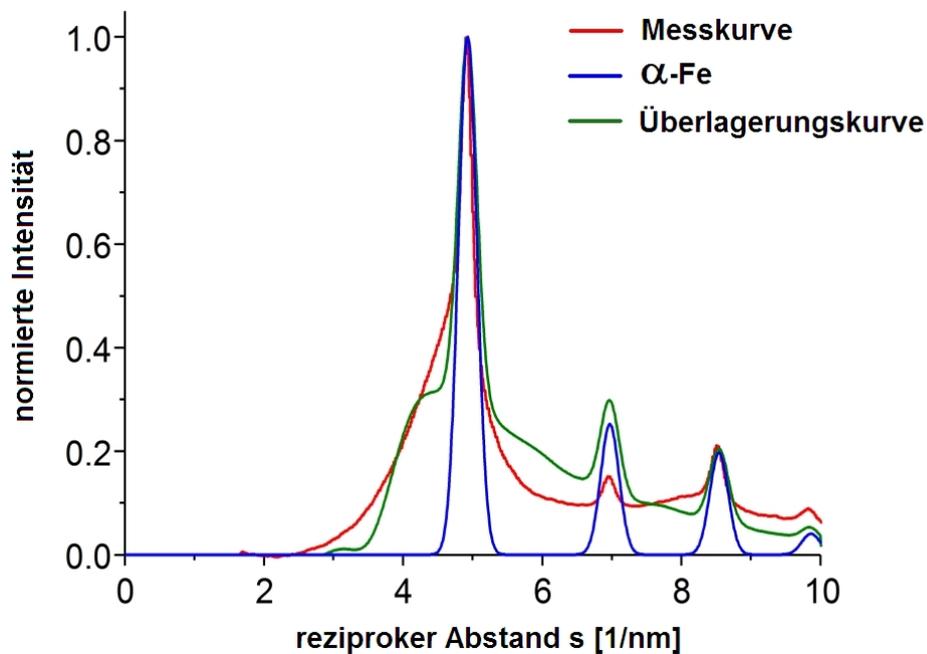
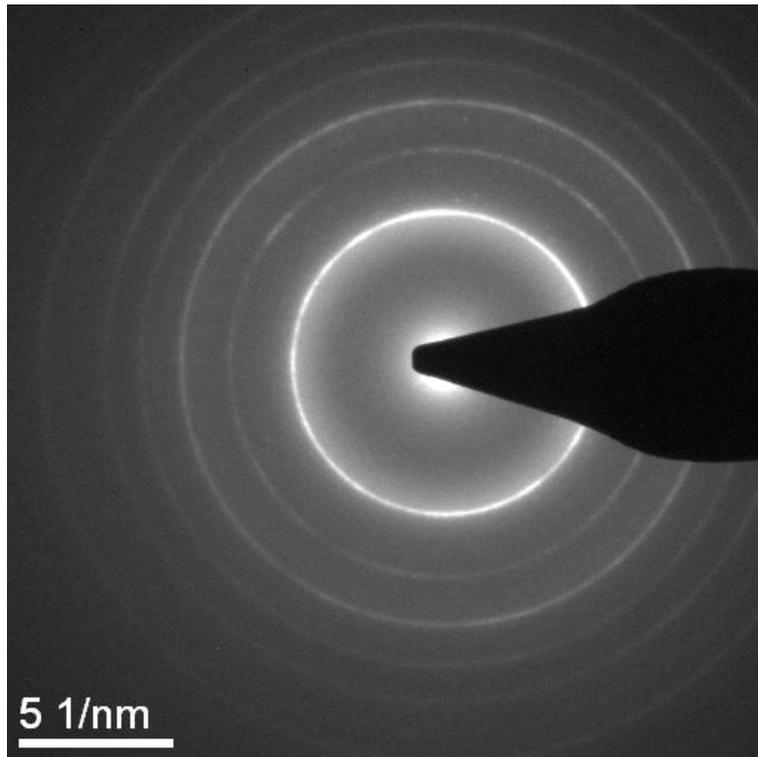
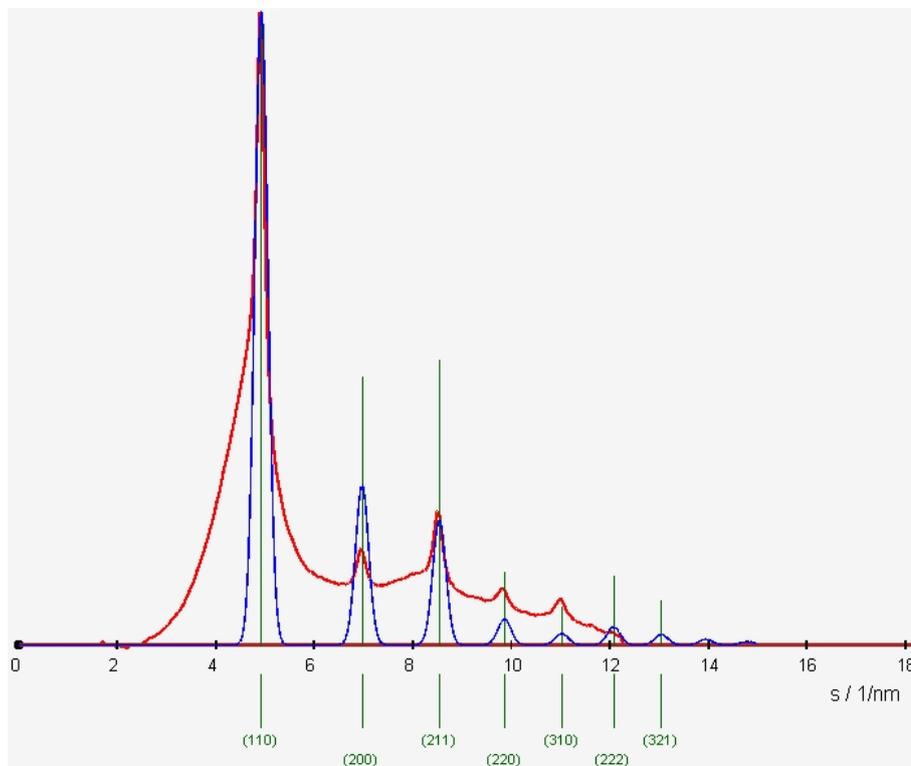


Abb. 6.26: rot: gemessene Streukurve (untergrundkorrigiert) einer Splatprobe der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach einer Wärmebehandlung bei 893 K. blau: berechnete Streukurve von $\alpha\text{-Fe}$, grün: berechnete Überlagerungskurve aus der berechneten Streukurve von $\alpha\text{-Fe}$ und amorpher Phase

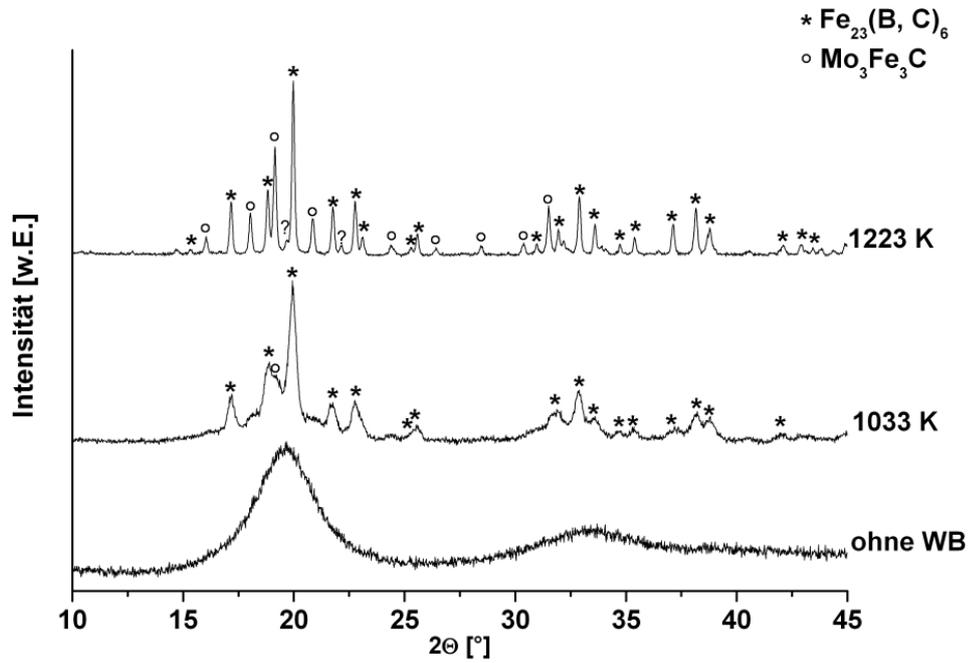


(a)

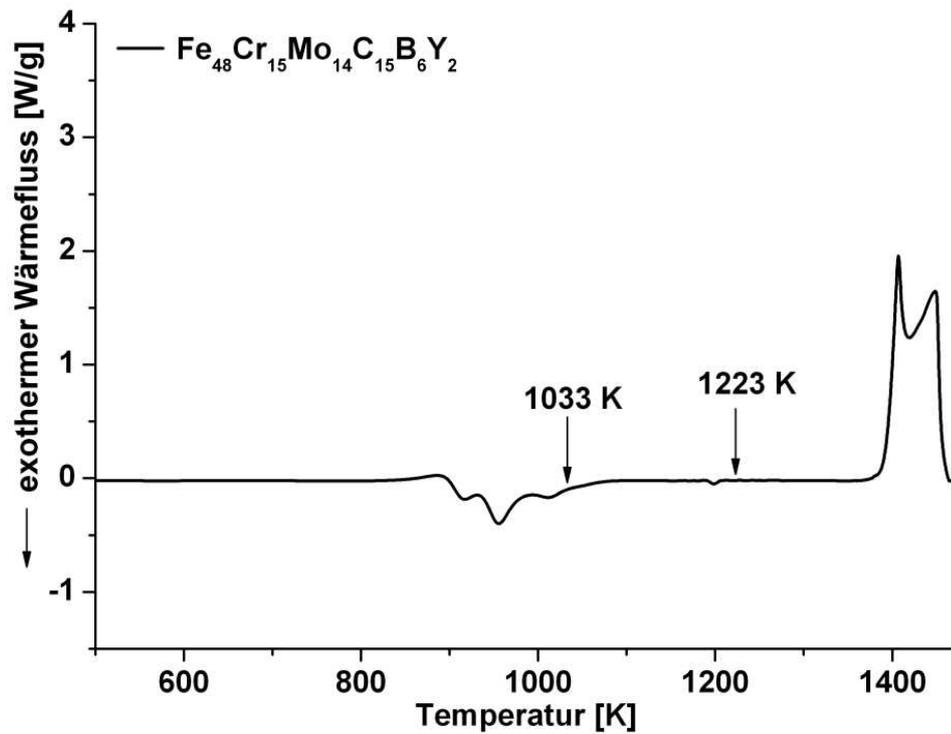


(b)

Abb. 6.27: a) Beugungsbild und b) Streukurve (untergrundkorrigiert) einer Splatprobe der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach einer Wärmebehandlung bei 893 K. Die scharfen Reflexe sind α -Fe zuzuordnen.

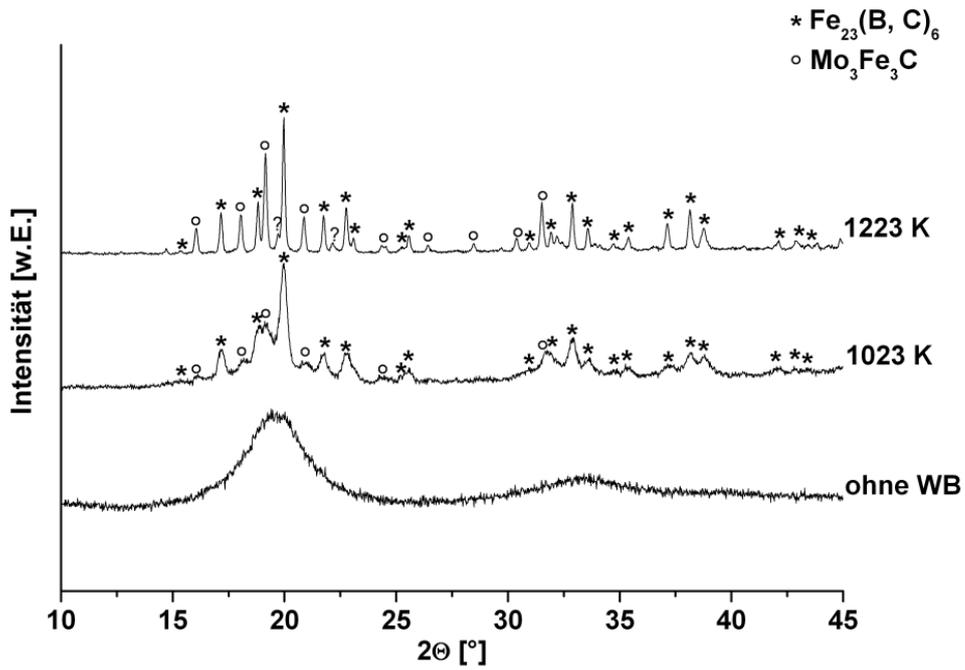


(a)

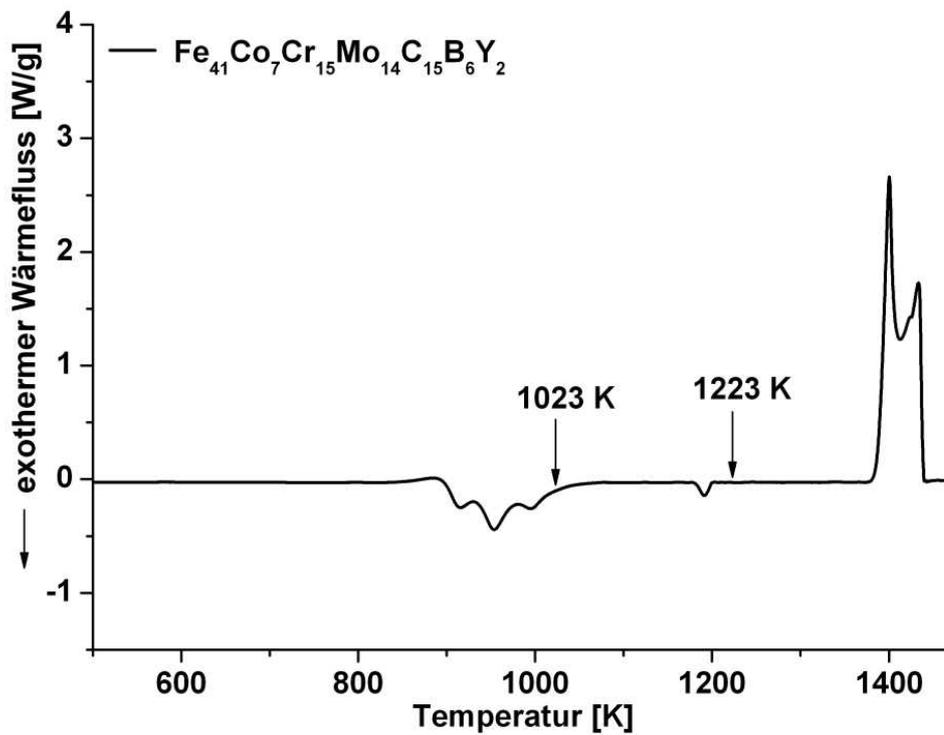


(b)

Abb. 6.28: Strukturelle Veränderungen der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen



(a)



(b)

Abb. 6.29: Strukturelle Veränderungen der Legierung $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen

Das Kristallisationsverhalten der mit Chrom und Molybdän modifizierten Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ist in Abb. 6.28 dargestellt. Es ist ähnlich wie das Kristallisationsverhalten der Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Es bildet sich zuerst die Phase $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ und im Anschluss $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$. Die Bildung von α -Fe kann nicht beobachtet werden. In der gleichen Art und Weise kristallisiert auch die Ziellegierung $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ (Abb. 6.29).

Tabelle 6.6 gibt eine Übersicht zu den sich mit steigender Temperatur nacheinander bildenden Phasen der untersuchten Legierungen. Zusammenfassend können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Wird die Startlegierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ mit Kobalt, Chrom oder einer Kombination aus Beiden modifiziert, kristallisiert die Legierung in $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ und in α -Fe. Ist Kobalt enthalten, findet die Kristallisation dieser beiden Phasen nahezu gleichzeitig statt. Fehlt Kobalt, kristallisiert zuerst das Karbid/Borid und anschließend α -Fe. Das heißt, Kobalt destabilisiert die Karbid-/Boridbildung komplexer Karbide/Boride, da es selbst kein Karbid-/Boridbildner ist. Somit verringert es die Glasbildungsfähigkeit wie in Abschnitt 6.2.1 gezeigt. Chrom hingegen fördert die Bildung des komplexen Karbids/Borids $\text{M}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ und unterstützt somit die Glasbildungsfähigkeit.

Tab. 6.6: Kristallisationsfolge der Band-/Splatproben der Legierungen $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Co}_7\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$

Legierung	Kristallisationsfolge
$\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	$\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6/\alpha\text{-Fe}$
$\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	$(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{B}, \text{C})_6 \rightarrow \alpha\text{-Fe}$
$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	$\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6 \rightarrow \text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$
$\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	$(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{B}, \text{C})_6/\alpha\text{-Fe}$
$\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	$\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6 \rightarrow \alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{Mo}_{12}\text{Fe}_{22}\text{C}_{10}$
$\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	$\alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6 \rightarrow \text{Mo}_{12}\text{Fe}_{22}\text{C}_{10}$
$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	$(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{B}, \text{C})_6 \rightarrow \text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$
$\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	$(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{B}, \text{C})_6 \rightarrow \text{Mo}_3(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{C}$

Enthält die Legierung nur Molybdän, entsteht während der Wärmebehandlung kein α -Fe. Auch ein Zusatz von Chrom ändert daran nichts. Neben dem bekannten $\text{M}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ (Gitterkonstante $> 10 \text{ \AA}$) tritt das nicht minder komplexe Karbid $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ (Gitterkonstante $= 11,1 \text{ \AA}$) auf [Dec95]. Die primäre Bildung dieser beiden komplexen Phasen trägt maßgeblich zur Erhöhung der Glasbildungsfähigkeit bei, da ihre Bildung gegenüber den kristallographisch einfacheren Phasen α - und γ -Eisen thermodynamisch schwieriger ist. Wird Kobalt zu chrom- und molybdänhaltigen Legierungen hinzugegeben, bildet sich wieder α -Fe. Ab einem Kobaltgehalt von 15 at.% wird in Band-/Splatproben die α -Fe-Phase sogar zur primären Kristallisationsphase. Die in diesen, mit Kobalt und Molybdän modifizierten Legierungen, bei hohen Temperaturen entstehende Karbidphase $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{22}\text{C}_{10}$ ist lt. Literatur dem Fe_3C sehr ähnlich [Rap85]. Damit tritt ein weniger komplexes Karbid

in Erscheinung, was zusammen mit der α -Eisenbildung die Glasbildungsfähigkeit absenkt aber gleichzeitig die Möglichkeit zur Kompositbildung aus amorpher Matrix und α -Fe gibt.

6.2.3 Mechanische Eigenschaften

Nach der Charakterisierung der thermischen und strukturellen Eigenschaften der untersuchten Legierungen wurden auch mechanische Tests durchgeführt. Schon bei der Probenpräparation (sägen, planparallel schleifen, einbetten...) zeigen die Bandproben und Stabproben ($\varnothing=3$ mm) ihren spröden Charakter. Auch bei sorgfältiger Handhabung kommt es leicht zu Ausbrüchen an Probenkanten oder auch zum Bruch der ganzen Probe beim Einspannen in ein Werkzeug. Trotzdem wurden Härte und Druckfestigkeitsprüfungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6.7-6.8 zusammengestellt.

Begonnen wurde mit Härtemessungen an Band- und Stabproben. Der durch die Messtechnik bedingte Fehler $\Delta HV/HV$ (Gl. 6.4) kann aus der Härtemessformel (Gl. 6.1) abgeleitet werden.

$$HV = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot F}{w^2} \cdot \sin \frac{136^\circ}{2} = 0,189 \cdot \frac{F}{w^2} \quad (6.1)$$

$$\Delta HV = \left| \frac{\delta HV}{dF} \right| \cdot \Delta F + \left| \frac{\delta HV}{dw^2} \right| \cdot \Delta w \quad (6.2)$$

$$\Delta HV = \left| \frac{0,189}{w^2} \right| \cdot \Delta F + \left| \frac{-0,378 \cdot F}{w^3} \right| \cdot \Delta w \quad (6.3)$$

$$\frac{\Delta HV}{HV} = \frac{\Delta F}{F} + 2 \cdot \frac{\Delta w}{w} \quad (6.4)$$

Für typische Eindruckdiagonalen in der Größenordnung von $w=17,6$ μm , einem Messfehler $\Delta w=0,2$ μm und einem Kraftmessfehler von 0,01 N ergibt sich aufgrund der Messgenauigkeit der Maschine ein systematischer Fehler von $\approx 2,7\%$ ($0,5\%+2,2\%$). Da zwei Diagonalen gemessen wurden, beträgt der gesamte systematische Fehler $\approx 5\%$, d.h. bei einer Härte von 1200 MPa muss mit einem Messfehler von ≈ 60 MPa gerechnet werden. Größere Messeindrücke würden den Meßfehler minimieren. Jedoch kommt es bei größeren Messeindrücken häufig zu Rissen an den Ecken des quadratischen Eindrucks, was zu undefinierten Fehlergrößen führt und die Messabweichungen noch vergrößert [Ker09].

Tab. 6.7: Struktur, Härte und e/a-Verhältnis der Legierungen $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Co}_7\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$

Legierung	e/a	Band /Splat Struktur (XRD)	Stab ($\text{\O}3\text{ mm}$)		
			Härte [MPa]	Struktur (XRD)	Härte [MPa]
$\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	9,00	amorph	940 ± 52	kristallin	917 ± 57
$\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	6,00	amorph	1056 ± 65	kristallin	1190 ± 66
$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	6,00	amorph	1214 ± 48	amorph	1175 ± 30
$\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	7,50	teilkristallin	1021 ± 57	kristallin	1290 ± 34
$\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	7,35	amorph	1212 ± 51	teilkristallin	1200 ± 55
$\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	7,50	amorph	1151 ± 55	kristallin	1198 ± 63
$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	6,00	amorph	1318 ± 51	amorph	1291 ± 32
$\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	6,58	amorph	1200 ± 60	amorph	1287 ± 31

Die geringste Härte bei den Bandproben weist mit $940\pm 52\text{ MPa}$ die Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ auf (Tab. 6.7). Wird die Ausgangslegierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ anstelle von Kobalt mit 15 at.% Chrom oder 14 at.% Molybdän modifiziert, steigt die Härte auf $1056\pm 65\text{ MPa}$ bzw. $1214\pm 48\text{ MPa}$. Nach Figueroa *et al.* verhält sich die Härte von amorphen Materialien indirekt proportional zur durchschnittlichen Außenelektronenzahl e (s- und d-Elektronen) aller in der in der Legierung vorhandenen Übergangsmetalle a (e/a -Verhältnis) [Fig05]. Die Zahl der s- und d-Außenelektronenzahl beträgt bei Kobalt neun und bei Chrom und Molybdän jeweils sechs (Tab. 6.7). Somit hat die mit Kobalt modifizierte Legierung die höchste Außenelektronenzahl, d.h. der metallische Bindungscharakter ist bei dieser Legierung am deutlichsten ausgeprägt. Damit erklärt sich die geringste Härte. Obwohl Chrom und Molybdän die gleiche Außenelektronenzahl haben, steigert Molybdän die Härte mehr. Hier wirkt die höhere Bindungsstärke von Molybdän, die sich in der höheren Schmelztemperatur von Molybdän ($T_{\text{S, Mo}}=2623^\circ\text{C}$) gegenüber Chrom ($T_{\text{S, Cr}}=1863^\circ\text{C}$) ausdrückt.

Bei denen mit einer Kombination aus Kobalt, Chrom und Molybdän modifizierten bandförmigen Proben hat die Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ mit $1318\pm 51\text{ MPa}$ die höchste Härte und auch das dazu passende niedrigste e/a -Verhältnis. Die Legierung $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ weist mit 1021 ± 57 die geringste Härte auf. Die Ursache liegt im bereits vorhandenen kristallinen Phasenanteil begründet (Tab. 6.6), der u.a. auch α -Eisen enthält und damit die Härte absenkt. Die Legierungen $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ ordnen sich mit ihren Härtewerten und e/a -Verhältnissen dazwischen ein. Eine Ausnahme bildet die Legierung $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ die aufgrund ihres geringen e/a -Verhältnisses einen höheren Härtewert aufweisen müsste. Da es sich beim e/a -Verhältnis um eine empirische Regel handelt, können Ausnahmen aber durchaus vorkommen.

Im Anschluss an die Härtmessungen wurden die Druckfestigkeiten der Legierungen an Druckproben mit 3 mm Durchmesser getestet. Auch die Druckfestigkeiten unterliegen maschinell bedingten Fehlern. Die Kraft F kann auf 0,1 % genau bestimmt werden. Der Mess-

fehler bei der Probendurchmesserbestimmung beträgt aufgrund der Messschieberanzeige mindestens $\Delta d=0,01$ mm. Somit ergibt sich der Fehler $\Delta\sigma/\sigma$ für die Spannungsbestimmung nach Gleichung 6.8 aus:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} = \frac{4 \cdot F}{d^2 \cdot \pi} \quad (6.5)$$

$$\Delta\sigma = \left| \frac{\delta\sigma}{dF} \right| \cdot \Delta F + \left| \frac{\delta\sigma}{dd} \right| \cdot \Delta d \quad (6.6)$$

$$\Delta\sigma = \left| \frac{4}{d^2 \cdot \pi} \right| \cdot \Delta F + \left| \frac{-8 \cdot F}{d^3 \cdot \pi} \right| \cdot \Delta d \quad (6.7)$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta F}{F} + \frac{2\Delta d}{d} \quad (6.8)$$

Bei einem Probendurchmesser von $d=3$ mm ergibt sich somit ein Mindestfehler $\Delta\sigma/\sigma$ von 0,76 %. Ist die Probe aufgrund der auspolierten Kupferkokille nicht vollkommen rund, kann es zu Δd -Werten von bis zu 0,1 mm kommen. Daraus würde ein Spannungsmessfehler von 6,76 % resultieren. Im idealen Fall sind die Proben drahterodiert oder rund gedreht, was zu deutlich reduzierten Spannungsmessfehlern führt. Beide Bearbeitungsverfahren sind jedoch aufgrund des spröden Charakters der Proben nicht möglich.

Der Fehler $\Delta E/E$ bei der E-Modul-Bestimmung errechnet sich nach Gleichung 6.15, welche aus den Gleichungen 6.9-6.14 hergeleitet wurde. Auf den E-Modul haben nicht nur Fehler in der Spannungsmessung sondern zusätzlich noch Dehnungsmessfehler einen Einfluss.

$$\sigma = \frac{F}{A} = E \cdot \epsilon \quad (6.9)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (6.10)$$

$$A = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \quad (6.11)$$

$$E = \frac{4 \cdot F \cdot l}{\pi \cdot d^2 \cdot \Delta l} \quad (6.12)$$

$$\Delta E = \left| \frac{\delta E}{dF} \right| \cdot \Delta F + \left| \frac{\delta E}{dl} \right| \cdot \Delta l + \left| \frac{\delta E}{dd} \right| \cdot \Delta d + \left| \frac{\delta E}{d(\Delta l)} \right| \cdot \Delta(\Delta l) \quad (6.13)$$

$$\Delta E = \left| \frac{4 \cdot l}{\Delta l \cdot d^2 \cdot \pi} \right| \cdot \Delta F + \left| \frac{4 \cdot F}{\Delta l \cdot d^2 \cdot \pi} \right| \cdot \Delta l + \left| \frac{-8 \cdot F \cdot l}{\Delta l \cdot d^3 \cdot \pi} \right| \cdot \Delta d + \left| \frac{-4 \cdot F \cdot l}{(\Delta l)^2 \cdot d^2 \cdot \pi} \right| \cdot \Delta(\Delta l) \quad (6.14)$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta F}{F} + \frac{\Delta l}{l} + 2 \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta(\Delta l)}{\Delta l} \quad (6.15)$$

Unter Berücksichtigung der Messfehler $\Delta F=0,1\%$, $\Delta l=2\mu\text{m}$, $\Delta d=0,01\text{ mm}$ und $\Delta(\Delta l)=2\mu\text{m}$ ergibt sich bei einer Startmesslänge $l_0=4\text{ mm}$ (Abb. 4.1), einer Dehnung unter Last $\Delta l=0,04\text{ mm}$ und einem Durchmesser $d=3\text{ mm}$ ein unvermeidbarer Fehler im E-Modul von ca. 5,8 %. Dabei entsteht der größte Fehleranteil von 5 % durch die Messung von Δl . Längere Proben würden diesen Fehler minimieren. Um das Knicken der Probe während des Druckversuchs zu vermeiden, ist die Probenhöhe jedoch auf das Doppelte des Durchmessers beschränkt. Die Messergebnisse der Druckversuche zeigt Tabelle 6.8. Die einzige Legierung mit makroskopischer plastischer Dehnung ist die Legierung $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Ihre Stauchgrenze weist im Gegensatz dazu den niedrigsten Wert auf. Allgemeine Zusammenhänge zwischen der gewählten Legierungsmodifikation und den Druckfestigkeiten bzw. dem E-Modul sind nicht feststellbar.

Tab. 6.8: mechanische Eigenschaften der Legierungen $\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Co}_7\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ und $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ unter quasistatischer Druckbeanspruchung

Legierung	Stab ($\text{\O}3\text{ mm}$) Struktur (XRD)	Stauch- grenze σ_{dS} [MPa]	E-Modul [GPa]	Druck- festigkeit σ_d [MPa]	plast. Dehnung [%]
$\text{Fe}_{63}\text{Co}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	kristallin	1620 ± 130	223 ± 16	2829 ± 206	$1,09\pm 0,16$
$\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	kristallin	2670 ± 641	216 ± 30	$=\sigma_{dS}$	-
$\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	amorph	2244 ± 553	213 ± 15	$=\sigma_{dS}$	-
$\text{Fe}_{47}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	kristallin	2629 ± 495	224 ± 12	$=\sigma_{dS}$	-
$\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	teilkristallin	2123 ± 237	208 ± 19	$=\sigma_{dS}$	-
$\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	kristallin	1979 ± 300	213 ± 25	$=\sigma_{dS}$	-
$\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	amorph	1848 ± 691	217 ± 23	$=\sigma_{dS}$	-
$\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$	amorph	1900 ± 312	215 ± 31	$=\sigma_{dS}$	-

7 Entwicklung von in-situ Glasmatrixkompositen

Ein Glasmatrixkomposit ist ein Werkstoff dessen Gefüge aus einer metallischen Glasmatrixphase und einer oder mehreren kristallinen, amorphen oder gasförmigen Phasen besteht (Abschnitt 2.5). Für Löffler *et al.* stellt diese Art von Gefüge eine von vier Möglichkeiten dar, die Plastizität von metallischen Gläsern zu verbessern [Loe06]. Deshalb wurde der Versuch unternommen, aus der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ ein Glasmatrixkomposit herzustellen.

Eckert *et al.* unterscheidet zwischen in-situ und ex-situ Glasmatrixkompositen [Eck07]. Ex-situ Glasmatrixkomposite können z.B. durch Schmelzinfiltration, mechanisches Legieren oder Sintern hergestellt werden. Bei in-situ Glasmatrixkompositen entsteht die Zweitphase direkt aus der Schmelze. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie sich mit Hilfe der Elemente Zirkonium, Titan, Niob, Kupfer und Silber in-situ Glasmatrixkomposite herstellen lassen.

7.1 ZrC- und TiC- Glasmatrixkomposite

Grundlage für die Herstellung eines in-situ Glasmatrixkomposits war die Überlegung, die sehr gute Glasbildungsfähigkeit der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ etwas herabzusetzen und damit eine teilweise Kristallisation während des Erstarrungsvorgangs zu provozieren. Da die hohe Glasbildungsfähigkeit hauptsächlich durch das Element Yttrium hervorgerufen wird [Ino89, Lu04], wurde nach Elementen gesucht, die ähnliche Eigenschaften wie Yttrium aufweisen, jedoch nicht so effektiv die Kristallisation unterdrücken. Zirkonium und Titan stehen im Periodensystem der Elemente Yttrium sehr nah. Beide Elemente weisen wie Yttrium eine hohe Sauerstoffaffinität auf und besitzen gegenüber den anderen Legierungselementen ebenfalls negative Mischungsenthalpien. Im Vergleich zu Yttrium ist der Atomradius der Elemente Zirkonium und Titan jedoch kleiner, was dazu führen sollte, die Glasbildungsfähigkeit abzusenken (Tab. 7.1).

Tab. 7.1: Atomradien der Elemente und Mischungsenthalpien von Yttrium, Zirkonium und Titan gegenüber Eisen, Chrom, Kobalt, Molybdän, Mangan, Kohlenstoff und Bor [dB88, www09b]

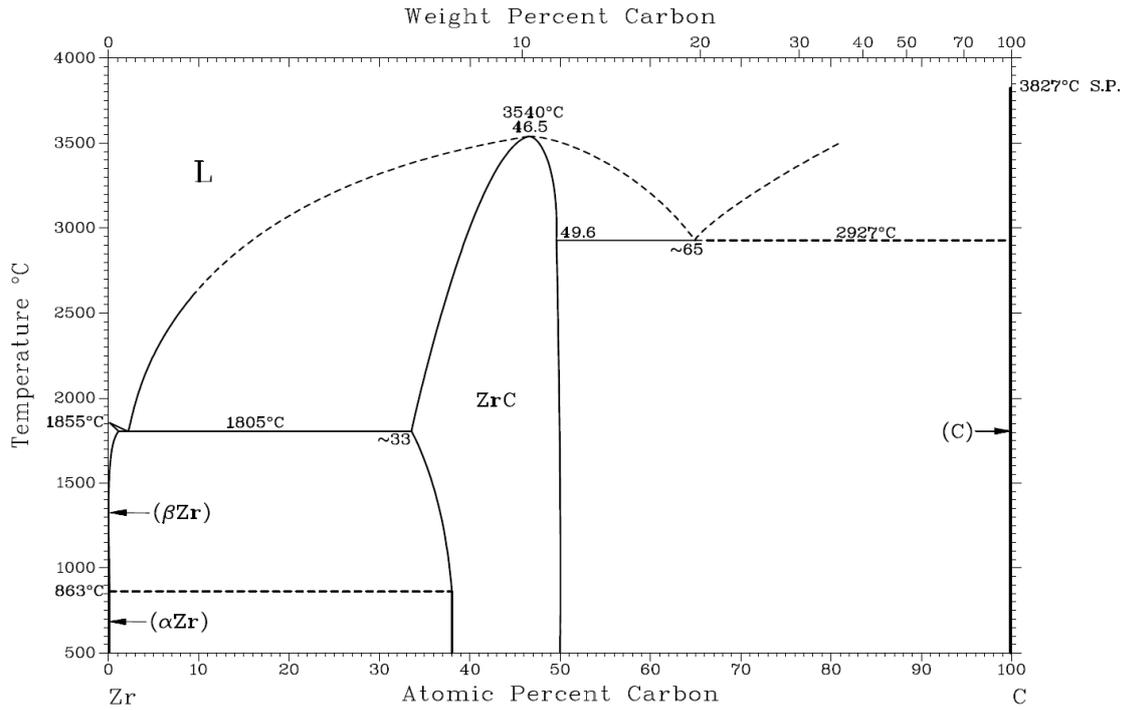
Element X	Mischungsenthalpien [kJ/mol]			empirischer Atomradius [pm]
	X-Y	X-Zr	X-Ti	
Fe	-1	-25	-17	140
Cr	11	-12	-7	140
Co	-22	-41	-28	135
Mo	24	-6	-4	145
Mn	-1	-15	-8	140
C	-27	-41	-19	70
B	-35	-56	-43	85
Y	-	-	-	180
Zr	-	-	-	155
Ti	-	-	-	140

Um den Einfluss von Zirkonium und Titan zu untersuchen, wurde die Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ ohne Yttrium im Induktionsofen hergestellt. Die Modifikationen mit 1-4 at.% Zirkonium bzw. Titan entstanden im Lichtbogenofen. Im Anschluss sind aus Bruchstücken der Lichtbogenschmelzknöpfe Stäbe ($\varnothing=3$ mm) und Bänder mittels Kupferkokillenguss bzw. Meltspin-Verfahren hergestellt worden.

Die Abbildungen 7.1 und 7.2 zeigen die Phasendiagramme Zr-C und Ti-C. Es ist zu erkennen, dass Kohlenstoff mit Zirkonium und Titan hochschmelzende Karbide bildet. Wenn sich diese Karbide gebildet haben, ist es kaum möglich sie aufzulösen, da ihre Schmelztemperaturen über 3000 °C liegen. Sie verbleiben zu großen Teilen beim Gießvorgang in Form von Schlacke in der Quarzglasdüse. Die naßchemische Analyse der Bandproben bestätigt, dass sich beide Elemente kaum gelöst haben und in wesentlich geringeren Mengen als eingewogen in der Legierung vorhanden sind (Tab. 7.2).

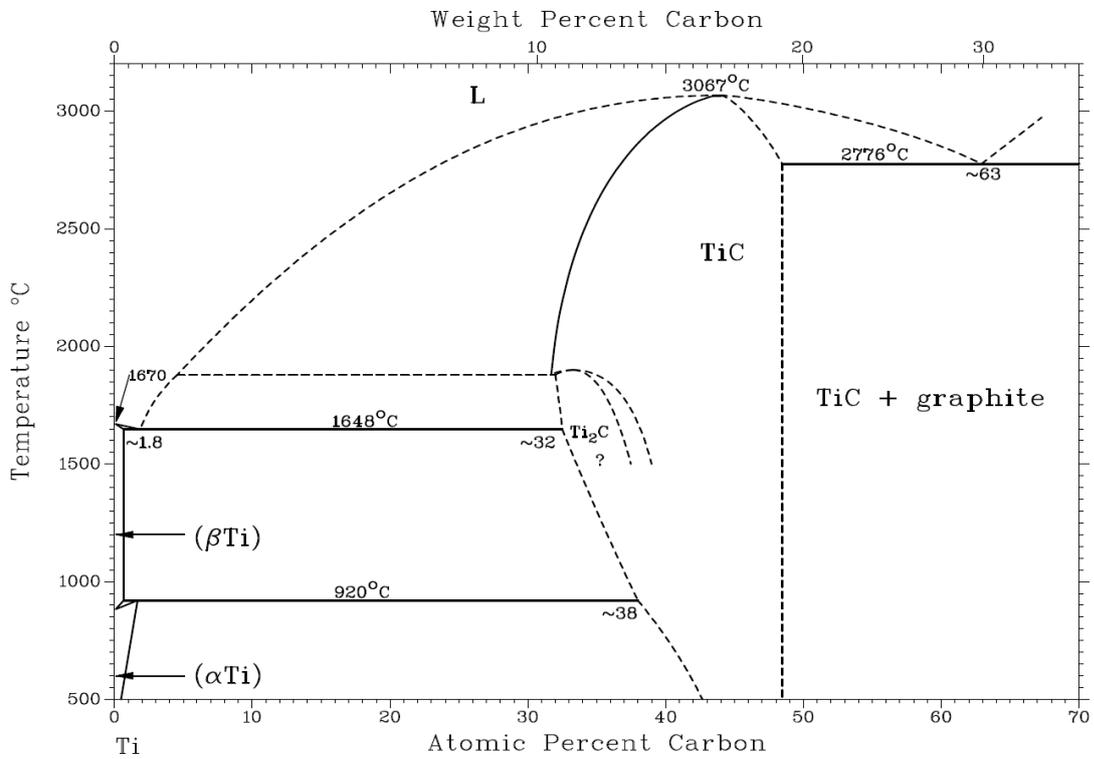
Tab. 7.2: Chemische Analyse der Zr-Modifikationen mit 1-4 at.% Zr

	Soll [m.%]	Ist [m.%]	Diff. [m.%]	Soll [m.%]	Ist [m.%]	Diff. [m.%]
	Zr			Ti		
$(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{99}\text{Zr}_1$	1,77	0,04	-1,73	-	-	-
$(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98}\text{Zr}_2$	3,50	0,96	-2,54	-	-	-
$(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{97}\text{Zr}_3$	5,22	1,29	-3,93	-	-	-
$(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{96}\text{Zr}_4$	6,90	0,94	-5,96	-	-	-
$(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{99}\text{Ti}_1$	-	-	-	0,94	0,20	-0,74
$(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98}\text{Ti}_2$	-	-	-	1,87	0,69	-1,18
$(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{97}\text{Ti}_3$	-	-	-	2,81	1,30	-1,51
$(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{96}\text{Ti}_4$	-	-	-	3,75	1,37	-2,38



(a) Phasendiagramm Zr-C

Abb. 7.1: Phasendiagramm Zr-C



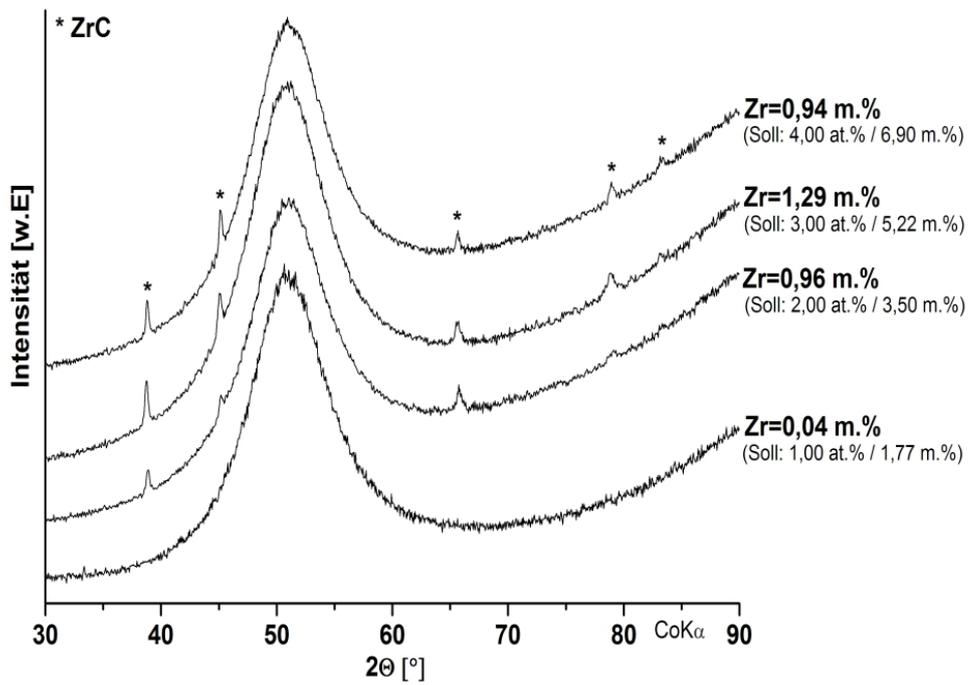
(a) Phasendiagramm Ti-C

Abb. 7.2: Phasendiagramm Ti-C

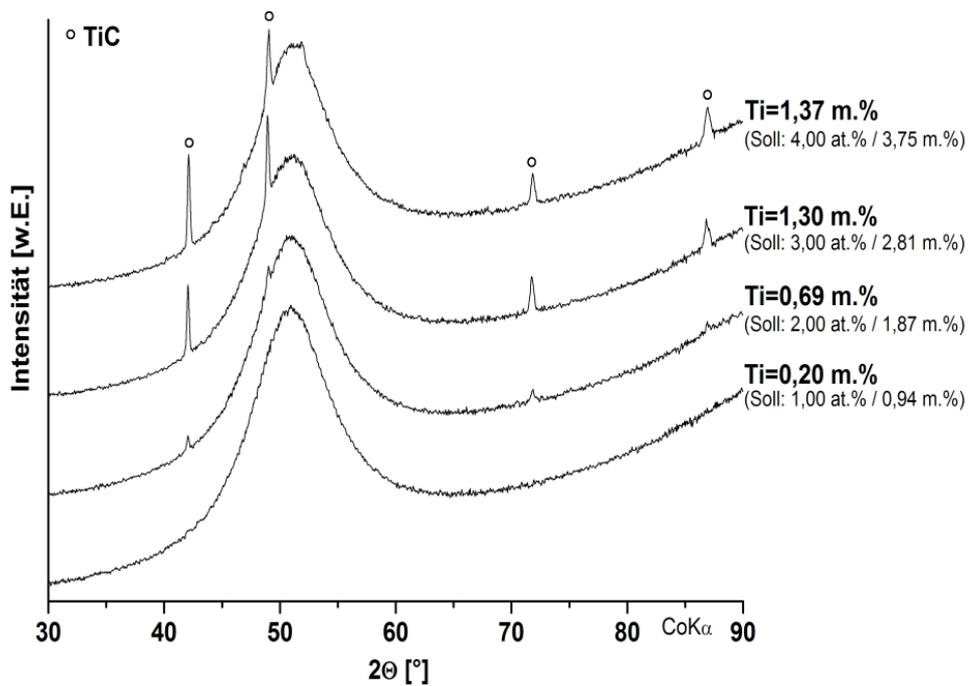
Die Stabproben der mit Zirkonium und Titan modifizierten Legierungen sind vollständig kristallin. Sie zerbrechen direkt nach der Erstarrung in der Kupferkokille in viele kleine Stücke. Nur Bandproben lassen sich teilamorph herstellen. Dabei bildet sich ein Gefüge aus amorpher Matrix mit darin eingelagerten Zirkonium- und Titankarbiden. Beide Gefügebestandteile sind mittels Röntgendiffraktometrie nachweisbar. Abbildung 7.3 zeigt Röntgendiffraktogramme der Bandproben der mit 1-4 at.% Zirkonium oder Titan modifizierten Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{100-x}(\text{Ti}, \text{Zr})_x$. Es ist zu erkennen, dass das Gefüge der Legierungen aus einem amorphen und einem kristallinen Anteil besteht. Der kristalline Anteil kann als ZrC bzw. TiC identifiziert werden. Mit zunehmendem ZrC- bzw. TiC-Gehalt verstärken sich die Intensitäten der Karbidreflexe. Bei der Untersuchung der thermischen Eigenschaften wurde festgestellt, dass sich das prinzipielle Kristallisationsverhalten durch die Modifikationen mit Zirkonium und Titan kaum ändert (Abb. 7.4-7.5). Nach dem Glasübergang folgen drei bis vier exotherme Reaktionen, welche in ihrer Art den in Kapitel 6 dargelegten Karbidbildungsreaktionen entsprechen. Im Fall der Zr-Modifikation wurde gefunden, dass mit steigendem Zirkoniumgehalt die Glasübergangstemperatur von 812 K auf 797 K sinkt und die Kristallisationstemperatur T_{x4} von 1025 K auf 1078 K steigt. Für die mit Titan modifizierte Legierung ist eine Korrelation zwischen dem Titangehalt und T_{x1} und T_{x2} erkennbar. Beide Temperaturen fallen mit steigendem Titangehalt. Für T_{x3} ist dieser Zusammenhang (bis auf die Legierung mit dem höchsten Titangehalt) auch gegeben.

Beide Elemente wirken auf die Basislegierung $\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90}$ entweder senkend auf die Glasübergangstemperatur (Zr-Modifikation) oder auf die Kristallisationstemperatur (Ti-Modifikation). Damit bestätigt sich die Hypothese, dass diese Elemente im Vergleich zu Yttrium die thermische Stabilität des Glaszustandes und damit die Glasbildungsfähigkeit herabsetzen. Es entstehen durch Rascherstarrung mittels Meltspinning Komposite aus einer amorphen Matrix und Karbiden. Dieser Gefügestand kann jedoch nicht auf Stäbe mit 3 mm Durchmesser übertragen werden, da die Glasbildungsfähigkeit zu gering ist.

Von Hand durchgeführte Biegetests an allen acht Modifikationen der Bänder ergeben kein plastisches Verhalten. Im Gegensatz dazu sind in der Literatur Ergebnisse von Choi-Yim *et al.* und Kato *et al.* veröffentlicht, die zeigen, dass mit Hilfe von ZrC und TiC Verbesserungen hinsichtlich der Plastizität erreichbar sind [CY97, Kat00]. Diese Ergebnisse beziehen sich jedoch auf Zirkoniumbasislegierungen, deren intrinsische Sprödigkeit wesentlich geringer ist.



(a)



(b)

Abb. 7.3: Röntgendiffraktogramme der mit a) Zirkonium und b) Titan modifizierten Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{100-x}(\text{Zr}, \text{Ti})_x$

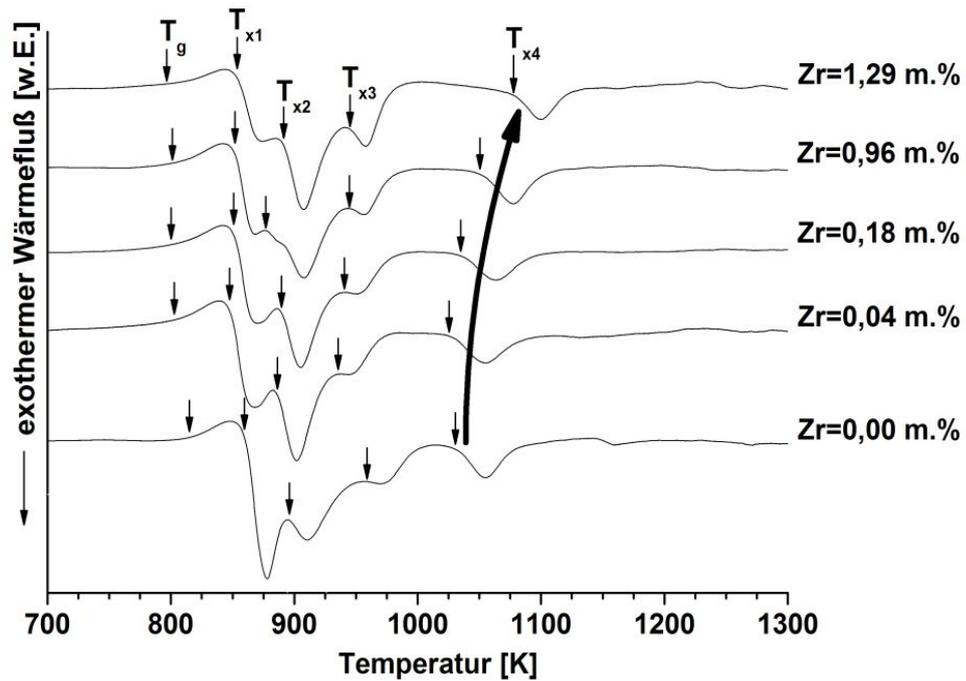


Abb. 7.4: DSC Kurven der mit Zirkonium modifizierten Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{100-x}\text{Zr}_x$

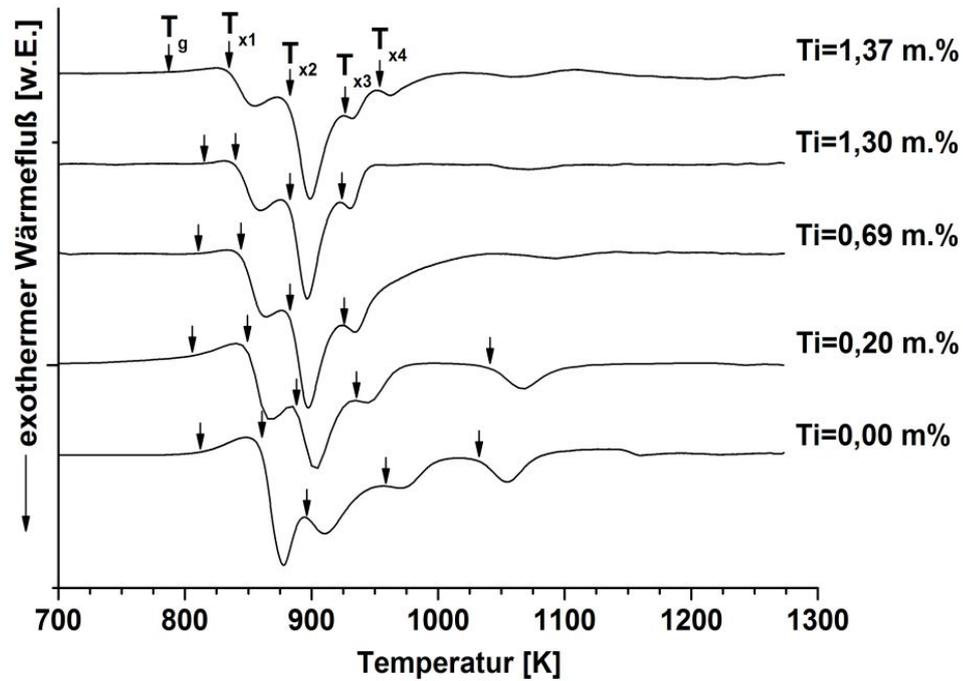


Abb. 7.5: DSC Kurven der mit Titan modifizierten Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{100-x}\text{Ti}_x$

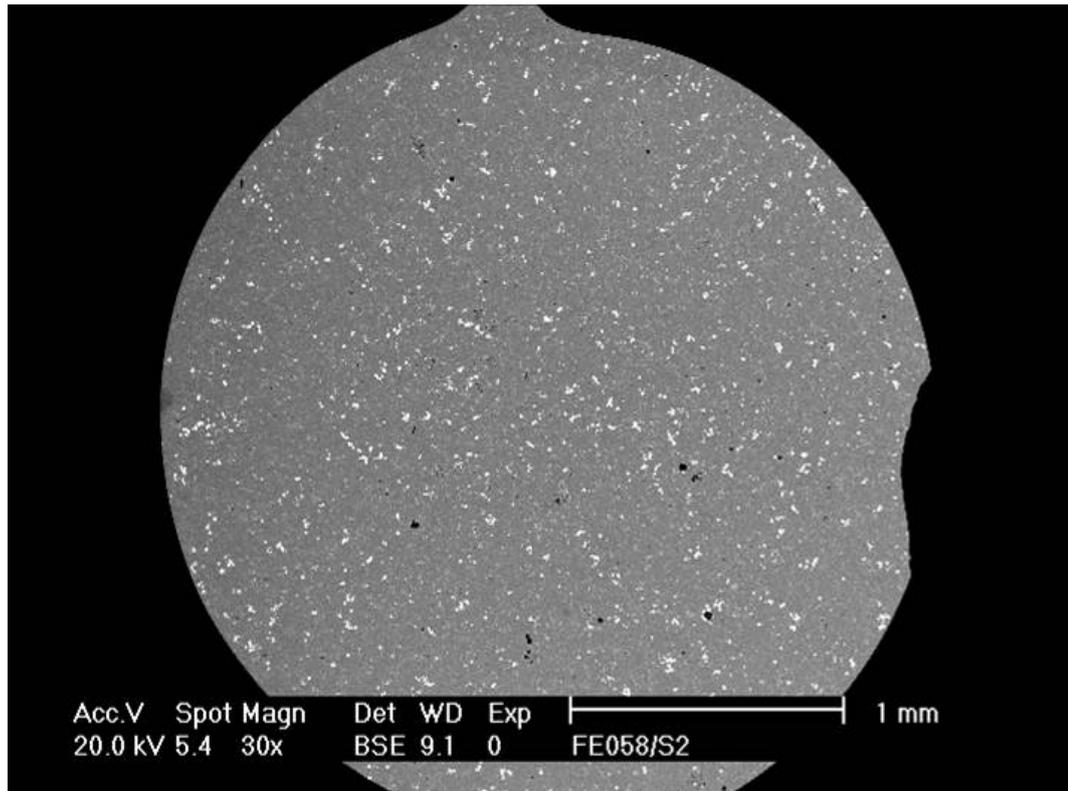
Tab. 7.3: Thermische Kennwerte der mit Zirkonium und Titan modifizierten Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{100-x}(\text{Ti}, \text{Zr})_x$

Zr-Gehalt [m.%]	Ti-Gehalt [m.%]	T _g K	T _{x1} K	T _{x2} K	T _{x3} K	T _{x4} K
1,29	-	797	854	891	945	1078
0,96	-	801	852	877	945	1051
0,18	-	800	851	890	941	1035
0,04	-	802	848	866	936	1025
-	1,37	787	835	883	927	954
-	1,30	815	840	883	924	-
-	0,69	810	844	883	926	-
-	0,20	805	849	888	935	1040

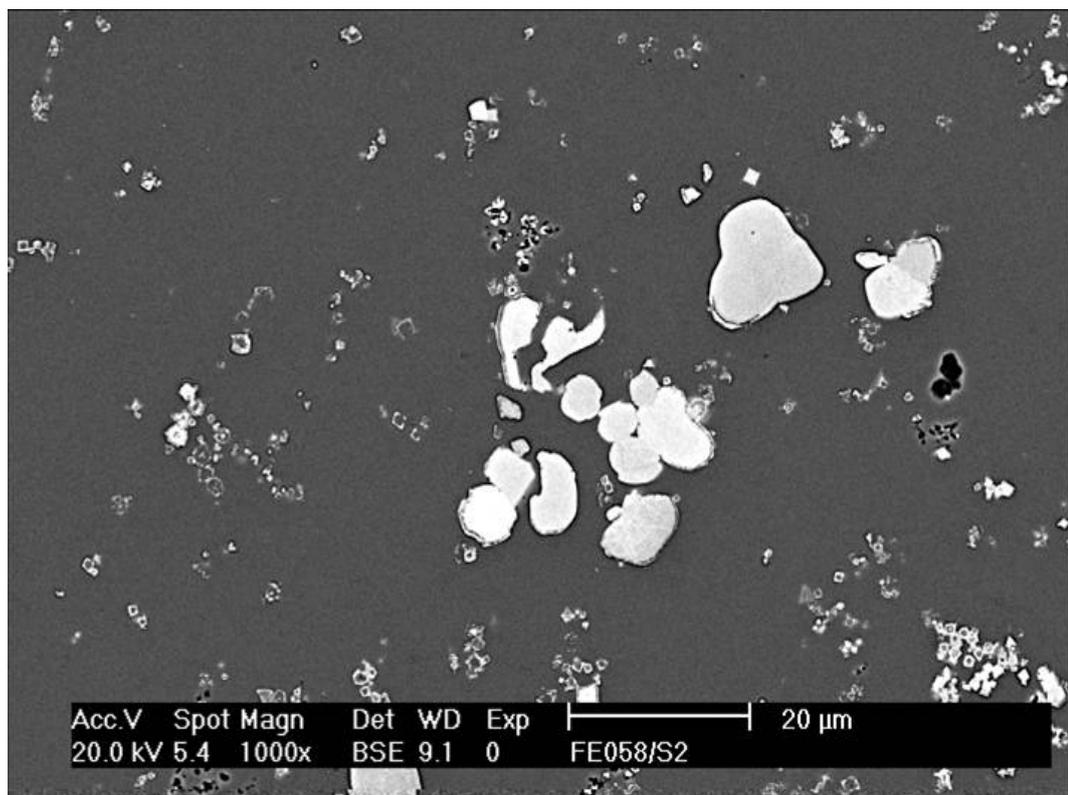
7.2 NbC-Glasmatrixkomposite

Auf dem Gebiet der Zirkonbasislegierungen gibt es Untersuchungen von Kühn *et al.*, in denen gezeigt wurde, dass mit Hilfe von Niob eine hochschmelzende kristalline Phase in der amorphen Matrixphase ausgeschieden werden kann. Durch diese niobreiche Phase gelang es, die plastischen Eigenschaften von amorphen Zirkonbasislegierungen zu verbessern [Kue04]. Auf Grundlage dieser Überlegung entstand die Idee, die Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ mit Niob zu modifizieren. Als Substitutionselement wurde Molybdän ausgewählt, da Molybdän, wie aus Kapitel 6 bekannt, neben Yttrium den größten Einfluss auf die Glasbildungsfähigkeit hat und eines der Hauptelemente der Legierung ist. Wird der Molybdängehalt reduziert, reduziert sich ebenfalls die Glasbildungsfähigkeit und somit erhöht sich die Möglichkeit für eine hochschmelzende Primärkristallisation. Der komplette Austausch von Molybdän durch Niob in Form der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ führt zu einer extremen Erhöhung der Schmelztemperatur was zur Folge hat, dass die Legierung im Induktionsschmelzverfahren selbst bei 1800°C nicht gießbar ist. Wird Molybdän zu einem Viertel durch Niob ersetzt bleibt die Gießbarkeit erhalten.

Abbildung 7.6 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Stabquerschnitts der Legierung $[\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5(\text{Mo}_{75}\text{Nb}_{15})_{12,61}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9}]_{98,5}\text{Y}_{1,5}$. Es ist eine graue Matrixphase und eine darin eingebettete helle Phase zu erkennen. EDX-Messungen zeigen einen hohen Niobanteil in der hellen Phase. Eine Röntgenbeugungsmessung über den Querschnitt dieser Probe offenbart, dass das Gefüge aus einer amorphen Matrix und Niobkarbid besteht (Abb. 7.7).



(a)



(b)

Abb. 7.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Legierung $\text{Fe}_{43,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}$ $(\text{Mo}_{75}\text{Nb}_{15})_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$. a) Gesamter Querschnitt der Stabprobe mit 3 mm Durchmesser. b) Vergrößerter Ausschnitt aus Teilbild a)

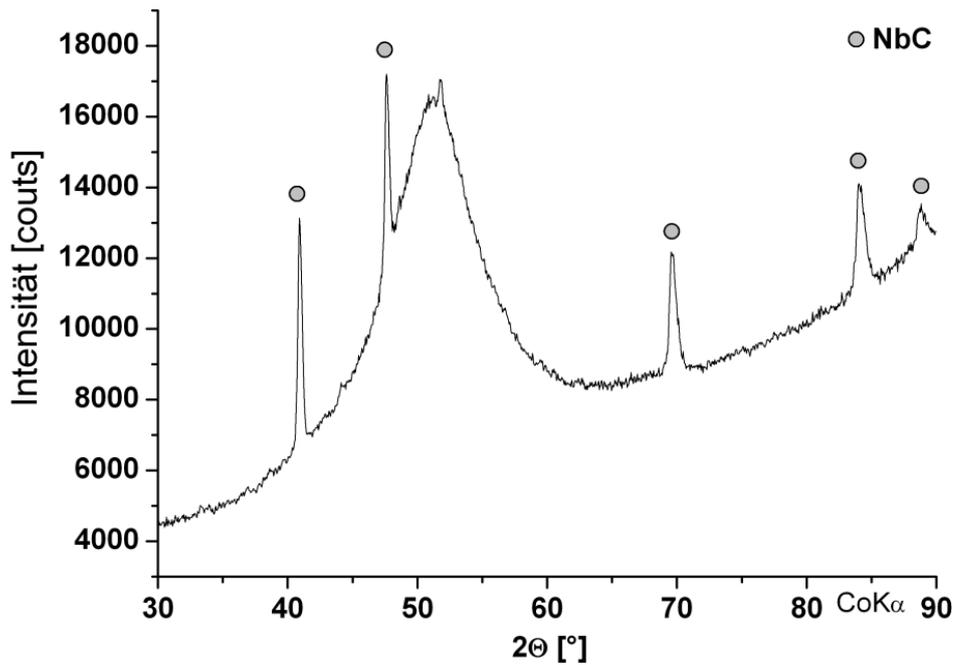


Abb. 7.7: Röntgendiffraktogramm der Legierung $\text{Fe}_{43,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}(\text{Mo}_{75}\text{Nb}_{15})_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$ (Stabprobe mit 3 mm Durchmesser)

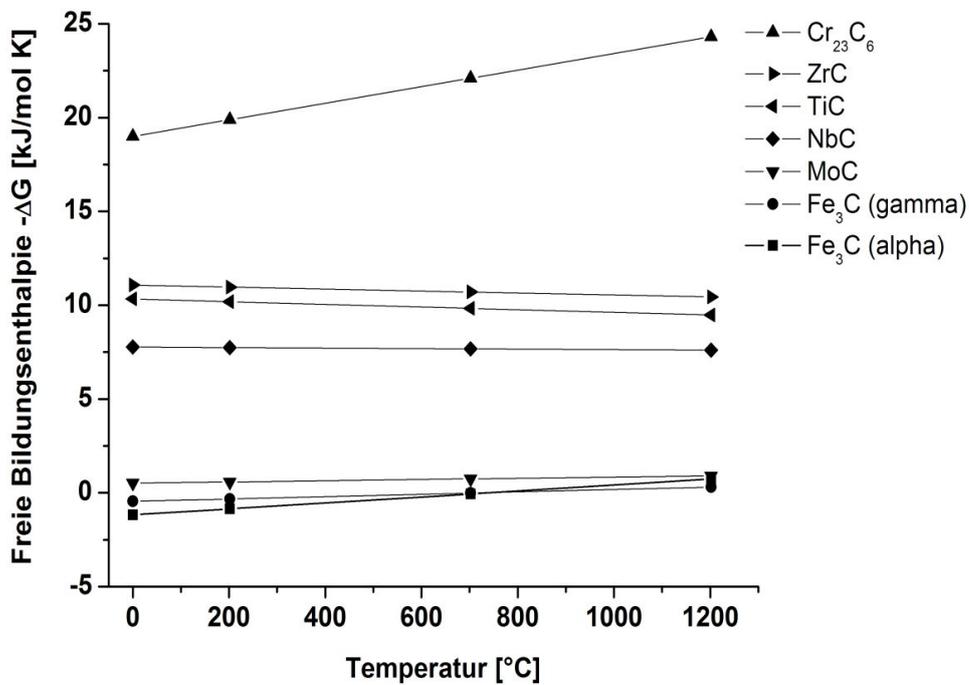


Abb. 7.8: Freie Bildungsenthalpien der Phasen Cr_{23}C_6 , ZrC, TiC, NbC, MoC und Fe_3C von 0-1200 °C [www09a]

Ursache für die NbC-Bildung ist, wie schon im Abschnitt 7.1 anhand der mit Zirkonium und Titan modifizierten Legierungen beschrieben, die hohe Schmelztemperatur ($T_S \sim 3600^\circ\text{C}$) und die Freie Bildungsenthalpie von NbC. Abbildung 7.8 zeigt die Freie Bildungsenthalpie verschiedener Karbide. Das Karbid NbC hat zwar eine niedrigere Bildungsenthalpie als TiC oder ZrC, jedoch ist sie immer noch ca. sieben mal größer als die des Fe_3C oder MoC. Obwohl Cr_{23}C_6 die höchste hier aufgeführte negative Bildungsenthalpie besitzt, wird es aufgrund der Komplexität der Elementarzelle und der niedrigeren Schmelztemperatur ($T_S \sim 1576^\circ\text{C}$) nicht als Primärphase gebildet (Tab. 6.2). Mechanische Messungen an Proben dieser Legierung ergaben Festigkeiten von $3067 \text{ MPa} \pm 450 \text{ MPa}$ bei elastischen Dehnungen von $1,55 \pm 0,26 \%$ und einem E-Modul von $224 \pm 15 \text{ GPa}$. Plastische Verformungen sind nicht vorhanden.

7.3 Silber- und Kupfer-Glasmatrixkomposite

Wie im Kapitel 5 dargestellt, ist es nicht möglich die Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ mittels Wärmebehandlung teilweise in $\alpha\text{-Fe}$ zu kristallisieren. In Kapitel 6 wurde eine Lösung gefunden, durch Legierungsmodifikation ein Komposit aus amorpher Matrix und $\alpha\text{-Eisen}$ herzustellen. Jedoch war dieses Gefüge nur in Band-/Splatproben realisierbar. Die Abschnitte 7.1-7.2 zeigen weitere Möglichkeiten der Kompositherstellung, aber auch diese verbessern nicht die Plastizität.

Mit dem Ziel eine duktile metallische Phase in das Gefüge der Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ zu integrieren, wurde diese Legierung mit Silber und Kupfer modifiziert. Beide Elemente bilden keine Karbide und Boride und sie weisen gegenüber den Elementen Eisen, Chrom, Kobalt, Molybdän und Mangan eine positive Mischungsenthalpien auf, d.h. sie sind im Gleichgewichtszustand nicht mit diesen Elementen mischbar (Tab. 7.4). Da die Legierungen jedoch mittels Kupferkokillenguss rasch erstarrt wurden, ist eine teilweise Löslichkeit denkbar.

Tab. 7.4: Mischungsenthalpien der Elemente Eisen, Chrom, Kobalt, Molybdän, Mangan und Yttrium mit Silber und Kupfer [kJ/mol][dB88]

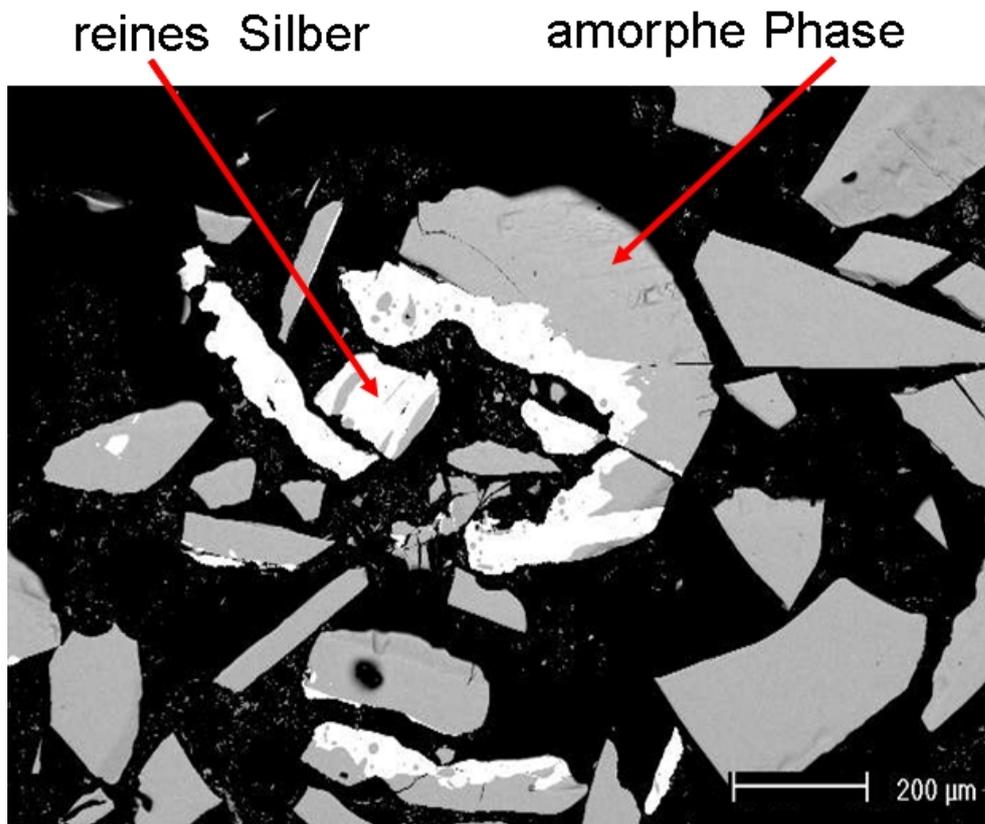
Element	Fe	Cr	Co	Mo	Mn	Y
Ag	+28	+27	+19	+37	+13	-29
Cu	+13	+12	+6	+19	+4	-22

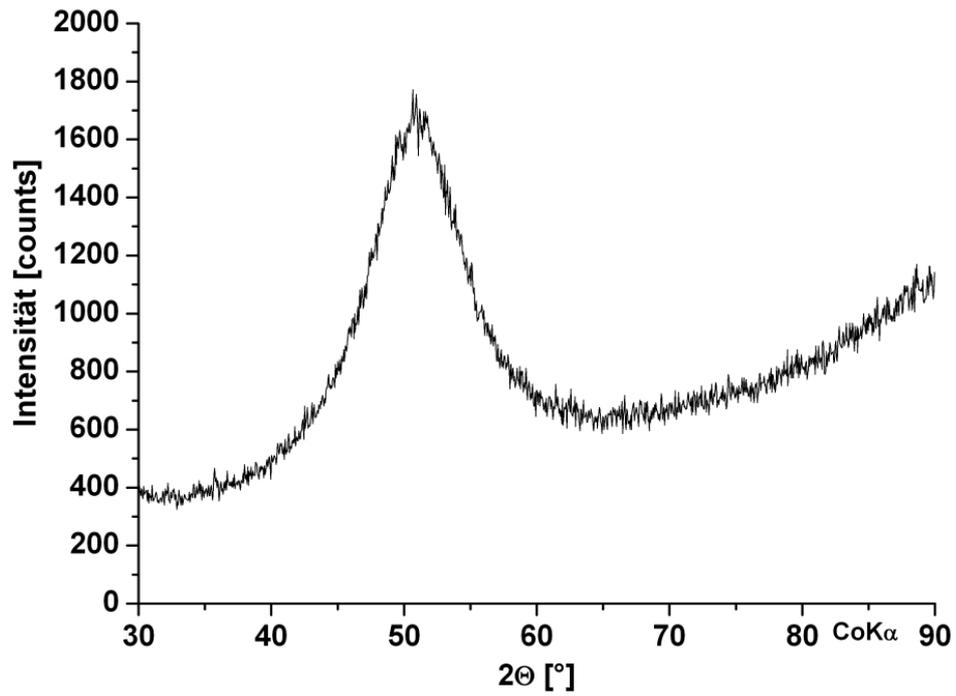
7.3.1 Silber-Glasmatrixkomposite

Der Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ wurde mittels Lichtbogenschmelzen mit jeweils 0,5 at.% bzw. 1,0 at.% Silber legiert. Anschließend sind aus diesen Vorlegierungen Stäbe und Bänder hergestellt worden. Abbildung 7.10 zeigt Röntgendiffraktogramme, die aus verschiedene Querschnitten der Stabproben entnommen wurden. Abbildung 7.10 a zeigt ein Röntgendiffraktogramm mit einem breiten diffusen Beugungsmaxima wie es typisch für amorphe Proben ist. In Abbildung 7.10 b sind zusätzlich scharfe Reflexe zu erkennen, die reinem Silber zugeordnet werden können. Erstaunlicherweise handelt es sich bei Abbildung 7.10 b um ein Röntgendiffraktogramm einer Probe mit geringem Silbergehalt (0,5 at.%). Weitere Röntgenmessungen an verschiedenen Proben ergaben, dass das Auftreten der Silberreflexe nicht mit den zulegierten Silbermengen korreliert. Silber verteilt sich extrem inhomogen.

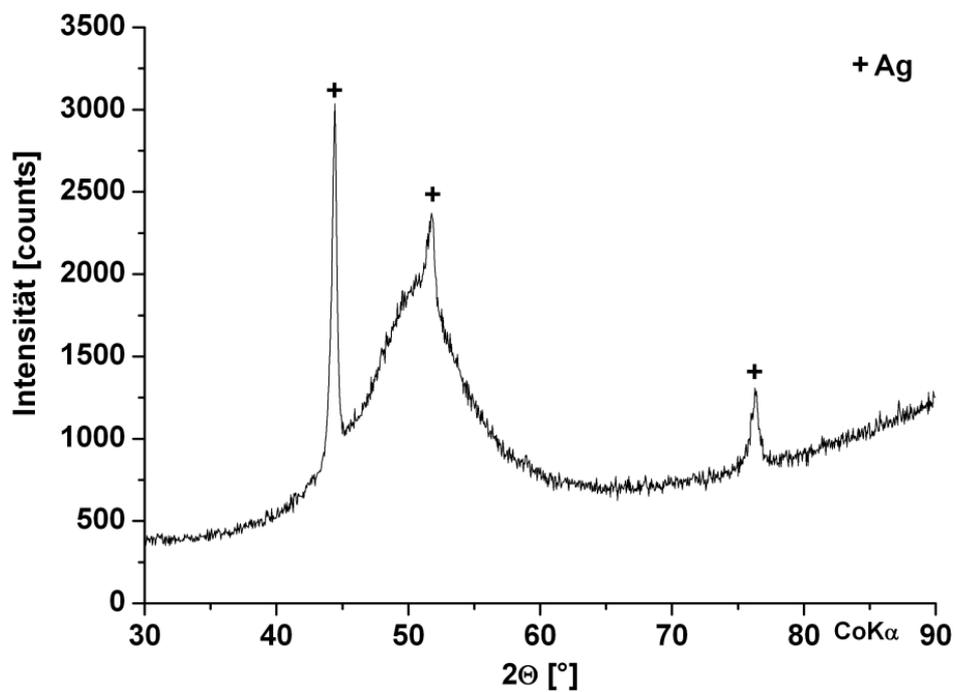
Um herauszufinden, ob die Löslichkeit des Silbers von der Abkühlrate abhängt, wurden auch Bänder aus den silbermodifizierten Vorlegierungen hergestellt. Eventuell in der Schmelze gelöstes Silber hat bei diesem Herstellungsprozess weniger Zeit sich aus der Schmelze zu separieren. Abbildung 7.9 zeigt eingebettete Bandstücke. Es ist zu erkennen, dass Silber selbst bei hohen Abkühlraten von ca. 10^6 K/s nicht zwangsgelöst werden kann. EDX Messungen ergeben, dass es sich bei der Silberphase um reines Silber handelt.

Abb. 7.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Bandstücken der Legierungen $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{100-x}\text{Ag}_x$ mit $x=0,5$ und $1,0$





(a)



(b)

Abb. 7.10: Röntgendiffraktogramme der Legierungen $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{100-x}\text{Ag}_x$ mit a) $x=1,0$ und b) $x=0,5$

7.3.2 Kupfer-Glasmatrixkomposite

Da Silber selbst bei hohen Abkühlraten während der Herstellung nicht zwangsgelöst werden konnte, ist anstatt von Silber das Element Kupfer hinzulegiert worden. Es hat gegenüber den Elementen Eisen, Chrom, Kobalt, Molybdän und Mangan eine geringere positive Mischungsenthalpie im Vergleich zu Silber (Tab. 7.4). Demzufolge sollte eine Zwangslösung von Kupfer besser möglich sein.

Abbildung 7.12 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der mit 1-2 at.% Kupfer modifizierten Legierung $[(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{100-x}\text{Cu}_x$. Im Teilbild 7.12 a ist ein Querschliff einer Stabprobe abgebildet, der eine fein verteilte kupferreiche Phase (lt. EDX Messungen) in einer amorphen Matrixphase zeigt. Die Teilabbildung 7.12 b bildet eine grob verteilte kupferreiche Phase in der gleichen Matrixphase ab. Eine genaue Quantifizierung der eingelagerten Phase mittels EDX ist nicht möglich, da Kohlenstoff und Bor nicht genau bestimmt werden können. Untersuchungen an mehreren Querschnitten innerhalb eines Stabes ergeben, dass auch die kupferreiche Phase nicht homogen im Gefüge verteilt werden kann. Grobe Phasenanteile finden sich unabhängig vom Kupfergehalt in jeder kupfermodifizierten Probe.

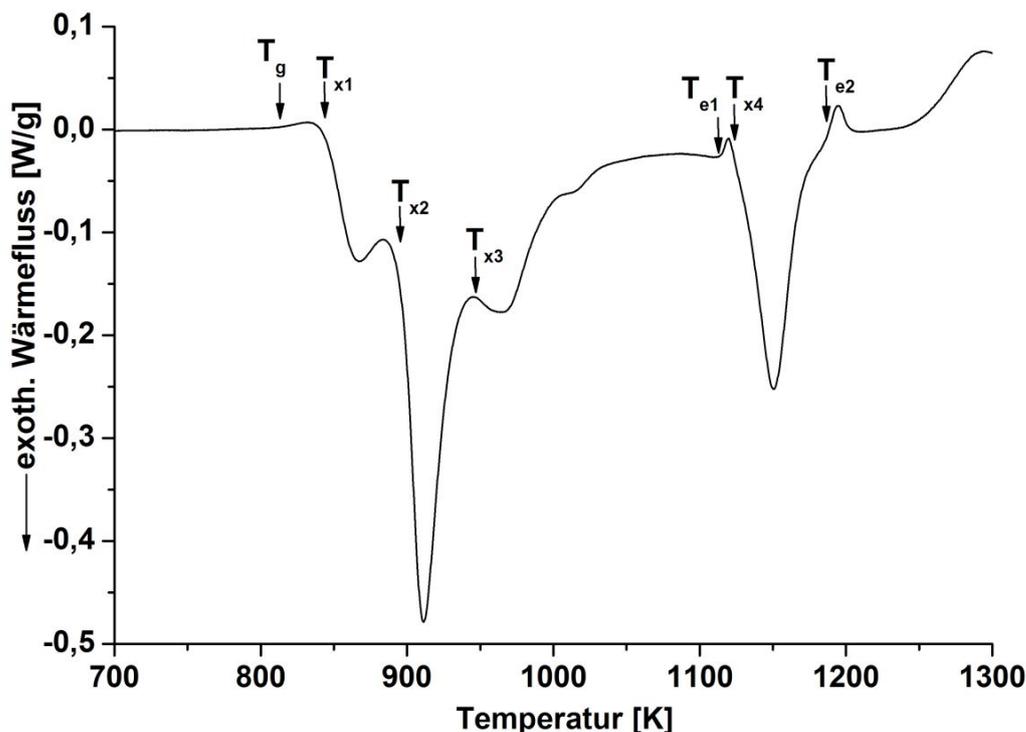
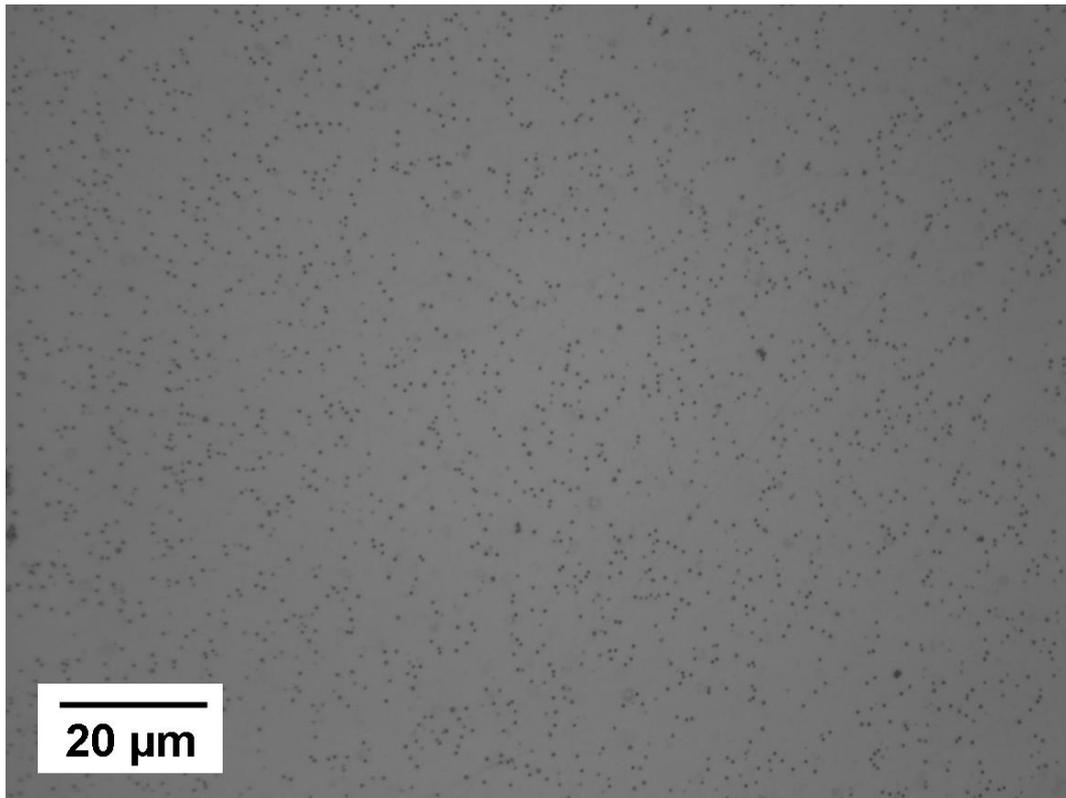
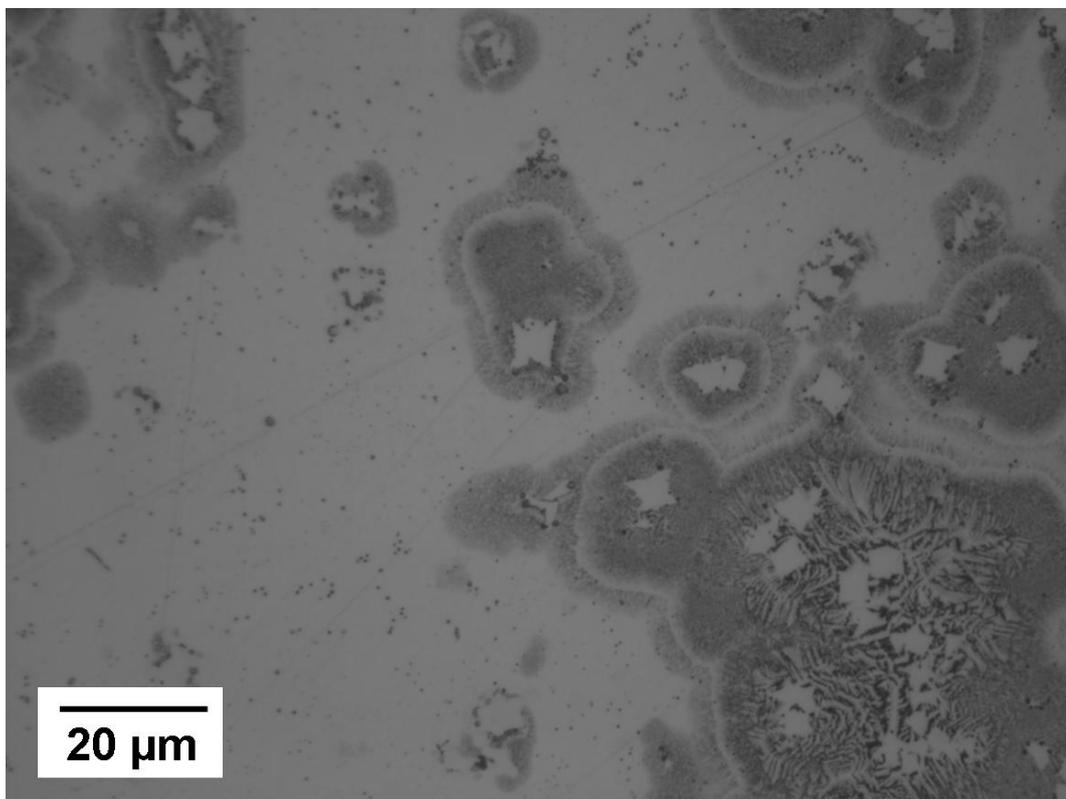


Abb. 7.11: DSC-Kurve der Legierung $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{98}\text{Cu}_2$



(a)



(b)

Abb. 7.12: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Legierungen $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{100-x}\text{Cu}_x$ mit $X=1$ und 2 , a) Matrixphase mit fein verteilter Zweitphase. b) Matrixphase mit grob verteilter Zweitphase

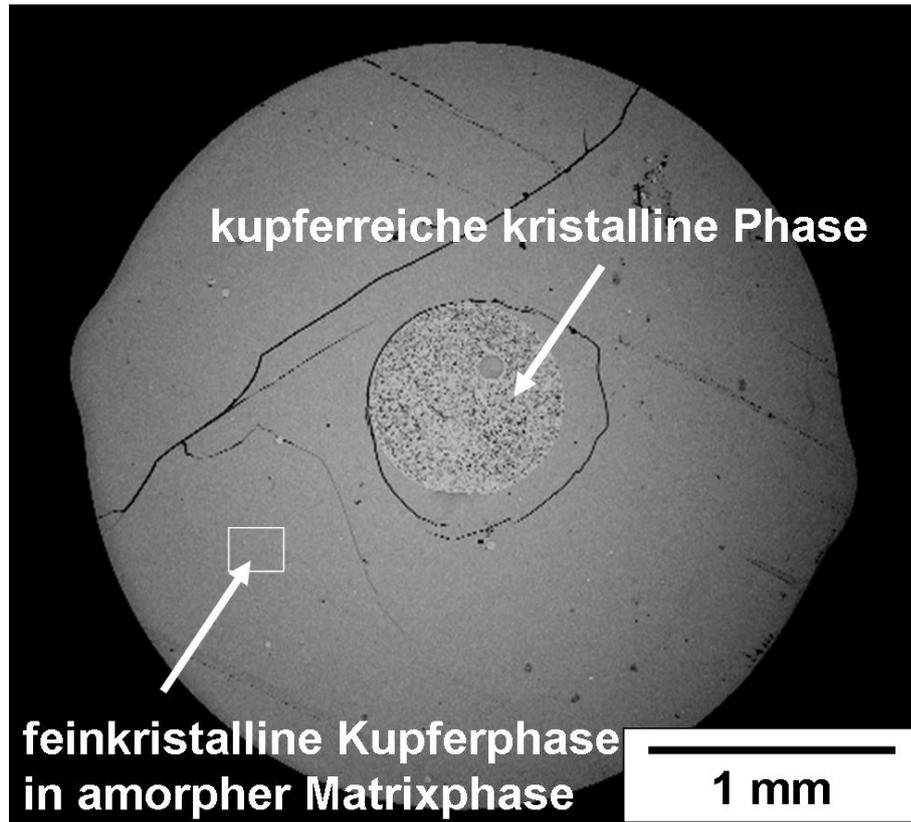
Der amorphe Matrixphasenanteil kann mittels DSC-Messung nachgewiesen werden. Abbildung 7.11 zeigt eine DSC Kurve einer Stabprobe (Durchmesser 3mm) der Legierung $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{98}\text{Cu}_2$. Es sind ein Glasübergang und vier exotherme Kristallisationsreaktionen T_{x1} - T_{x4} zu erkennen. Im Vergleich zur unmodifizierten Ausgangslegierung sind zusätzlich zwei endotherme Reaktionen T_{e1} und T_{e2} enthalten. Die zugehörigen Temperaturen gibt Tabelle 7.5 an. Die endothermen Reaktionen könnten Aufschmelzvorgänge der kupferreichen kristallinen Phase repräsentieren, welche sich mit der Kristallisationsreaktion der Matrixphase überlagern.

Tab. 7.5: Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperaturen T_{x1} - T_{x4} , endotherm. Reaktionen T_{E1} - T_{E2} , Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT_x , Solidustemperatur T_s und Liquidustemperatur T_l der Legierung $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{98}\text{Cu}_2$ in K

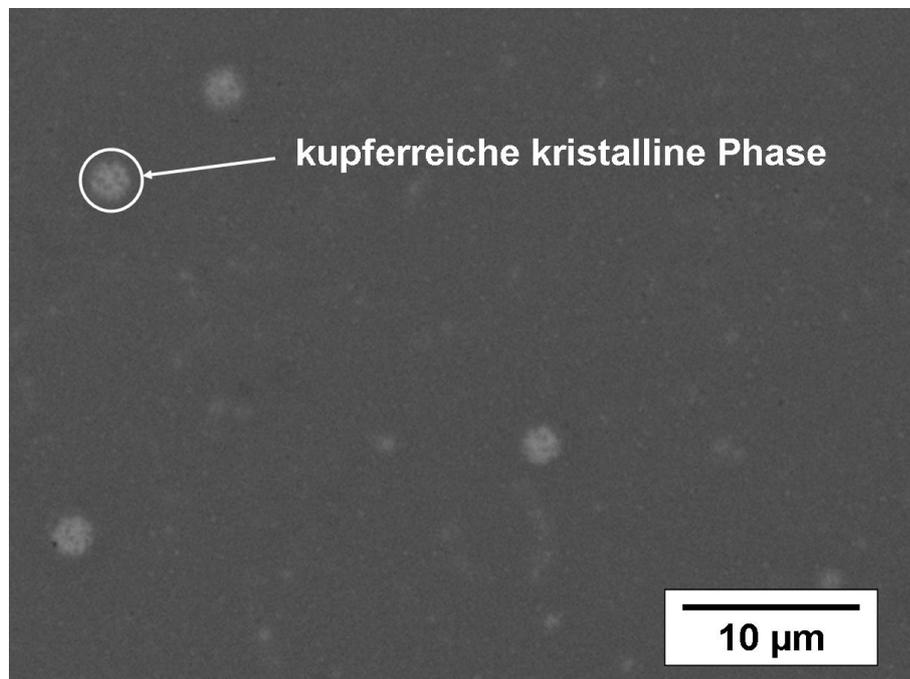
Kenn- werte	T_g	T_{x1}	T_{x2}	T_{x3}	T_{x4}	T_{e1}	T_{e2}	ΔT_x	T_s	T_l	T_{rg}
	813,6	843,9	895,7	946,9	1124,2	1113,9	1124,2	30,3	1355,2	1402,1	0,5803

Druckversuche wurden nur an Stäben durchgeführt, welche mit 1 at.% Kupfer modifiziert wurden. Die Probestäbe aus der Legierung, die mit 2 at.% Kupfer modifiziert wurden, zerbrachen während der Erstarrung in der Kokille. Eine Erklärung für den Bruch gibt Abbildung 7.13. Sie zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Stabquerschnitts der Legierung $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{98}\text{Cu}_2$. Es sind Risse, ein in der Mitte des Querschnitts befindlicher grobkristalliner Bereich (Abb. 7.13 a) und ein amorpher Bereich mit fein verteilter kristalliner Phase zu erkennen (Abb. 7.13 b). Die Verteilung von grobkristallinem Bereich (Stabmitte) und amorphem Bereich mit fein verteilter kristalliner Phase (Stabrand) ist zufällig und stellt sich in anderen Bereichen des Stabquerschnitts anders dar. Die in Abbildung 7.13 zu sehenden Risse treten durch innere Spannungen auf und sind mit der verschieden starken Schrumpfung der kristallinen und amorphen Phase während der Erstarrung zu begründen. Die kristalline Phase schrumpft wesentlich stärker, was am deutlichsten am nahezu kreisförmigen Riss um den kristallinen Bereich im Stabinneren erkennbar ist.

Die Druckversuche an den Stäben (Durchmesser 3 mm), welche mit 1 at.% Kupfer modifiziert wurden, ergaben elastische Druckfestigkeiten von bis zu 3300 MPa bei Dehnungen bis zu 1,65 %. Der E-Modul wurde zu Werten zwischen 206-226 GPa bestimmt. Es konnte keine plastische Dehnung festgestellt werden. Aufgrund der inneren Spannungen und der Risse in der Probe sind einige Proben schon beim Einbau in die Druckprüfmaschine zerbrochen. Deshalb sind die Angaben zur Festigkeit nur als Richtwerte anzusehen, da sie nicht zuverlässig reproduziert werden können.



(a)



(b)

Abb. 7.13: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines Stabquerschliffs der Legierung $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{98}\text{Cu}_2$. a) Übersicht über den gesamten Querschnitt. b) Amorphe Phase mit feinkristalliner Kupferphase

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der strukturellen, thermischen und mechanischen Charakterisierung von amorphen und teilamorphen Eisenbasislegierungen. Diese zeichnen sich im Vergleich zu anderen amorphen Legierungen und kristallinen Eisenbasislegierungen (i. A. Stähle) besonders durch ihre hohe Druckfestigkeit von bis zu 4000 MPa aus. Leider steht diesem Vorteil die fehlende plastische Verformbarkeit gegenüber. Diese ist für viele Anwendungsbereiche notwendig, um im Fall der Überlastung den Bruch des Bauteils zu verhindern. Hauptursache für das spröde Verhalten von amorphen Eisenbasislegierungen ist neben den hohen atomaren Bindungskräften die ungebremste Ausbreitung von Rissen in der amorphen Phase. Verschiedene Arbeiten an amorphen Legierungssystemen haben gezeigt, dass sich die Rissausbreitung durch Kompositbildung verzögern lässt. Dies hat eine Erhöhung der makroskopischen plastischen Verformbarkeit zur Folge. Auf dieser Grundlage wurde die Hypothese aufgestellt, dass sich auch amorphe Eisenbasislegierungen durch Kompositbildung in ihren plastischen Eigenschaften verbessern lassen. Unter einer Vielzahl von amorphen Eisenbasislegierungen wurde die Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ als Ausgangspunkt für die Kompositherstellung ausgewählt. Diese Legierung zeichnet sich vor allem durch ihre sehr gute Glasbildungsfähigkeit aus, was sich in einem hohen kritischen Gießdurchmesser von mehr als 1 cm widerspiegelt. Damit ermöglicht diese Legierung in einem weiten Bereich Zusammensetzungsmodifikationen ohne dass die glasige Struktur verloren geht. Diese Modifikationen bieten die Chance kristalline Phasen in der Glasmatrixphase entstehen zu lassen.

Um Stabproben aus der Startlegierung herzustellen, wurden verschiedene im Institut verfügbare Gießtechniken getestet. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf eine geringe Porosität der Proben gelegt, da diese die Druckfestigkeit erheblich verschlechtert. Als geeignetes Gießverfahren hat sich dabei der Druckguss mittels einer modifizierten Meltspinnanlage der Firma Bühler erwiesen. Für thermische und strukturelle Untersuchungen wurden zusätzlich Band- und Splatproben hergestellt.

Aus der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten der Kompositherstellung bekannt. Es wird zwischen in-situ und ex-situ Methoden unterschieden. In-situ Komposite entstehen während der Erstarrung aus dem Gießprozess oder durch Wärmebehandlung der Glasphase. Ex-situ Komposite werden durch externe Zugabe einer Zweitphase zur Glasphase hergestellt. Um entscheiden zu können, welche Prozessroute zur Kompositherstellung für die Startlegierung geeignet ist, wurde diese ausführlich charakterisiert. Dabei wurden folgende

Erkenntnisse gewonnen:

- Die in der Literatur gemachten Angaben zur Glasbildungsfähigkeit und zum thermischen Verhalten können bestätigt werden. Der maximale kritische Gießdurchmesser von 12 mm ist aber nur erreichbar, wenn eine gute Wärmeableitung durch die Kupferkokille gegeben ist. Größere Schmelzmassen (z.B. 300 g) heizen selbst große Kupferkokillen sehr stark auf, sodass 10-12 mm dicke Stäbe nur im unteren Stabebereich amorph erstarren. Bei geringeren Durchmessern (z.B. 3 mm) können Stäbe problemlos vollständig amorph gegossen werden.
- Ex-situ Komposite durch Einpressen einer kristallinen Phase in die amorphe Legierung im Bereich der unterkühlten Schmelze scheidet als Herstellungsmöglichkeit aus, da die Viskosität auf minimal 10^9 Pas sinkt. Vorteilhaft wären Viskositäten im Bereich von 10^4 - 10^5 Pas.
- Die Druckfestigkeit der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ wird in der Literatur mit ≈ 3000 MPa angegeben. Eigene Messungen ergeben Druckfestigkeiten zwischen 1250 MPa und 4250 MPa. Dabei zerfallen die Proben in unzählige Teilstücke mit einer Größe zwischen 0,01-1 mm. Röntgentomographische Aufnahmen zeigen, dass die Proben zwar entlang der maximalen Scherspannung unter ca. 45° brechen, aber zusätzlich treten sekundäre Wingcracks auf, die die Proben schlussendlich in viele Einzelteile zerfallen lassen.
- Durch schrittweise Kristallisation der amorphen Phase entsteht ein Gefüge aus verschiedenen komplexen Karbiden mit großen Elementarzellen (Gitterparameter ~ 10 Å). Als erstes kristallisiert die Phase $\text{M}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ mit $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$ und Mn . Im Anschluss bilden sich $\text{Mo}_{12}(\text{Co}, \text{Fe})_{22}\text{C}_{10}$ und $\text{Mo}_3(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{C}$. Die Karbide lassen die Härte von ≈ 1200 HV auf ≈ 1600 HV steigen. Aussagekräftige Druckfestigkeiten in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad sind aufgrund der Schwankungsbreite der Festigkeiten von ≈ 1500 MPa nicht ermittelbar.

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse bei der Charakterisierung der Startlegierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ wurde die Entscheidung getroffen, sich näher mit dem Einfluss der Hauptlegierungselemente Kobalt, Chrom und Molybdän zu beschäftigen. Ziel der Untersuchungen war es herauszufinden, wie diese Elemente das Glasbildungsverhalten und die Kristallisationssequenz beeinflussen, um die Bildung spröder Karbide/Boride während einer Wärmebehandlung zu vermeiden und gleichzeitig die Glasbildungsfähigkeit zu erhalten. Dazu wurde das System Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y zunächst auf das Fe-C-B System reduziert und dann schrittweise wieder zum System Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y erweitert. Dabei wurde folgendes festgestellt:

- Durch die Änderung der Zusammensetzung der eutektischen Legierung $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$ in $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ wurde die Bildung der komplexen Karbide $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ und $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ bei der Erstarrung thermodynamisch begünstigt. Dies hat zur Folge, dass sich

kristallographisch einfache Strukturen, wie das kubisch raumzentrierte α -Fe bzw. das kubisch flächenzentrierte γ -Fe, nicht bilden. Die bevorzugte Bildung komplexer Kristallstrukturen unterstützt die Glasbildungsfähigkeit.

- Der Austausch von 2 at.% Eisen durch Yttrium in der Legierung $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ führt zu einer quaternären eutektischen Zusammensetzung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$. Damit wird die Glasbildungsfähigkeit weiter unterstützt und es ist dadurch möglich, diese Legierung im Meltspin-Verfahren amorph herzustellen.
- Die Modifizierung der Legierung $\text{Fe}_{77}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ mit Kobalt, Chrom und Molybdän verbessert die Glasbildungsfähigkeit weiter. Kobalt wirkt förderlich, da es die Solidus- und Liquidustemperatur absenkt. Chrom erhöht hauptsächlich die Glasübergangstemperatur T_g . Das Legierungselement Molybdän vereint die beiden positiven Eigenschaften von Kobalt und Chrom auf die Glasbildungsfähigkeit, da es sowohl die Solidus- und Liquidustemperatur senkt als auch T_g erhöht.
- Wird das amorphe System Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y mit einer Heizrate von 20 K/min bis zum Schmelzpunkt aufgeheizt, fördern die Elemente Kobalt und Chrom die Bildung der Phasen $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ und α -Fe. Ist ein hoher Chromgehalt vorhanden, entsteht als erstes $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ und im Anschluss α -Fe. Bei hohen Kobaltgehalten entstehen diese beiden Phasen gleichzeitig. Besonders Kobalt verringert aufgrund der Förderung der α -Fe Kristallisation die Glasbildungsfähigkeit. Molybdän verringert bzw. unterdrückt die Kristallisation der α -Phase. Es formen sich komplexe Karbide mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{C}$ und $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{22}\text{C}_{10}$ wobei $\text{Fe}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ als erstes kristallisiert. Die Bildung dieser komplexen Karbide wirkt positiv auf die Glasbildungseigenschaft. Die Zusammensetzung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ führt aufgrund des Molybdängehaltes zu einer hohen Glasbildungsfähigkeit (kritischer Gießdurchmesser $>3\text{mm}$) und gleichzeitig aufgrund des Kobaltgehaltes zur primären Kristallisation von α -Fe während der Wärmebehandlung. Somit ermöglicht diese Legierung die Kompositherstellung aus amorpher Matrixphase und duktiler α -Fe Phase. Die Kristallisation der α -Phase ist jedoch nur aus rasch erstarrten Proben (Bänder/Splats) dieser Legierung möglich. Amorphe Massivproben (Durchmesser $>1\text{mm}$) haben trotz gleicher amorpher Struktur ein anderes Kristallisationsverhalten.

Da sich mit den bereits acht Legierungselementen keine ausreichenden Möglichkeiten zur Kompositbildung bieten, wurde nach weiteren Elementen gesucht, die die Bildung einer kristallinen Phase in der amorphen Matrix erlauben. Als geeignete Kandidaten erschienen die Elemente Zirkonium, Titan, Niob, Silber und Kupfer. Als erstes wurden Zirkonium und Titan im Austausch zu Yttrium eingesetzt. Beide Elemente weisen ebenfalls eine hohe Sauerstoffaffinität auf und können deshalb genau wie Yttrium als interner Sauerstoffgetter wirken. Somit unterdrücken sie die heterogene Keimbildung. Jedoch sind ihre Atomdurchmesser kleiner, was zu weniger Gitterstörungen während der Erstarrung

führt und somit die gewünschte Teilkristallisation begünstigt. Im Ergebnis haben Zirkonium und Titan im Bandmaterial die Bildung eines Komposits aus amorpher Matrixphase und ZrC und TiC ermöglicht. Für Massivmaterial reicht die Glasbildungsfähigkeit nicht aus. Aus der Literatur ist bekannt, dass Karbide die plastischen Eigenschaften von amorphen Zirkoniumbasislegierungen verbessern können. Für die untersuchte Eisenbasislegierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ trifft dies nicht zu.

Durch den Austausch von 3,2 at.% Molybdän mit Niob in der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ wurde ein weiterer Komposit hergestellt. Er besteht aus amorpher Matrixphase und NbC. Dieser Verbund lässt sich als Band und Stabmaterial herstellen. Druckversuche zeigen eine hohe Festigkeit von mehr als 3000 MPa jedoch keine plastische Verformung.

Die Elemente Silber und Kupfer wurden für die Kompositbildung ausgewählt, da sie eine positive Mischungsenthalpie zu den restlichen Elementen (außer Yttrium) der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ haben und demzufolge eine separate Phase in der amorphen Legierung bilden, welche im Rahmen der Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Es entstanden Komposite aus amorpher Matrix und Silber bzw. einer kristallinen Kupferphase. Silber verteilt sich aufgrund der sehr hohen positiven Mischungsenthalpie sehr inhomogen in der amorphen Phase. Kupfer kann zwar besser aber ebenfalls nicht gleichmäßig über das amorphe Volumen verteilt werden.

Die Aufgabenstellung, Komposite aus einer amorphen Eisenbasislegierung und einer kristallinen Phase herzustellen, konnte erfüllt werden. Mittels geeigneter Legierungsmodifikation und Wärmebehandlung sind verschiedenste Komposite entstanden. Sie wurden hinsichtlich ihrer strukturellen, thermischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert und bewertet. Plastische Verformung konnte trotz Kompositbildung aufgrund der extremen intrinsischen Sprödigkeit bisher nicht erreicht werden und stellt weiterhin für die Zukunft eine Herausforderung dar. Die gezeigten Wege sind Voraussetzung für weitere Arbeiten in denen nicht mehr die Art der kristallinen Phase sondern der Einfluss der Phasengröße und -verteilung im Vordergrund stehen sollte.

Literaturverzeichnis

- [Ami04] K. Amiya, A. Urata, N. Nishiyama und A. Inoue. Fe-B-Si-Nb bulk metallic glasses with high strength above 4000 MPa and distinct plastic elongation. *Materials Transactions*, 2004.
- [Ami06] K. Amiya und A. Inoue. Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Tm bulk metallic glasses with high strength and high glass-forming ability. *Materials Transactions*, 2006.
- [Arg79] A. S. Argon. Plastic-deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 1979.
- [Bak92] H. Baker und H. Okamoto. *ASM Handbook Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 1992.
- [Bar81] J. M. Barandiaran und J. Colmenero. Continuous cooling approximation for the formation of a glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1981.
- [Bre50] A. Brenner, D. E. Couch und E. K. Williams. Electrodeposition of Alloys of Phosphorus with Nickel Or Cobalt. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1950.
- [Bro05a] A. H. Brothers und D. C. Dunand. Ductile bulk metallic glass foams. *Advanced Materials*, 2005.
- [Bro05b] A. H. Brothers und D. C. Dunand. Plasticity and damage in cellular amorphous metals. *Acta Materialia*, 2005.
- [Bro05c] A. H. Brothers, R. Scheunemann, J. D. Defouw und D. C. Dunand. Processing and structure of open-celled amorphous metal foams. *Scripta Materialia*, 2005.
- [Cha06] C. T. Chang, B. L. Shen und A. Inoue. Co-Fe-B-Si-Nb bulk glassy alloys with superhigh strength and extremely low magnetostriction. *Applied Physics Letters*, 2006.
- [Che69] H. S. Chen und D. Turnbull. Formation, Stability and Structure of Palladium-Silicon Based Alloy Glasses. *Acta Metallurgica*, 1969.
- [Che74] H. S. Chen. Thermodynamic considerations on formation and stability of metallic glasses 39. *Acta Metallurgica*, 1974.
- [Che75] H. S. Chen, J. T. Krause und E. Coleman. Elastic-constants, hardness and their implications to flow properties of metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1975.

- [Che06] Q. J. Chen, H. B. Fan, J. Shen, J. F. Sun und Z. P. Lu. Critical cooling rate and thermal stability of Fe-Co-Zr-Y-Cr-Mo-B amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006.
- [Coh59] M. H. Cohen und D. Turnbull. Molecular transport in liquids and glasses. *Journal of Chemical Physics*, 1959.
- [Con98] R. D. Conner, R. B. Dandliker und W. L. Johnson. Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} metallic glass matrix composites. *Acta Materialia*, 1998.
- [Con99] R. D. Conner, H. Choi-Yim und W. L. Johnson. Mechanical properties of Zr₅₇Nb₅Al₁₀Cu_{15.4}Ni_{12.6} metallic glass matrix particulate composites. *Journal of Materials Research*, 1999.
- [Con00] R. D. Conner, R. B. Dandliker, V. Scruggs und W. L. Johnson. Dynamic deformation behavior of tungsten-fiber/metallic-glass matrix composites. *International Journal of Impact Engineering*, 2000.
- [CY97] H. Choi-Yim und W. L. Johnson. Bulk metallic glass matrix composites. *Applied Physics Letters*, 1997.
- [CY02a] H. Choi-Yim, R. D. Conner, F. Szuecs und W. L. Johnson. Processing, microstructure and properties of ductile metal particulate reinforced Zr₅₇Nb₅Al₁₀Cu_{15.4}Ni_{12.6} bulk metallic glass composites. *Acta Materialia*, 2002.
- [CY02b] H. Choi-Yim, J. Schroers und W. L. Johnson. Microstructures and mechanical properties of tungsten wire/particle reinforced Zr₅₇Nb₅Al₁₀Cu_{15.4}Ni_{12.6} metallic glass matrix composites. *Applied Physics Letters*, 2002.
- [Daw80] W. M. Dawson und F. R. Sale. Enthalpy of Formation of Manganese Carbide Mn₂₃C₆. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 1980.
- [dB88] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema und A. K. Niessen. *Cohesion in metals*, volume 1. 1988.
- [Dec95] B. Decaudin, C. Djegamariadassou und G. Cizeron. Structural Study of M50 Steel Carbides. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995.
- [Dem09] M. D. Demetriou, G. Kaltenboeck, J. Y. Suh, G. Garrett, M. Floyd, C. Crewdson, D. C. Hofmann, H. Kozachkov, A. Wiest, J. P. Schramm und W. L. Johnson. Glassy steel optimized for glass-forming ability and toughness. *Applied Physics Letters*, 2009.
- [Don80] I. W. Donald und H. A. Davies. The Influence of Transition-Metal Substitutions on the Formation, Stability and Hardness of Some Fe-Based and Ni-Based Metallic Glasses. *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 1980.

- [Dro93] R. Dronskowski und P. E. Blochl. Crystal Orbital Hamilton Populations (Cohp) - Energy-Resolved Visualization of Chemical Bonding in Solids Based on Density-Functional Calculations. *Journal of Physical Chemistry*, 1993.
- [Du07a] X. H. Du und J. C. Huang. A modified glass formation criterion for various glass forming liquids with higher reliability. *Chinese Physics Letters*, 2007.
- [Du07b] X. H. Du, J. C. Huang, C. T. Liu und Z. P. Lu. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 2007.
- [Duw67] P. Duwez und S. C. H. Lin. Amorphous Ferromagnetic Phase in Iron-Carbon-Phosphorus Alloys. *Journal of Applied Physics*, 1967.
- [Eck07] J. Eckert, J. Das, S. Pauly und C. Duhamel. Mechanical properties of bulk metallic glasses and composites. *Journal of Materials Research*, 2007.
- [Ega03] T. Egami. Atomistic mechanism of bulk metallic glass formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003.
- [Fan00] C. Fan und A. Inoue. Ductility of bulk nanocrystalline composites and metallic glasses at room temperature. *Applied Physics Letters*, 2000.
- [Fan02] C. Fan, R. T. Ott und T. C. Huftnagel. Metallic glass matrix composite with precipitated ductile reinforcement. *Applied Physics Letters*, 2002.
- [Fig05] I. A. Figueroa, I. Betancourt, G. Lara und J. A. Verduzco. Effect of B, Si and Cr on the mechanical properties of Fe-based amorphous metallic ribbons. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005.
- [Fuj74] H. Fujimori, T. Masumoto, Y. Obi und M. Kikuchi. Magnetization Process in An Iron-Phosphorus-Carbon Amorphous Ferromagnet. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1974.
- [Got98] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer, 1998.
- [Gre90] N. N. Greenwood und A. Earnshaw. *Chemie der Elemente*. Wiley-VCH, 1990.
- [Gu06] X. J. Gu, A. G. McDermott, S. J. Poon und G. J. Shiflet. Critical Poisson's ratio for plasticity in Fe-Mo-C-B-Ln bulk amorphous steel. *Applied Physics Letters*, 2006.
- [Gu07] X. J. Gu, S. J. Poon und G. J. Shiflet. Mechanical properties of iron-based bulk metallic glasses. *Journal of Materials Research*, 2007.
- [Gu08a] X. J. Gu, S. J. Poon, G. J. Shiflet und M. Widom. Ductility improvement of amorphous steels: Roles of shear modulus and electronic structure. *Acta Materialia*, 2008.
- [Gu08b] X. J. Gu, S. J. Poon, G. J. Shiflet und M. Widom. Mechanical properties, glass transition temperature, and bond enthalpy trends of high metalloid Fe-based bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 2008.

- [Hay00] C. C. Hays, C. P. Kim und W. L. Johnson. Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions. *Physical Review Letters*, 2000.
- [Hng96] H. H. Hng, Y. Li, S. C. Ng und C. K. Ong. Critical cooling rates for glass formation in Zr₆₆Al₉Cu₁₆Ni₉. *International Journal of Rapid Solidification*, 1996.
- [Hof08] D. C. Hofmann, J. Y. Suh, A. Wiest, G. Duan, M. L. Lind, M. D. Demetriou und W. L. Johnson. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature*, 2008.
- [Ima00] M. Imafuku, S. Sato, H. Koshiba, E. Matsubara und A. Inoue. Crystallization behavior of amorphous Fe(90-X)Nb₁₀BX (X =10 and 38) alloys. *Materials Transactions Jim*, 2000.
- [Ino89] A. Inoue, K. Kita, T. Zhang und T. Masumoto. An Amorphous La₅₅Al₂₅Ni₂₀ Alloy Prepared by Water Quenching. *Materials Transactions Jim*, 1989.
- [Ino95a] A. Inoue. High-strength bulk amorphous-alloys with low critical cooling rates. *Materials Transactions Jim*, 1995.
- [Ino95b] A. Inoue und J. S. Gook. Fe-based ferromagnetic glassy alloys with wide supercooled liquid region. *Materials Transactions Jim*, 1995.
- [Ino95c] A. Inoue, A. Katsuya, K. Amiya und T. Masumoto. Preparation of Amorphous Fe-Si-B and Co-Si-B Alloy Wires by A Melt Extraction Method and Their Mechanical and Magnetic-Properties. *Materials Transactions Jim*, 1995.
- [Ino95d] A. Inoue, Y. Shinohara und J. S. Gook. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting. *Materials Transactions Jim*, 1995.
- [Ino96a] A. Inoue und J. S. Gook. Effect of additional elements (M) on the thermal stability of supercooled liquid in Fe(72-x)Al(5)Ga(2)P(11)C(6)B(4)M(x) glassy alloys. *Materials Transactions Jim*, 1996.
- [Ino96b] A. Inoue, T. Zhang, W. Zhang und A. Takeuchi. Bulk Nd-Fe-Al amorphous alloys with hard magnetic properties. *Materials Transactions Jim*, 1996.
- [Ino97a] A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi und A. Takeuchi. New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties. *Materials Transactions Jim*, 1997.
- [Ino97b] A. Inoue, T. Zhang und A. Takeuchi. Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe-TM-B (TM=IV-VIII group transition metal) system. *Applied Physics Letters*, 1997.
- [Ino98] A. Inoue, T. Zhang, H. Koshiba und A. Makino. New bulk amorphous Fe-

- (Co,Ni)-M-B (M=Zr,Hf,Nb,Ta,Mo,W) alloys with good soft magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, 1998.
- [Ino99] A. Inoue und W. Zhang. New Fe-based amorphous alloys with large magnetostriction and wide supercooled liquid region before crystallization. *Journal of Applied Physics*, 1999.
- [Ino00a] A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 2000.
- [Ino00b] A. Inoue und X. M. Wang. Bulk amorphous FC20 (Fe-C-Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties. *Acta Materialia*, 2000.
- [Ino02] A. Inoue und A. Takeuchi. Recent progress in bulk glassy alloys. *Materials Transactions*, 2002.
- [Ino03a] A. Inoue, B. L. Shen, H. Koshiba, H. Kato und A. R. Yavari. Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties. *Nature Materials*, 2003.
- [Ino03b] A. Inoue, B. L. Shen, A. R. Yavari und A. L. Greer. Mechanical properties of Fe-based bulk glassy alloys in Fe-B-Si-Nb and Fe-Ga-P-C-B-Si systems. *Journal of Materials Research*, 2003.
- [Ino04a] A. Inoue, B. L. Shen und C. T. Chang. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in [(Fe_{1-x}Co_x)(0.75)B_{0.2}Si_{0.05}](96)Nb-4 system. *Acta Materialia*, 2004.
- [Ino04b] A. Inoue und A. Takeuchi. Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2004.
- [Ino06] A. Inoue, B. L. Shen und C. T. Chang. Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa. *Intermetallics*, 2006.
- [Ito00] T. Itoi und A. Inoue. Thermal stability and soft magnetic properties of Co-Fe-M-B (M=Nb, Zr) amorphous alloys with large supercooled liquid region. *Materials Transactions Jim*, 2000.
- [Jae86] J. Jaekle. Models of the glass-transition. *Reports on Progress in Physics*, 1986.
- [Jin09] V. Jindal, V. C. Srivastava und V. Uhlenwinkel. On the role of liquid phase stability and GFA parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009.
- [Kat00] H. Kato, T. Hirano, A. Matsuo, Y. Kawamura und A. Inoue. High strength and good ductility of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk glass containing ZRC particles. *Scripta Materialia*, 2000.
- [Kaz05] V. Y. Kazimirov, D. Louca, V. Ponnambalam, S. J. Poon und T. Proffen. Mo-

- deling the atomic structure of amorphous steels using crystalline approximants. *Physical Review B*, 2005.
- [Ker09] V. Keryvin, V. H. Hoang und J. Shen. Hardness, toughness, brittleness and cracking systems in an iron-based bulk metallic glass by indentation. *Intermetallics*, 2009.
- [Kim90] Y. H. Kim, A. Inoue und T. Masumoto. Ultrahigh Tensile Strengths of Al₈₈Y₂Ni₉Mn₁ Or Al₈₈Y₂Ni₉Fe₁ Amorphous-Alloys Containing Finely Dispersed Fcc-Al Particles. *Materials Transactions Jim*, 1990.
- [Kim03] Y. C. Kim, D. H. Kim und J. C. Lee. Formation of ductile Cu-based bulk metallic glass matrix composite by Ta addition. *Materials Transactions*, 2003.
- [Kle60] W. Klement, R. H. Willens und P. Duwez. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys 31. *Nature*, 1960.
- [Kün04] A. A. Kündig, M. Ohnuma, D. H. Ping, T. Ohkubo und K. Hono. In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure 49. *Acta Materialia*, 2004.
- [Koh96] Kohlrausch. *Praktische Physik*. B.G. Teubner Stuttgart, 1996.
- [Kre96] G. Kresse und J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996.
- [Kre99] G. Kresse und D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999.
- [Kue04] U. Kühn, J. Eckert, N. Mattern und L. Schultz. Microstructure and mechanical properties of slowly cooled Zr-Nb-Cu-Ni-Al composites with ductile bcc phase. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2004.
- [Kui84] H. W. Kui, A. L. Greer und D. Turnbull. Formation of bulk metallic-glass by fluxing 56. *Applied Physics Letters*, 1984.
- [Lee03] H. J. Lee, T. Cagin, W. L. Johnson und W. A. Goddard. Criteria for formation of metallic glasses: The role of atomic size ratio. *Journal of Chemical Physics*, 2003.
- [Lee07] K. A. Lee, Y. C. Kim, J. H. Kim, C. S. Lee, J. Namkung und M. C. Kim. Mechanical properties of Fe-Ni-Cr-Si-B bulk glassy alloy. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2007.
- [Lew05] J. J. Lewandowski, W. H. Wang und A. L. Greer. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philosophical Magazine Letters*, 2005.
- [Lew08] J. J. Lewandowski, X. J. Gu, A. S. Nouri, S. J. Poon und G. J. Shiflet. Tough Fe-based bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 2008.

- [Li97] Y. Li, S. C. Ng, C. K. Ong, H. H. Hng und T. T. Goh. Glass forming ability of bulk glass forming alloys. *Scripta Materialia*, 1997.
- [Li07a] H. X. Li, K. B. Kim und S. Yi. Enhanced glass-forming ability of Fe-based bulk metallic glasses prepared using hot metal and commercial raw materials through the optimization of Mo content. *Scripta Materialia*, 2007.
- [Li07b] H. X. Li, S. H. Yi und H. S. Sohn. Fe-based bulk metallic glasses Fe_{73.8-x}C_{7.0}Si_{3.5}B_xP_{9.6}Cr_{2.1}Mo₂Al₂O (x=3-9) prepared using hot metal and industrial raw materials. *Journal of Materials Research*, 2007.
- [Lia08] X. B. Lian, T. Erenc-Sedziak, M. Kowalczyk, T. Kulik und B. S. Xu. Evaluation on the reliability of criterions for glass-forming ability of Fe(Co)-based bulk metallic glasses. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008.
- [Lie93] H. H. Liebermann. *Rapidly Solidified Alloys*. Marcel Dekker Inc., 1993.
- [Lin97] X. H. Lin, W. L. Johnson und W. K. Rhim. Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al alloy. *Materials Transactions Jim*, 1997.
- [Liu08] F. J. Liu, Q. W. Yang, S. J. Pang, C. L. Ma und T. Zhang. Ductile Fe-based BMGs with high glass forming ability and high strength. *Materials Transactions*, 2008.
- [Loe03] J. F. Loeffler. Bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2003.
- [Loe06] J. F. Loeffler. Recent progress in the area of bulk metallic glasses. *International Journal of Materials Research / Zeitschrift für Metallkunde*, 2006.
- [Lu00] Z. P. Lu, Y. Li und S. C. Ng. Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000.
- [Lu02] Z. P. Lu und C. T. Liu. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 2002.
- [Lu03a] Z. P. Lu und C. T. Liu. Glass formation criterion for various glass-forming systems. *Physical Review Letters*, 2003.
- [Lu03b] Z. P. Lu, C. T. Liu und W. D. Porter. Role of Yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 2003.
- [Lu04] Z. P. Lu, C. T. Liu, J. R. Thompson und W. D. Porter. Structural amorphous steels. *Physical Review Letters*, 2004.
- [Lu07] Z. P. Lu, H. Bei und C. T. Liu. Recent progress in quantifying glass-forming ability of bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2007.
- [Mac02] K. D. Machado, J. C. de Lima, C. E. M. de Campos, T. A. Grandi und D. M. Triches. EXAFS, x-ray diffraction, and reverse Monte Carlo simulations of an

- amorphous Ni60Ti40 alloy produced by mechanical alloying. *Physical Review B*, 2002.
- [Mas76] T. Masumoto, H. Kimura, A. Inoue und Y. Waseda. Structural stability of amorphous metals. *Materials Science and Engineering*, 1976.
- [Mas06] G. Mastrogiacomo, J. Kradolfer und J. F. Löffler. Development of magnetic Fe-based metallic glasses without metalloids. *Journal of Applied Physics*, 2006.
- [Mas07] G. Mastrogiacomo, J. Kradolfer und J. F. Löffler. Synthesis of magnetic Fe-based bulk metallic glasses starting from the Fe-Cr-Co system. *Journal of Applied Physics*, 2007.
- [Oht88] H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida und T. Nishizawa. Calculation of Fe-C-B Ternary Phase-Diagram. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1988.
- [Owe85] A. E. Owen. The glass transition. In N. H. March, R. A. Street und M. Tosi, Herausgeber, *Amorphous Solids and the Liquid State*, 1985.
- [Pam74] C. A. Pampillo und D. E. Polk. The Strength and Fracture Characteristics of Fe, Ni-Fe and Ni-Base Glasses at Various Temperatures. *Acta Metallurgica*, 1974.
- [Pan01] S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami und A. Inoue. New Fe-Cr-Mo-(Nb, Ta)-C-B glassy alloys with high glass-forming ability and good corrosion resistance. *Materials Transactions Jim*, 2001.
- [Pan04] S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami und I. Inoue. Bulk glassy Ni(Co-)Nb-Ti-Zr alloys with high corrosion resistance and high strength. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2004.
- [Pan05] X. F. Pan, H. Zhang, Z. F. Zhang, M. Stoica, G. He und J. Eckert. Vickers hardness and compressive properties of bulk metallic glasses and nanostructure-dendrite composites. *Journal of Materials Research*, 2005.
- [Pau09] S. Pauly, J. Das, J. Bednarcik, N. Mattern, K. B. Kim, D. H. Kim und J. Eckert. Deformation-induced martensitic transformation in Cu-Zr-(Al,Ti) bulk metallic glass composites. *Scripta Materialia*, 2009.
- [Per92] J. P. Perdew und Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy. *Physical Review B*, 1992.
- [Per08] J. H. Perepezko und K. Hildal. Metallic glass formation reactions and interfaces. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 2008.
- [Pol72] D. E. Polk und D. Turnbull. Flow of melt and glass forms of metallic alloys. *Acta Metallurgica*, 1972.

- [Pon03] V. Ponnambalam, S. J. Poon, G. J. Shiflet, V. M. Keppens, R. Taylor und G. Petculescu. Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys. *Applied Physics Letters*, 2003.
- [Pon04a] V. Ponnambalam, S. J. Poon und G. J. Shiflet. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter. *Journal of Materials Research*, 2004.
- [Pon04b] V. Ponnambalam, S. J. Poon und G. J. Shiflet. Fe-Mn-Cr-Mo-(Y,Ln)-C-B (Ln = lanthanides) bulk metallic glasses as formable amorphous steel alloys. *Journal of Materials Research*, 2004.
- [Pry00] N. H. Pryds, M. Eldrup, M. Ohnuma, A. S. Pedersen, J. Hattel und S. Linderoth. Preparation and properties of Mg-Cu-Y-Al bulk amorphous alloys. *Materials Transactions Jim*, 2000.
- [Qia07] D. C. Qiao, G. Y. Wang, P. K. Liaw, V. Ponnambalam, S. J. Poon und G. J. Shiflet. Fatigue behavior of an Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄Er₂C₁₅B₆ amorphous steel. *Journal of Materials Research*, 2007.
- [Rag92] V. Raghavan. *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys*, volume 6A. Indian Institute of Metals, 1992.
- [Rap85] M. Rapposch, E. Kostiner, S. F. Wayne und H. Nowotny. The Crystal-Structure of the Molybdenum Cementite Mo₁₂Fe₂₂C₁₀ (Zeta-Phase). *Monatshefte für Chemie*, 1985.
- [Ren01] C. E. Renshaw und E. M. Schulson. Universal behaviour in compressive failure of brittle materials. *Nature*, 2001.
- [Sch96] W. Schatt und H. Worch. *Werkstoffwissenschaft 50*. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1996.
- [Sch03] J. Schroers, C. Veazey und W. L. Johnson. Amorphous metallic foam. *Applied Physics Letters*, 2003.
- [Sch04] J. Schroers und W. L. Johnson. Ductile bulk metallic glass. *Physical Review Letters*, 2004.
- [Sch05] J. Schroers. The superplastic forming of bulk metallic glasses. *Jom*, 2005.
- [Sch07a] J. Schroers, T. Nguyen und G. A. Croopnick. A novel metallic glass composite synthesis method. *Scripta Materialia*, 2007.
- [Sch07b] C. A. Schuh, T. C. Hufnagel und U. Ramamurty. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Materialia*, 2007.
- [Sei93] W. Seidel. *Werkstofftechnik*. Hanser Verlag, 1993.
- [Sen01] O. N. Senkov und D. B. Miracle. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. *Materials Research Bulletin*, 2001.

- [She99] T. D. Shen und R. B. Schwarz. Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching. *Applied Physics Letters*, 1999.
- [She00] B. L. Shen, H. Koshiba, T. Mizushima und A. Inoue. Bulk amorphous Fe-Ga-P-B-C alloys with a large supercooled liquid region. *Materials Transactions Jim*, 2000.
- [She05a] B. L. Shen und A. Inoue. Enhancement of the fracture strength and glass-forming ability of CoFeTaB bulk glassy alloy. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2005.
- [She05b] J. Shen, Q. J. Chen, J. F. Sun, H. B. Fan und G. Wang. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY alloy. *Applied Physics Letters*, 2005.
- [She06a] B. L. Shen, H. Men und A. Inoue. Fe-based bulk glassy alloy composite containing in situ formed alpha-(Fe,Co) and (Fe,Co)₂₃B₆ microcrystalline grains. *Applied Physics Letters*, 2006.
- [She06b] H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai und E. Ma. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 2006.
- [She07] B. L. Shen, C. T. Chang und A. Inoue. Formation, ductile deformation behavior and soft-magnetic properties of (Fe,Co,Ni)-B-Si-Nb bulk glassy alloys. *Intermetallics*, 2007.
- [Spa77] F. Spaepen. A microscopic mechanism for steady-state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 1977.
- [Sta63a] H. H. Stadelmaier. Die ternäre Phase Fe₂₃C₃B₃ im Dreistoffsystem Eisen-Kohlenstoff-Bor. *Metall*, 1963.
- [Sta63b] H. H. Stadelmaier, R. A. Draughn und G. Hofer. Die Struktur der Ternaeren Boride Vom Chromkarbid-(Cr₂₃C₆)-Typ. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1963.
- [Sto07] M. Stoica, J. Eckert, S. Roth, A. R. Yavari und L. Schultz. Fe_{65.5}Cr₄Mo₄Ga₄P₁₂C₅B_{5.5} BMGs: Sample preparation, thermal stability and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007.
- [Sun06] Y. F. Sun, Y. R. Wang, B. C. Wei und W. H. Li. Preparation of Cu-based bulk metallic glass matrix composites. *Journal of Materials Science & Technology*, 2006.
- [Suz90] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino und T. Masumoto. High Saturation Magnetization and Soft Magnetic-Properties of Bcc Fe-Zr-B Alloys with Ultrafine Grain-Structure. *Materials Transactions Jim*, 1990.
- [Tak05] A. Takeuchi und A. Inoue. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials Transactions*, 2005.
- [Tam03] G. Tammann. *Kristallisieren und Schmelzen*. Barth, 1903.

- [Tam33] G. Tammann. *Der Glaszustand*. Voss, 1933.
- [Tan03] H. Tanaka. Relation between thermodynamics and kinetics of glass-forming liquids. *Physical Review Letters*, 2003.
- [Tur69] D. Turnbull. Under what conditions can a glass be formed. *Contemporary Physics*, 1969.
- [Uhl72] D. R. Uhlmann. A kinetic treatment of glass formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1972.
- [Ver03] J. A. Verduzco, I. Betancourt, F. Saavedra und E. Reynoso. Mechanical properties of amorphous Fe-based melt spun ribbons with Cr additions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003.
- [Vog79] W. Vogel. *Glaschemie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979.
- [Wad04] T. Wada und A. Inoue. Formation of porous Pd-based bulk glassy alloys by a high hydrogen pressure melting-water quenching method and their mechanical properties. *Materials Transactions*, 2004.
- [Wad05] T. Wada, A. Inoue und A. L. Greer. Enhancement of room-temperature plasticity in a bulk metallic glass by finely dispersed porosity. *Applied Physics Letters*, 2005.
- [Wan01] T. A. Waniuk, J. Schroers und W. L. Johnson. Critical cooling rate and thermal stability of Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloys. *Applied Physics Letters*, 2001.
- [Wan04] W. H. Wang, C. Dong und C. H. Shek. Bulk metallic glasses 4. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2004.
- [Wan05] G. Wang, J. Shen, J. F. Sun, Y. J. Huang, J. Zou, Z. P. Lu, Z. H. Stachurski und B. D. Zhou. Superplasticity and superplastic forming ability of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass in the supercooled liquid region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005.
- [Wan07] H. J. Wang, G. J. Shiflet, S. J. Poon, K. Matsuda und S. Ikeno. The role of Y/lanthanides on the glass forming ability of amorphous steel. *Applied Physics Letters*, 2007.
- [www09a] www. [http : //www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_digrams/interactive.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php). 2009.
- [www09b] www. [http : //www.periodensystem.info](http://www.periodensystem.info). 2009.
- [Xi05] X. K. Xi, D. Q. Zhao, M. X. Pan, W. H. Wang, Y. Wu und J. J. Lewandowski. Fracture of brittle metallic glasses: Brittleness or plasticity. *Physical Review Letters*, 2005.
- [Yam71] K. Yamauchi und Y. Nakagawa. Amorphous Ferromagnetic Fe-P-B Alloys Prepared by A New Technique of Splat Cooling. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1971.

-
- [Yao07] K. F. Yao und C. Q. Zhang. Fe-based bulk metallic glass with high plasticity. *Applied Physics Letters*, 2007.
- [Yos88] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, T. Yamane und H. Sugihara. Common-Mode Choke Cores Using the New Fe-Based Alloys Composed of Ultrafine Grain-Structure. *Journal of Applied Physics*, 1988.
- [Zha99] W. Zhang und A. Inoue. Thermal and magnetic properties of Fe-Co-Ln-B (Ln=Nd, Sm, Th or Dy) amorphous alloys with high magnetostriction. *Materials Transactions Jim*, 1999.
- [Zha00] W. Zhang, M. Matsusita und A. Inoue. Effect of Dy addition on the thermal stability and magnetic properties of the Fe-Co-Nd-B amorphous alloys with supercooled liquid region. *Materials Transactions Jim*, 2000.
- [Zha01] T. Zhang und A. Inoue. Bulk glassy alloys in (Fe, Co, Ni)-Si-B system. *Materials Transactions*, 2001.
- [Zha07] T. Zhang, F. J. Liu, S. J. Pang und R. Li. Ductile Fe-based bulk metallic glass with good soft-magnetic properties. *Materials Transactions*, 2007.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bruchfläche des metallischen Glases ($\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Nb}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9}$) $_{98,5}\text{Y}_{1,5}$	2
1.2	Entwicklung des kritischen Gießdurchmessers metallischer Gläser [Loe03]	4
1.3	Beziehung zwischen relativer Permeabilität und Sättigungsmagnetisierung verschiedener weichmagnetischer Werkstoffe [Lee03, Ino04b]	5
1.4	a) Härte H_V und Stauchgrenze σ_y bzw. Bruchfestigkeit σ_f und b) Härte H_V und E-Modul E metallischer Gläser im Vergleich. Die angegebene Elemente (z.B. Fe-) markieren verschiedene amorphe Legierungsgruppen, die dieses Element als Hauptelement enthalten. Die Buchstaben A-E repräsentieren Legierungen mit dem Hauptelement A=Mg, B=Ti, C=Ti, D=Zr, E=Cu und F=Fe [Pan05].	6
1.5	a) Bruchzähigkeit K_{IC} und plastische Zone und b) Bruchfestigkeit σ_f und Glasübergangstemperatur T_g metallischer Gläser im Vergleich. Die angegebene Elemente (z.B. Fe-) markieren verschiedene amorphe Legierungsgruppen, die dieses Element als Hauptelement enthalten [Xi05, Ino06].	7
2.1	Strukturelemente in verschiedenen glasbildenden Systemen [Ino02]	10
2.2	Abhängigkeit der Freien Enthalpie G des flüssigen und kristallinen Zustands von der Temperatur. T_1 =Temperatur der unterkühlten Schmelze, T_S =Schmelztemperatur, ΔG =potentielle Energie für die Keimbildung [Sch96]	11
2.3	Freie Bildungsenthalpie G als Funktion des Keimradius r unterhalb von T_S [Sch96]	12
2.4	Abhängigkeit der Keimbildungsrate (KZ) und der Keimwachstumsrate (KG) von der Unterkühlung [Vog79]	14
2.5	Eigenschafts-Temperatur-Kurven von Gläsern [Sch96]	14
2.6	Strukturmodell metallischer Gläser auf Eisenbasis [Ino04b]	16
2.7	Ideale Atomgrößenverteilung für eine amorphe Eisenbasislegierung. Es stellt den Anteil der verschieden großen Atome über dem Radienverhältnis des Legierungsatoms zum Basisatom dar. Für die in dieser Arbeit untersuchte Legierung ($\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9}$) $_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ sind die atomaren Anteile eingezeichnet.	17
2.8	DSC-Kurve der Legierung ($\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9}$) $_{98,5}\text{Y}_{1,5}$	18

2.9	Beziehung zwischen der Glasübergangstemperatur T_g und der Druckfestigkeit σ_f von metallischen Gläsern [Ino06]	19
2.10	a) Spannungs-Dehnungskurven verschiedener kristalliner Werkstoffe [Got98], b) Härte und Druckfestigkeit bzw. Bruchfestigkeit metallischer Gläser im Vergleich. Die Elementabkürzungen markieren die Position einer Gruppe von amorphen metallischen Legierungen, die dieses Element als Hauptelement beinhalten. Die Buchstaben A-E repräsentieren Legierungen mit dem Hauptelement A=Mg, B=Ti, C=Ti, D=Zr, E=Cu und F=Fe [Pan05]	20
2.11	Eine um 1624 % superplastisch verformte Probe der Legierung $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$ (at. %) [Wan05]	22
2.12	Verschiedene Prozessrouten für die Herstellung von Kompositen auf Basis von metallischen Gläsern	23
2.13	$Pd_{42,5}Cu_{30}Ni_{7,5}P_{20}$ mit fein im Gefüge verteilten Poren [Wad05]	25
3.1	a) Prinzipskizze des Meltspin-Verfahrens und b) Foto der Meltspin-Anlage der Firma Bühler	28
3.2	Foto des Splatquenchers innerhalb einer Vakuumkammer.	29
3.3	a) Prinzipskizze des Kupferkokillengießverfahrens und b) Foto der modifizierten Meltspinnanlage der Firma Bühler	30
4.1	Schematische Darstellung der Dehnungsmessung mittels Laserextensometer an einer Druckprobe mit 6 mm Höhe und 3 mm Durchmesser	35
5.1	Pseudo-ternäres Phasendiagramm der Legierung $(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}$. Die farblich markierten Bereiche geben den Zusammensetzungsbereich für einen kritischen Gießdurchmesser von 7 mm (grün) und 12 mm (blau) an [Lu04].	39
5.2	Röntgendiffraktogramm vom Querschliff einer Stabprobe mit 3 mm Durchmesser der Legierung $(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}$	41
5.3	Zweiphasiges Gefüge einer Stabprobe der Legierung $(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}$ mit 3 mm Durchmesser. Es besteht aus amorpher Matrix und darin eingeschlossenen Yttriumoxid-Clustern (REM).	41
5.4	Analyse der kristallinen Phase der Legierung $(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}$ im TEM	42
5.5	Freie Bildungsenthalpie der Oxide Y_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , MoO_2 und MnO [www09a]	43
5.6	Augerelektronenlinescan über ein Yttriumoxid. Der erhöhte Fluoranteil im Yttriumoxid entsteht durch das bei der Präparation verwendete Poliermittel.	44
5.7	DSC-Kurve der Legierung $(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}$	45

5.8	DSC Kurve (rot) und Viskositätsmessung (schwarz) der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$	46
5.9	DSC Kurven der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	47
5.10	Bruchstücke der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach dem Druckversuch	48
5.11	Versagenswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Druckspannung. Der Weibullparameter β beträgt 3,6. Ein $\beta > 1$ bedeutet, dass die Versagenswahrscheinlichkeit mit steigender Spannung ebenfalls steigt.	48
5.12	Röntgentomographisches Bild einer gebrochenen Druckprobe der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ innerhalb eines Stahlrohres	49
5.13	Aufbau von Wing Cracks beim Bruch spröder Materialien [Ren01]	50
5.14	Zusammenhang zwischen Reibkoeffizient μ und dem Bruchverhalten der Druckprobe. Wenn der Reibkoeffizient μ entlang des Scherbandes über 1 steigt wird $(1-\mu)/(1+\mu) < 0$ und die Probe bricht duktil.	51
5.15	DSC Kurve der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$. Die senkrechten Striche markieren die Wärmebehandlungstemperaturen.	52
5.16	Röntgendiffraktogramme der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	53
5.17	Röntgendiffraktogramme der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	54
5.18	TEM-Aufnahmen der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	55
5.19	Härteentwicklung der Legierung $(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	56
6.1	XRD-Diagramm der Legierung $\text{Fe}_{82,9}\text{C}_{17,1}$	58
6.2	DSC-Kurve der Bandprobe der Legierung $\text{Fe}_{82,9}\text{C}_{17,1}$ ($T_{u1}=1005\text{ K}$, $T_{s1}=1386\text{ K}$, $T_{s2}=1406\text{ K}$, $T_{s3}=1435\text{ K}$)	60
6.3	Stabiles Fe-C und metastabiles Fe-Fe ₃ C Phasendiagramm [Bak92]	61
6.4	Erste und zweite Aufheizkurve der rascherstarrten eutektischen Legierung $\text{Fe}_{82,9}\text{C}_{17,1}$ (1. Aufheizkurve: $T_{u1}=1005\text{ K}$, $T_{s1}=1386\text{ K}$, $T_{s2}=1406\text{ K}$, $T_{s3}=1435\text{ K}$ 2. Aufheizkurve: $T_{u1}=1008\text{ K}$, $T_{s1}=1386\text{ K}$, $T_{s2}=1416\text{ K}$)	61
6.5	DSC-Kurven der Legierungen $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$ und $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ nach der Rascherstarrung ($\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$: $T_u=1305\text{ K}$, $T_{s1}=1395\text{ K}$; $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$: $T_{s1}=1388\text{ K}$, $T_{s2}=1400\text{ K}$, $T_{s3}=1436\text{ K}$)	63
6.6	Röntgendiffraktogramme der Legierungen $\text{Fe}_{82,5}\text{C}_{10}\text{B}_{7,5}$ und $\text{Fe}_{79}\text{C}_{15}\text{B}_6$ nach der Rascherstarrung	63
6.7	Schmelzflächenprojektion des Fe-C-B Phasendiagramms [Sta63a]	64

6.8	Isotherme Schnitte des Fe-C-B Phasendiagramms bei 1173 K (a) und 973 K (b) [Rag92]	65
6.9	DSC-Kurve ($T_{x1}=768$ K, $T_s=1390$ K) der Legierung $Fe_{77}C_{15}B_6Y_2$ nach der Rascherstarrung	66
6.10	XRD-Diagramm der Legierung $Fe_{77}C_{15}B_6Y_2$ nach der Rascherstarrung	67
6.11	DSC-Aufheizkurven der Legierungen $Fe_{77}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{63}Co_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{62}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$ und $Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ nach der Rascherstarrung mittels Meltspinning	69
6.12	Phasendiagramm Fe-Co [Bak92]	70
6.13	Phasendiagramm Fe-Cr [Bak92]	71
6.14	Phasendiagramm Fe-Mo [Bak92]	72
6.15	Röntgendiffraktogramm eines Stabquerschliffs mit 3 mm Durchmesser der Legierung $Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	73
6.16	DSC-Aufheizkurven der Legierungen $Fe_{47}Co_{15}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{56}Co_7Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ und $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ nach der Rascherstarrung mittels Meltspinning	74
6.17	Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $Fe_{63}Co_{14}C_{15}B_6Y_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	78
6.18	Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $Fe_{63}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	79
6.19	Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	80
6.20	Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $Fe_{47}Co_{15}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	82
6.21	Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $Fe_{56}Co_7Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	83
6.22	Strukturelle Veränderungen der Band-/Splatprobe der Legierung $Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	84
6.23	DSC-Aufheizkurven der Legierung $Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ nach der Herstellung als Stab (1-3 mm Durchmesser) und als Band ($T_g=776$ K, $T_{x1}=850$ K, $T_{x2}=909$ K, $T_{x3}=1133$ K, $T_u=1173$ K) bzw. Band/Splat ($T_g=771$ K, $T_{x1}=806$ K, $T_{x2}=847$ K, $T_{x3}=909$ K, $T_{x4}=1131$ K, $T_u=1173$ K).	85
6.24	Strukturelle Veränderungen der Stabproben der Legierung $Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	86
6.25	Radiale Dichtverteilungsfunktionen der Band/Splat- und Stabproben der Legierung $Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	87

6.26	rot: gemessene Streukurve (untergrundkorrigiert) einer Splatprobe der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach einer Wärmebehandlung bei 893 K. blau: berechnete Streukurve von α -Fe, grün: berechnete Überlagerungskurve aus der berechneten Streukurve von α -Fe und amorpher Phase	87
6.27	a) Beugungsbild und b) Streukurve (untergrundkorrigiert) einer Splatprobe der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach einer Wärmebehandlung bei 893 K. Die scharfen Reflexe sind α -Fe zuzuordnen.	88
6.28	Strukturelle Veränderungen der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	89
6.29	Strukturelle Veränderungen der Legierung $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ nach verschiedenen Wärmebehandlungen	90
7.1	Phasendiagramm Zr-C	98
7.2	Phasendiagramm Ti-C	98
7.3	Röntgendiffraktogramme der mit a) Zirkonium und b) Titan modifizierten Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{100-x}(\text{Zr}, \text{Ti})_x$	100
7.4	DSC Kurven der mit Zirkonium modifizierten Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{100-x}\text{Zr}_x$	101
7.5	DSC Kurven der mit Titan modifizierten Legierung $(\text{Fe}_{44,30}\text{Cr}_{5,00}\text{Co}_{5,00}\text{Mo}_{12,80}\text{Mn}_{11,20}\text{C}_{15,80}\text{B}_{5,90})_{100-x}\text{Ti}_x$	101
7.6	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Legierung $\text{Fe}_{43,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}(\text{Mo}_{75}\text{Nb}_{15})_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$. a) Gesamter Querschnitt der Stabprobe mit 3 mm Durchmesser. b) Vergrößerter Ausschnitt aus Teilbild a)	103
7.7	Röntgendiffraktogramm der Legierung $\text{Fe}_{43,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}(\text{Mo}_{75}\text{Nb}_{15})_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$ (Stabprobe mit 3 mm Durchmesser)	104
7.8	Freie Bildungsenthalpien der Phasen Cr_{23}C_6 , ZrC , TiC , NbC , MoC und Fe_3C von 0-1200 °C [www09a]	104
7.9	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Bandstücken der Legierungen $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{100-x}\text{Ag}_x$ mit $X=0,5$ und $1,0$	106
7.10	Röntgendiffraktogramme der Legierungen $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{100-x}\text{Ag}_x$ mit a) $x=1,0$ und b) $x=0,5$	107
7.11	DSC-Kurve der Legierung $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{98}\text{Cu}_2$	108
7.12	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Legierungen $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{100-x}\text{Cu}_x$ mit $X=1$ und 2 , a) Matrixphase mit fein verteilter Zweitphase. b) Matrixphase mit grob verteilter Zweitphase	109

- 7.13 Rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines Stabquerschliffs der Legierung $[(\text{Fe}_{44,3}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Mo}_{12,8}\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9})_{98,5}\text{Y}_{1,5}]_{98}\text{Cu}_2$. a) Übersicht über den gesamten Querschnitt. b) Amorphe Phase mit feinkristalliner Kupferphase 111

Tabellenverzeichnis

1.1	Wichtige Meilensteine in der Geschichte der metallischen Gläser und Entwicklung des kritischen Gießdurchmesser r_c , der Bruchfestigkeit σ_f und plastischen Dehnung $\epsilon_{plast.}$ eisenbasierter amorpher Legierungssysteme . . .	3
3.1	Hersteller und Reinheiten der eingesetzten Elemente	26
3.2	Gießparameter Meltspinverfahren	27
3.3	Gießparameter Kupferkokillengießverfahren	31
4.1	Metallographische Präparationsbedingungen	32
5.1	Eigenschaften der Legierung $(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}$. .	39
5.2	Soll- und Ist-Zusammensetzung der Legierung $(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}$	40
5.3	EDX-Analyse der kristallinen Phase der Legierung $(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}$ im TEM (at.%)	42
5.4	Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperaturen T_{x1} - T_{x6} , Solidustemperatur T_s , Liquidustemperatur T_l , Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT , reduzierte Glasübergangstemperatur T_{rg} und γ -Parameter der Legierung $(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}$ (Heizrate 20 K/min) . . .	45
6.1	Fe-, Co-, Cr- und Mo-Gehalte der untersuchten Legierungen	59
6.2	Strukturdaten von $Fe_{23}(C, B)_6$, Fe_3C , α -Fe und γ -Fe	64
6.3	Modifikationen der Legierung $Fe_{77}C_{15}B_6Y_2$ mit Kobalt, Chrom und Molybdän [at.%]	68
6.4	Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperaturen T_{x1} - T_{x3} , Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT_x , α - γ -Fe Umwandlungstemperatur T_u , Solidustemperaturen T_{s1} - T_{s3} , Liquidustemperatur T_l , reduzierte Glasübergangstemperatur T_{rg} und γ -Parameter der Legierungen (V04) $Fe_{77}C_{15}B_6Y_2$, (V05) $Fe_{63}Co_{14}C_{15}B_6Y_2$, (V06) $Fe_{62}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$ und (V07) $Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ nach der Rascherstarrung mittels Meltspinning (in K)	68

6.5	Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperaturen T_{x1} - T_{x6} , Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT_x , α - γ -Fe Umwandlungstemperatur T_u , Solidustemperaturen T_{s1} - T_{s3} , Liquidustemperatur T_l , reduzierte Glasübergangstemperatur T_{rg} und γ -Parameter der Legierungen $Fe_{77}Co_{15}B_6Y_2$, $Fe_{63}Co_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{62}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{47}Co_{15}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_7Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ und $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ in K	75
6.6	Kristallisationsfolge der Band-/Splatproben der Legierungen $Fe_{63}Co_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{62}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{47}Co_{15}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_7Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ und $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	91
6.7	Struktur, Härte und e/a-Verhältnis der Legierungen $Fe_{63}Co_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{62}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{47}Co_{15}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_7Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ und $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	93
6.8	mechanische Eigenschaften der Legierungen $Fe_{63}Co_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{62}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{63}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{47}Co_{15}Cr_{15}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_7Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Co_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ und $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ unter quasistatischer Druckbeanspruchung .	95
7.1	Atomradien der Elemente und Mischungsenthalpien von Yttrium, Zirkonium und Titan gegenüber Eisen, Chrom, Kobalt, Molybdän, Mangan, Kohlenstoff und Bor [dB88, www09b]	97
7.2	Chemische Analyse der Zr-Modifikationen mit 1-4 at.% Zr	97
7.3	Thermische Kennwerte der mit Zirkonium und Titan modifizierten Legierung $(Fe_{44,30}Cr_{5,00}Co_{5,00}Mo_{12,80}Mn_{11,20}C_{15,80}B_{5,90})_{100-x}(Ti, Zr)_x$	102
7.4	Mischungsenthalpien der Elemente Eisen, Chrom, Kobalt, Molybdän, Mangan und Yttrium mit Silber und Kupfer [kJ/mol][dB88]	105
7.5	Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperaturen T_{x1} - T_{x4} , endotherm. Reaktionen T_{E1} - T_{E2} , Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT_x , Solidustemperatur T_s und Liquidustemperatur T_l der Legierung $[(Fe_{44,3}Cr_5Co_5Mo_{12,8}Mn_{11,2}C_{15,8}B_{5,9})_{98,5}Y_{1,5}]_{98}Cu_2$ in K	110